

Återvinning av lågvärdiga alkoholer i bioraffinaderier

av

Martina Jensen & William Nilsson

Division of Chemical Engineering, Lund University
Department of Process and Life Science Engineering
I samarbete med Preem AB & Votion Biorefineries AB

Juni 2024

Handledare, LTH: Ola Wallberg

Examinator: Christian Hulteberg

Handledare, Preem: Johanna Rindebäck

Biträdande extern handledare, Votion Biorefineries AB: Anders Edling Hultgren

Abstract

Recycling solvents used in the synthesis of biofuels is of great importance to create a sustainable process and economic benefits. This thesis investigates the recycling of ethanol and butanol from bio-oil, which are used as solvents in a biorefinery process. Distillation showed high potential and was further investigated through simulations and laboratory verification. The study utilized the NRTL model for simulation in Aspen Plus. The discussions revolved around process design considerations, energy requirements, and investment costs associated with each distillation column. Laboratory verification could not completely confirm simulation results, but generated results in the same direction, indicating successful separation with deviations attributed to experimental constraints. Further analysis suggested avenues for refinement, including extensive characterization of bio-oil components, exploration of combined separation techniques and scaling up the laboratory equipment for closer emulation of industrial conditions. Overall, the study demonstrates the potential of distillation as a viable method for solvent recovery in biorefineries, while also identifying opportunities for future research and development to further improve the separation and scalability.

Sammanfattning

Att återvinna lösningsmedel som används vid syntes av biodrivmedel är av stor vikt för att skapa en hållbar process och ekonomiska fördelar. I detta examensarbete utreddes återvinning av lösningsmedel i form av etanol och butanol, som används vid tillverkning av bioolja från bark. Den separationsmetod som lämpade sig bäst visade sig vara destillation, vilket valdes att vidare undersökas i simuleringar samt laborativ verifikation. Destillationsprocessen som simulerades i Aspen Plus är baserad på NRTL-modellen. Processdesign, energibehov och investeringskostnad diskuterades för respektive destillationskolonn. Den laborativa verifikationen kunde inte fullt ut bekräfta simuleringens resultat men visade på en liknande separation, begränsad av den laborativa kolonnens egenskaper. I vidare analys föreslås möjligheter till vidareutveckling, vilket innefattar en utförlig karaktärisering av biooljans komponenter, utforskning av kombinationer av separationsmetoder och uppskalning av den laborativa uppställningen för att närmare efterlikna industriella förhållanden. Sammantaget visar studien potentialen hos destillation som separationsmetod för återvinning av lösningsmedel i bioraffinaderier, med möjligheter att vidareutveckla för att förbättra separationen och skalbarheten.

Förord

Detta examensarbete genomfördes 2024 vid Lunds Tekniska Högskola, inom ramen för institutionen för processteknik och tillämpad biovetenskap. Arbetet utfördes i nära samarbete med det svenska petroleum- och biodrivmedelsföretaget Preem AB, med syfte att undersöka möjligheter att återvinna lösningsmedel i en process som utvecklats av Votion Biorefineries AB.

Vi vill rikta vårt djupaste tack till våra handledare på Preem och Votion, Johanna Rindebäck och Anders Edling Hultgren, för deras enastående engagemang och stöd genom hela projektet. Det har varit ett nöje att arbeta med er.

Vidare vill vi även tacka vår handledare, Ola Wallberg, för stöd och vägledning under arbetets gång.

Ett varmt tack riktas även till Medya, Victoria och övriga som bidragit till det laborativa arbetet och därmed till studiens framgång.

Slutligen vill vi tacka alla våra kollegor och klasskamrater som stöttat och bidragit med härlig energi och gott sällskap på alla fikastunder. Utan er hade detta arbete inte varit möjligt.

Innehållsförteckning

Abstract	1
Sammanfattning	2
Förord	3
Innehållsförteckning	4
1. Introduktion	6
1.1. Bakgrund	6
1.2. Problemformulering.....	8
1.3. Syfte	9
1.4. Disposition av rapporten	9
1.5. Avgränsningar	9
2. Material och metod	10
2.1. Simulering	10
2.2. Laborativ verifikation	12
2.2.1 <i>Material</i>	13
2.2.2 <i>Metod</i>	13
2.3 Teknoekonomisk analys	14
3. Resultat	15
3.1. Fysikaliska egenskaper.....	15
3.1.1. <i>Biooljans egenskaper och innehåll</i>	15
3.1.2. <i>Lösningsmedlens egenskaper</i>	17
3.1.3. <i>Jämförelse</i>	18
3.2. Möjliga separationsmetoder.....	18
3.2.1. <i>Destillation</i>	19
3.2.2. <i>Indunstning</i>	24
3.2.3. <i>Vätske-vätske-extraktion</i>	24
3.2.4. <i>Absorption</i>	25
3.2.5. <i>Adsorption</i>	25
3.2.6. <i>Membranseparation</i>	26
3.2.7. <i>Summerande resultat</i>	27
3.3. Simulering	27
3.3.1. <i>Representation av biooljan</i>	28
3.3.2. <i>Processanalys</i>	29

3.3.3. Destillation av etanol - Kolonn 1	31
3.3.4. Destillation butanol - Kolonn 2	42
3.3.5. Extraktiv destillation av etanol - Kolonn 3.....	48
3.3.6. Destillation av etylenglykol - Kolonn 4	62
3.3.7. Sammanställt resultat för simulering.....	70
3.4. Laborativ verifikation	72
3.4.1. HPLC destillat från första separationen (etanol).....	72
3.4.2. HPLC destillat från andra separationen (butanol)	73
3.5. Teknoekonomisk analys	75
4. Diskussion och slutsatser	80
4.1 Diskussion	80
4.1.1 Simulering.....	80
4.1.2 Laborativ verifikation	83
4.1.3 Jämförelse mellan simulering och labb.....	84
4.2 Slutsats.....	85
4.3 Möjligheter till vidareutveckling	86
Referenser	88
Populärvetenskaplig sammanfattning	95

1. Introduktion

Att utnyttja biomassa för tillverkning av förnybara bränslen har under de senare åren blivit allt vanligare (Nghiem, Kim and Yoo, 2022). Det finns en uppsjö av litteratur som beskriver hur olika typer av biomassa kan processas för att tillverka alternativa, icke-fossilbaserade, produkter såsom bioolja (Lee and Shah, 2012; Halder, Goyal and Aneja, 2023; Dessie et al., 2023). Vid förbehandling av biomassa i ett bioraffinaderi krävs ofta någon form av lösningsmedel (Galbe and Wallberg, 2019). Kontinuerlig tillförsel av lösningsmedel blir dyrt, både att köpa in och eventuellt destruera, vilket gör det ekonomiskt fördelaktigt att återvinna dessa i så stor utsträckning som möjligt (Smallwood, 1993). Återvinningen är fördelaktig även ur ett miljöperspektiv. Idag produceras lösningsmedel i huvudsak av fossila, ändliga, resurser och när lösningsmedlet använts går det nästan uteslutande till energiåtervinning, genom förbränning (Kerton and Marriott, 2013). Genom att implementera metoder för återvinning av lösningsmedel kan resurser således utnyttjas till sin fulla potential, vilket bidrar till minskad miljöpåverkan (Smallwood, 1993). I litteratur finns dock få utredningar på hur återvinning av de kemikalier och lösningsmedel som används i processen för biobaserad olja ska gå till. Detta är till stor del på grund av att de flesta studier använt sig av förångning, utan att gå in i detalj om utbyte och renhet för produkten och lösningsmedlet (Kosinkova et al., 2015; Zhang and Zhang, 2014; Dimitriadis and Bezergianni, 2017; Chacón-Parra, Lewis and van Eyk, 2021; Khalekuzzaman, Fayshal and Adnan, 2024; Chen et al., 2018). I en ytterligare rapport påvisas det att mer forskning inom området krävs för noggranna optimeringar av sådana typer av processer (Suryawanshi et al., 2020). I denna rapport undersöks metoder för återvinning av lösningsmedel som används vid produktion av bioolja. Biooljan som undersöks är tänkt att produceras av Votion Biorefineries AB och Preem AB, som en del av den gröna omställningen hos Preem, där flertalet förnybara råvaror undersöks för potential.

1.1. Bakgrund

Under år 2022 användes 604 ExaJoule (604×10^{18} Joule) av energi i världen (Energy Institute, 2023a). I Europa stod fossil energi, så som kol, olja och naturgas, för 77,0 % av den totala energianvändningen år 2022, en minskning från 78,1 % år 2021 (Eurostat, 2024). Sett över världen kom totalt 81,8 % av energiförsörjningen från fossila källor, en minskning från 82,3 % år 2021 (Energy Institute, 2023b). Däremot ökade den totala användningen av fossil energi med 0,8 % från 2021 (Nasralla, 2023). Att den fossila andelen minskar samtidigt som den absoluta mängden fossil energi ökar, beror på en ökad efterfrågan av energi. Med en växande befolkning spås det globala energibehovet fortsätta öka framöver (United Nations). Samtidigt måste mängden utsläpp minska med 43% för att de globala utsläppsmålen som satts i Paris och Dubai, för max 1,5 °C uppvärmning, ska nås (United Nations, 2023). För att nå målen behöver därmed både Europa och resten av världen se till nya sätt att producera energi. Detta leder till att

alternativa energikällor nu undersöks, för att både ersätta fossil energi, och tillgodose det ökande behovet av energi.

En av många lovande förnybara källor som kan användas för tillverkning av biodrivmedel är restprodukter från andra förnybara industrier, så som exempelvis skogsindustrin och matindustrin. Biooljan som undersöks i det här arbetet kommer först och främst att vara tillverkad av bark, en restprodukt från svensk skogsindustri. Bark är en av många möjliga källor till råmaterial som kan användas i denna process, även en kombination av olika material kan vara möjligt att använda framöver (Aldén, 2010).

I ett bioraffinaderi kan man idag framställa en rad olika produkter från biomassa, allt från målarfärg och tandkräm till el och bränsle. Målet är att nyttja biobaserade resurser på ett effektivt sätt och samtidigt utveckla produkter som kan ersätta de som tidigare varit fossilbaserade (RISE Research Institution of Sweden, 2024). Man brukar dela upp processen som sker i ett bioraffinaderi i två steg. I första steget förbehandlas biomassan och separeras till användbara mellanprodukter. I det andra steget omvandlas dessa mellanprodukter med hjälp av kemiska eller biotekniska metoder till färdiga produkter såsom kemikalier, polymerer och bränslen (Wagemann and Tippkötter, 2019).

Framställning av bioolja görs på olika sätt. Den process som studeras i detta arbete liknar hydrotermisk förvätskning (HTL), en teknik som används för att direkt omvandla biomassa till bioolja i närvaro av ett lösningsmedel och i vissa fall katalysatorer. Reaktionerna sker vid högt tryck och höga temperaturer och resulterar i sönderdelning och depolymerisation. Produkten som bildas består av bioolja, vattenfas med lösta kemikalier, fasta rester och gas (Dimitriadis and Bezergianni, 2017). Som lösningsmedel används vanligen någon form av alkohol, för att sänka viskositeten av den annars trögflytande biomassan.

Vid HTL av cellulosabaserad råvara genereras generellt en bioolja med högt värmevärde, lågt vatteninnehåll och en syrehalt lägre än 10 % (Bensaid, Conti and Fino, 2012). Oljan visar sig dock ha hög viskositet, korrosiva egenskaper och relativt låg stabilitet (Dimitriadis and Bezergianni, 2017). Det är viktigt att notera att biooljans fysikaliska egenskaper är svåra att bestämma med noggrannhet, då de skiljer sig mycket baserat på råvara, processinställningar och förbehandling (Machado et al., 2022). Det har däremot påvisats att bioolja producerad via HTL kan få viskositeter upp mot 1000 Pa s (Haarlemmer et al., 2016; Ramirez, Brown and Rainey, 2015). Haarlemmer et al. påvisar dock att viskositeten av bioolja producerad från HTL av bokträ sjunker från 700 Pa s vid 30 °C till 520 mPa s vid 80 °C (Haarlemmer et al., 2016).

Egenskaperna hos den tillverkade oljan beror på råvaran som används. Sandström et. al. fann i en undersökning av skogsrestprodukter och bark, från tall, gran och björk, från Smurfit Kappa i Piteå, att dessa innehåller till största del lignin. Därefter kommer cellulosa och hemicellulosa. Bark innehåller däremot något fler extraktivämnen än andra undersökta råvaror (Sandström et al., 2016). Utifrån att lignin är den största byggstenen i de båda råvarorna kan ligninderivat undersökas, för att se vad biooljan kan innehålla. Biooljans sammansättning är av betydelse för att bestämma flyktighet och löslighet av ingående ämnen. Biooljans sammansättning varierar även en del beroende på val av tillverkningsmetod.

Vid HTL från vedbaserad biomassa, såsom bark, kan dock vissa slutsatser dras. I en rapport som studerar HTL av organiska restprodukter redovisas det att bioolja från skogsbaserade restprodukter innehåller till största del aromatiska föreningar, och därefter alifatiska kolföreningar. De aromatiska kolföreningarna kommer till stor del från ligninet, då lignin är den enda naturliga källan till aromatiska kolföreningar (Yahaya, Ursel and Idris, 2020; Kulikova et al., 2023). Detta innebär att en stor del av komponenterna i biooljan kommer vara aromater erhållna från lignin.

I tillverkningsprocessen som studeras i denna rapport används två olika lösningsmedel för att produkten ska vara hanterbar. Etanol används som lösningsmedel i processen då den har gynnsamma egenskaper. Därefter kommer ett demetalliseringssteg där vatten tillsätts, vilket förutsätter att etanolen separeras från biooljan i förväg, då etanol är lösbar i både vattnet och biooljan. Vidare i processen används även butanol, som behöver avlägsnas inför nästa steg i behandling av biooljan (Edling Hultgren, 2024).

1.2. Problemformulering

Behovet av alternativa energikällor öppnar upp för utveckling av nya processer. Votion Biorefineries AB utvecklar en process där råmaterial i form av olika sorters biomassa, såsom bark, används för tillverkning av biodrivmedel. Biomassan omvandlas i ett första steg till bioolja genom en process som liknar hydrotermisk förvätskning, HTL. I denna process uppstår behov av återvinning av lösningsmedel. I det här arbetet ska olika metoder att återvinna lågvärdiga alkoholströmmar inom bioraffinaderier utvärderas med hjälp av tillgänglig litteratur, processimulering och laborativ verifiering. Mer specifikt skall först undersökas hur etanol kan separeras från bioolja, och därefter hur butanol kan separeras från bioolja. Dessutom ska mängden etanol varieras mellan 25 % och 75 % av det totala flödet till första separationen för att undersöka dess påverkan.

1.3. Syfte

Examensarbetets syfte är att utgöra underlag för design av delsystem inom bioraffinaderiet, så att den mest gynnsamma metoden för återvinning av lösningsmedel kan väljas. Skalan utgår ifrån en produktion av 100 000 ton bioolja per år. Det ska därmed undersökas vad biooljan består av, samt vidare hur olika separationsmetoder fungerar i kombination med bioolja och lösningsmedel, för att slutligen redovisa en rekommenderad separationsmetod.

1.4. Disposition av rapporten

Rapporten kommer först att nämna ingående ämnen i biooljan och potentiella metoder som kan användas för separation av bioolja och lösningsmedel, samt varför de eventuellt fungerar eller inte fungerar. Därefter kommer resultat från tester av metoder i Aspen Plus och på labb att redovisas tillsammans med en teknoekonomisk analys av den valda processen. Slutligen presenteras en diskussion av arbetet samt rekommendationer för vidare arbete, som följs av en slutsats.

1.5. Avgränsningar

Simulering av vissa separationsmetoder i programvaran utförs inte på grund av tekniska begränsningar och tillgängliga resurser. I simuleringen finns även verktyg för bland annat värmeintegration, vilket har lämnats utanför detta arbete. Detta då detta delsteg förväntas vara en del av en större anläggning.

Tillgången att utföra experiment av de metoder som beskrivs i litteraturstudien är begränsad, vilket även påverkar möjligheter att genomföra alla önskade analyser.

Endast investeringskostnader (CAPEX) för den presenterade processen redogörs i denna analys. De faktiska driftkostnaderna (OPEX) lämnas därhän. Nedan i rapporten nämns ordet "driftkostnad" flitigt. I sammanhangen av resultat och diskussion består dessa enbart av kostnader för förlust av lösningsmedel och bioolja samt för tillverkning av ånga. Dessa är ej kompletta driftkostnader.

2. Material och metod

För att rapporten ska resultera i ett underlag för val av en slutgiltig metod för separation av lösningsmedel kommer följande metodik och material att appliceras. Till en början kommer en litteraturstudie att genomföras för att undersöka tidigare studier inom området. Därefter kommer biooljans innehåll att undersökas utifrån litteratur och data från Preem AB och Votion Biorefineries AB. Utifrån biooljans och lösningsmedlens egenskaper kommer möjliga separationsmetoder att undersökas. De metoder som har potential undersöks vidare i Aspen Plus, för bedömning av hur väl de fungerar. Den metod som fungerar bäst i Aspen Plus väljs ut. Det är möjligt att alla utvalda metoder inte är möjliga att simulera i Aspen Plus, i sådana fall bedöms metoden utifrån relevanta källor, som kan påvisa data och resultat som bedöms vara relevanta för detta sammanhang. Utifrån den slutgiltigt valda metoden ska en laborativ verifikation genomföras. Simuleringen utgör därefter underlag för en teknoekonomisk analys. Baserat på det föreslås ett slutgiltigt val av separationsmetod samt hur ämnet bör utforskas vidare. Nedan presenteras metoder och material mer ingående för simulering respektive laborativ verifikation.

2.1. Simulering

Simuleringen baseras, som nämnt ovan, på en produktion av 100 000 ton bioolja per år. Anläggningen antas vara i drift 320 dagar per år, vilket motsvarar ungefär 1,5 månader driftstopp per år. Inflödet av bioolja blir således 13 000 kg/h. Etanol varierar mellan 5 069 kg/h (25 %), 15 648 kg/h (50 %), 51 456 kg/h (75 %), motsvarande helt ren etanol. Butanol blandas sedan in med ett flöde av 29 400 kg/h, motsvarande helt ren butanol, vilket motsvarar en koncentration på 70 % av det totala massflödet in i butanolseparationen. I både butanolen och etanolen förekommer vatten som orenhet i den faktiska inblandningen.

För simuleringen används institutionens datorer kopplade till licenser för Aspen Plus. Versionen som används är Aspen Plus V14.

Vid simulering i Aspen Plus är det viktigt att korrekta data och inputs appliceras. Den separationsmetod som bedöms kunna simuleras i Aspen Plus är destillation. Ifall det väljs att simulera destillation, med bioolja, vatten, etanol och butanol är det viktigt att den valda metoden fungerar väl för en bred skara av egenskaper. Den valda metoden för detta fall var NRTL. NRTL står för Non-Random Two Liquid, och är en aktivitetskoefficientbaserad modell. Det andra alternativet är modeller baserade på Equation Of State, men dessa lämpar sig inte för polära komponenter (Al-Malah, 2016). I simulering antas det heller inte att vatten kommer att befinna sig i en egen fas, fritt från förorening, och därför valdes Free Water: No, tillsammans med free water-modellen STEAM-TS, alternativ 3 (Byluppala, 2010).

För att simulera destillation i Aspen Plus finns främst tre alternativa modeller. Dessa inkluderar DSTWU, DISTL och RADFRAC. Modellerna ökar i svårighetsgrad och komplexitet. Därför valdes det att börja med DSTWU, gå vidare till DISTL med de beräknade resultaten i DSTWU, och sedan fortsätta till RADFRAC därifrån. Väl i RADFRAC varierades bland annat energi i återkokaren och refluxförhållande, för optimering av kolonnen. För jämförelser av olika inputs gjordes känslighetsanalyser. I dessa känslighetsanalyser ingår, i de flesta fallen, driftkostnad, förlust av lösningsmedel, förlust av bioolja samt renhet av produkten. Den driftkostnaden bedöms utifrån tabell 1, där förluster och energibehov summeras baserat på det angivna priset. Priser från källor är givna i dollar och euro, men approximerade till svenska kronor, cirka 10 kr per dollar. För energikostnaden har en effektivitetsgrad på 50 % använts, utöver värdet presenterat i tabellen.

Tabell 1. Kostnader för respektive råvara som används i processen (Mike, 2024; Edling Hultgren, 2024; Molnsätra Gård, 2024; ECHEMI, 2024).

Ämne	Etanol	n-butanol	Bark	Bioolja	Etylen-glykol	Pellets
Kostnad	11 kr/liter	25 kr/kg	1 kr/kg	15 kr/kg	6 kr/kg	0,4 kr/kWh

I fallet då destillation simuleras kommer storlek och körinställningar för dessa kolonner att erhållas. Dessa kan fås ut genom utförandet av känslighetsanalyser på utvalda parametrar. I detta fall de följande fem parametrarna: effekt i återkokaren, antal bottnar, matarbotten, tryck i toppen samt tryck i botten. Parametrarna presenteras i tabell 2 nedan. Parametrarna optimeras utifrån renhetskrav eller förlustkrav som sätts på ett flöde ut ur kolonnen. För varje krav som önskas krävs en variabel som kan förändras, i detta fall refluxförhållande. I vissa fall kan en jämförelse vid en viss förlust av ett specifikt ämne vara intressant, i sådana fall kan ett variabelt refluxförhållande kombineras med att variera en av de fem utvalda parametrarna.

Tabell 2. De fem parametrarna för känslighetsanalysen.

Parameter	Effekt i återkomsten [kW]	Antal bottnar i kolonnen [st]	Matarbotten [-]	Tryck i toppen av kolonnen [Bar(a)]	Tryck i botten av kolonnen [Bar(a)]
-----------	---------------------------	-------------------------------	-----------------	-------------------------------------	-------------------------------------

Att optimera en parameter i taget väljs ut som metod för att ge en rimlig mängd kombinationer att prova, samt att korrelationer enkelt kan kopplas till individuella parametrar.

Simuleringarna bedöms slutligen utifrån den bedömda driftkostnaden, miljöpåverkan, samt investeringskostnaden.

2.2. Laborativ verifikation

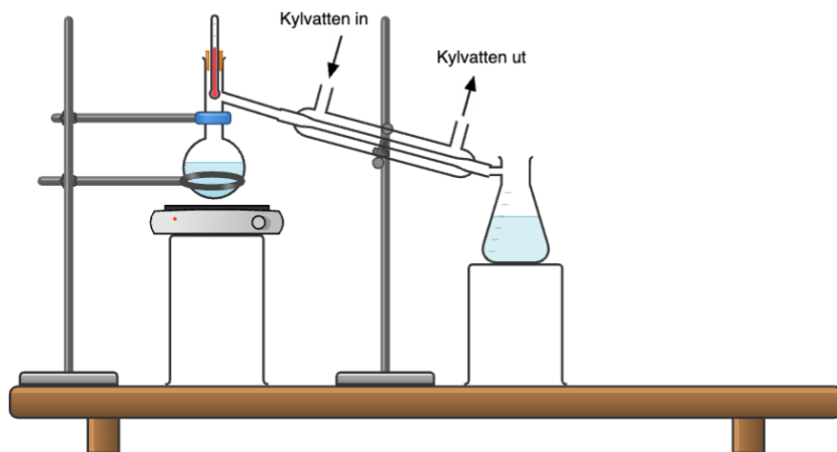
För att stödja teori och simuleringar utfördes en laborativ verifikation. Detta innefattar både framställning av bioolja samt separation av de lösningsmedel som används vid framställningen. Framställning av oljan gjordes i en omrörd 500 ml-reaktor avsedd för höga tryck och temperaturer, se figur 1 nedan. Råvaran som användes är bark som torkats och finfördelats, figur 2. Separationen av etanol respektive butanol från oljan utfördes med hjälp av destillation. Uppsättningen av destillationsanordningen visas i figur 3. Försöket genomfördes i ett antal delsteg som redogörs nedan.



Figur 1. Reaktor som används i tillverkningsprocessen (AmarEquipment, 2024).



Figur 2. Finfördelad bark som råvara för tillverkning av bioolja.



Figur 3. Destillationsanordning för laborativ verifikation. Notera att termometern placerades under vätskans yta i verkligheten.

2.2.1 Material

Biomassa i form av finmald, torkad, bark användes som råvara för tillverkning av bioolja. För att undvika en alltför kraftig kokning vid destillationen användes boiling chips.

2.2.2 Metod

Tillverkningen av bioolja började med att tillsätta bland annat bark och kokvätska till reaktorn. Blandningen hettades upp och hölls upphettad under omrörning. Tryck och temperatur i reaktorn övervakades under hela förloppet. Blandningen fick sedan svalna av innan den fördes över i en stor bägare.

I separationssteget separerades etanol från den tillverkade bioolja via destillation. Blandningen placerades tillsammans med boiling chips i en kolv över en återkokare. En termometer placerades i vätskan för att kontrollera dess temperatur. Till kondensorn kopplades två slangar för kylning, en för inkommande kylvatten och en för utgående kylvatten. Blandningen värmdes tills dess att den började koka varpå etanolen förångades och strömmade genom kondensorn där den kondenserade. Destillatet samlades sedan upp i en glaskolv i andra änden.

Butanol tillsattes sedan till bioolja i överskott och blandningen fördes tillbaka till reaktorn där den värmdes. Oljan blandades sedan med en vattenfas. Blandningen fördes över till en glasbägare för att sedimentera, cirka en timme. Vattenfasen kunde sedan avlägsnas från botten av bägaren med hjälp av en pipett, vilket lämnade kvar en blandning av bioolja och butanol.

Slutligen separerades butanol från oljan med hjälp av samma destillationsanordning som användes för att avskilja etanolen. Detta gjordes i två omgångar på grund av att slutprodukten efter första omgången var allt för flytande för att inte innehålla mer lösningsmedel. Temperaturen noterades under båda omgångarna för hela förloppet.

För att undersöka destillatet från de två separationerna, togs ett antal prov som senare analyserades med High Performance Liquid Chromatography, HPLC. Standarderna som användes för analysen var etanol (10,19 g/L) och butanol (10,05 g/L). Proverna förbereddes genom att spädas med faktor 100 i tre replikat á 5 mL och sedan filtreras genom ett 0,22 µm filter (cellulosaacetat). Därefter fördelades 1 ml av vardera prov i HPLC-vialer. Proven injicerades för analys (20 µL sample volume) vid en flödes hastighet på 0,5 mL/min. Svavelsyra (5 mM) användes som mobilfas och polymer i form av sulfonerad polystyren divinylbensen (8% cross-linkage) som stationärfas.

2.3 Teknoekonomisk analys

Kostnader involverade i projektering delas vanligtvis in i två breda kategorier, kapitalkostnader och driftkostnader. Kapitalkostnader är de kostnader som rör konstruktionen av anläggningen, exempelvis kostnader av diverse enheter. Driftkostnader är de kostnader som rör den faktiska tillverkningen, utvecklingen och distributionen (Haydary, 2018). De kapitalkostnader som beräknas i denna rapport är kostnad för respektive kolonner samt dess tilläggs kostnader. Kostnader är estimerade genom Aspen Plus Economic Analyzer, APEA, en programvara som finns tillgänglig i Aspen Plus V14. Dessa kostnader baseras på första kvartalet 2022, och har sedan skalats till januari 2024 utifrån Chemical Engineering Plant Cost Index, CEPCI. I januari år 2022 låg indexet på 797,6 och i januari 2024 låg det på 795,1 (Maxwell, 2024). Utöver detta används tumregler för tilläggs kostnader, för att ta hänsyn till övriga kostnader som uppkommer, bland annat kostnader för frakt, installation och byggnader (Karlsson, 1997). Faktiska driftkostnader för processen beräknas ej, utan de kostnader som presenteras som driftkostnader är kostnader för förlust av kemikalier/bioolja, samt pris för ånga i återkokaren.

3. Resultat

Här presenteras först resultat av litteraturstudien i form av fysikaliska egenskaper hos biooljan och lösningsmedlen samt ett antal möjliga separationsmetoder. Därefter redogörs resultat från simuleringar, laborativ verifikation och teknoekonomisk analys.

3.1. Fysikaliska egenskaper

För effektiv separation av en blandning krävs först bestämning av de ingående ämnena, samt därefter respektive ämnes fysikaliska egenskaper och interaktioner.

3.1.1. Biooljans egenskaper och innehåll

För att kunna bestämma biooljans sammansättning analyseras en bild enbart given visuellt, ej presenterad i rapporten. Denna bild visar kokpunktsanalyser av bark samt lignin vid upparbetning på samma sätt som för barken i denna rapport. I bilden ser man en procentuell representation av kokpunktsfördelningen, med olika höga toppar fördelade utmed ett temperaturintervall. Om man utnyttjar HTL på enbart lignin, en naturlig komponent i bark, i syfte att utvinna aromatiska och fenoliska molekyler, finns det en uppsjö av molekyler som kan bildas (Yahaya, Ursel and Idris, 2020). Utöver ligninderivat bör även extraktivämnen från barken finnas i slutgiltiga biooljan. Vid en analys av essentiella oljor från bark, från barrträd i Egypten, fann en rapport av Salem et. al. att ungefär en tredjedel bestod av α -pinen och en tredjedel av 3-karen (Salem, Ali and Basalah, 2014). I en rapport från Finland påvisas det att α -pinen och 3-karen är de två största delarna av den essentiella oljan även i *Pinus Sylvestris* (tall) barr och trä (Manninen et al., 2002). En annan rapport skriver att det finns två olika kemotyper av *Pinus Sylvestris* i Europa; en med högt innehåll av β - och α -pinen, och en med 3-karen och α -pinen (Rodrigues et al., 2017). Därmed är det sannolikt att α -pinen och antingen 3-karen eller β -pinen även utgör en stor del av den slutgiltiga biooljan i detta projekt. Vid en jämförelse av kokpunkter för ligninderivat och de tre extraktivämnena, med topparna som presenterades, upptäcktes det att tre av de högre topparna sammanfaller väl med α -pinen, guajakol samt 4-ethylguajakol eller 3-metyl catechol.

Analyserar man även topparna mellan α -pinen och den tredje höga toppen kan β -pinen utläsas som ett av ämnena i den dubbla toppen efter α -pinen. Toppen strax därefter sammanfaller väl med 3-karen. Toppen till höger om 3-karen, med 186 °C i kokpunkt kan vara terpinolene. I samband med detta bör även ligninderivatet fenol, med en kokpunkt på 182 °C, återfinnas.

Tallolja är en produkt som bildas i massabruk, vid kokning av vedbaserad råvara. En vanligt förekommande syra i tallolja är oleinsyra, vilket är en enkelomättad fettsyra med 18 kol (Fernandes and Cabral, 2007). Denna kokar vid 360 °C och kan förväntas representera en topp i biooljan. De nio nämnda föreningarna presenteras i tabell 3. Det finns en stor del fler små toppar, men dessa tas inte med i tabell 3, utan antas ha liknande egenskaper som de ämnen som identifierats.

Vid HTL bildas även en mängd syror och alkoholer (Arun et al., 2020). Små, lättflyktiga syror och alkoholer såsom myrsyra, ättiksyra och metanol finns med stor sannolikhet med i biooljan också. Dessa komponenter bildas i nedbrytningsprocessen av sockermolekyler som finns i barken (Arun et al., 2020).

Biooljan innehåller en stor andel ligninderivat. Vid temperaturer mellan 200 och 275 °C, kan polymerstrukturen börja brytas ned hos lignin, och över 400 °C påbörjas den huvudsakliga nedbrytningsprocessen (Brebun and Vasile, 2010). Med tanke på att biooljan producerats vid förhöjt tryck och temperatur, bör polymerstrukturen redan vara nedbruten och temperaturer under 400 °C bör inte påverka ligninet i biooljan negativt. Däremot har denna nedbrytande processen enbart skett vid en hög andel etanol i blandningen. Beroende på biooljans tillstånd och val av lösningsmedel samt koncentration av lösningsmedel, finns en viss sannolikhet att de nedbrytande processerna kan förändras och påverka biooljan på nytt. Därmed är biooljans temperaturstabilitet inte helt utredd, utan kan komma att påverkas av dess sammanhang.

I denna rapport definieras alla ämnen med en kokpunkt över n-butanol (118 °C) som en del av den önskvärda biooljan. Detta baseras på att de ämnen som kommer ut innan har en hög polaritet som försämrar demetalliseringen, och därmed helst avyttras dessförinnan. Utöver detta är det inte önskvärt att ha alltför mycket syre per kolatom i molekylen, då detta minskar dess potential för vidare upparbetning till användbart drivmedel.

Tabell 3. Kokpunkter (vid 1 bar) och molvikter för ämnen som potentiellt finns i biooljan (Haynes, 2014).

Förening	α -pinen	β -pinen	3-karen	Terpinol-ene	Fenol	Guajakol	4-etyl-guajakol	3-metyl catechol	Oleinsyra
Kokpunkt [°C]	156	166	171	187	182	204	237	248	360
Molvikt [g/mol]	136,23	136,23	136,23	136,23	94,11	124,14	152,19	124,14	282,46

Att hitta exakta ämnen utifrån kokpunkt kan vara svårt, då viss interaktion kan förekomma. Dessutom kan flera ämnen ha närliggande kokpunkter. Utifrån tabell 3 kan det däremot uttydas att de extraktivämnena som potentiellt identifierats är isomerer. De innehåller heller inget syre, vilket ökar sannolikheten för att dessa extraktivämnena interagerar på liknande sätt med etanol, butanol, samt ligninderivat, då de har liknande struktur. De extraktivämnena som har kokpunkt vid β -pinen analyseras därför inte vidare, utan antas ha liknande egenskaper som β -pinen.

De ämnen som identifierats ovan baseras på litteratur från tidigare studier där det kan uttydas vilka ämnen som kan ingå i biooljan. Att det är exakt dessa ämnen, samt att det inte sker några ytterligare nedbrytningar eller sidoreaktioner när de stöter på förhållandena i HTL-reaktionen som föranliggar separationen i denna rapport, finns det i denna rapport inga studier som med säkerhet kan bekräfta. De presenterade ämnena är därmed enbart uppskattade utifrån den presenterade litteraturen och kokpunktsfördelningen.

3.1.2. Lösningsmedlens egenskaper

Som nämndes i tidigare avsnitt innehåller bioolja-lösningen en stor andel etanol, och lite vatten när den når första separationen. Nästa steg använder butanol som lösningsmedel, vilket därefter måste separeras från biooljan för att återvinna butanolen. Utifrån processens tillvägagångssätt krävs det således att både etanol och butanol separeras från biooljan, i två olika omgångar.

I tabell 4 jämförs kokpunkt, viskositet, densitet och molvikt för lösningsmedlen; etanol, n-butanol och vatten. Datan gäller vid atmosfärstryck och 25°C.

Tabell 4. Fysikaliska egenskaper för etanol, n-butanol och vatten vid 25°C och atmosfärstryck (Smallwood, 1993; Blackman and Gahan, 2014).

	Kokpunkt [°C]	Dynamisk viskositet [Pa·s]	Densitet [kg/m ³]	Molekylvikt [g/mol]
Etanol	78	$1,08 \cdot 10^{-3}$	785	46
n-Butanol	118	$3,0 \cdot 10^{-3}$	806	74
Vatten	100	$0,89 \cdot 10^{-3}$	997	18

Vid jämförelse av kokpunkter syns det att de är lika varandra, med etanol lägst, och n-butanol högst. Vidare har både etanol och vatten liknande viskositet. Viskositeten för n-butanol är högst, men den är inte hög. Exempelvis har honung en viskositet mellan 0,4 och 23,4 Pa s (Yanniotis, Skaltsi and Karaburnioti, 2006).

Densiteten för etanol och n-butanol är runt 800 kg/m^3 , vilket är ungefär fyra femtedelar av densiteten för vatten. Samt, alla tre ämnen har molvikter under 75 g/mol , vatten lägst och n-butanol högst.

I systemet som studeras i denna rapport finns ett antal komponenter som bildar azeotroper. Etanol bildar ingen känd azeotrop med n-butanol. Däremot bildar etanol azeotrop med vatten vid $78 \text{ }^\circ\text{C}$ och 96 vikt% etanol (Smallwood, 1993). Butanol formar azeotrop med vatten vid $93 \text{ }^\circ\text{C}$ och 58 vikt% n-butanol (Smallwood, 1993).

3.1.3. Jämförelse

Etanol, butanol och bioolja har vissa liknande egenskaper, men de skiljer sig på flera sätt. Tabell 3 och 4 ovan presenterar några viktiga fysikaliska egenskaper för ämnena. Som nämnt ovan, i del 3.1.1., kan den totala biooljans egenskaper dock variera något beroende på exakt komposition.

Vid en övergripande jämförelse kan man dock konstatera att bioolja som helhet har högre viskositet än lösningsmedlen. Vidare har en majoritet av ämnena, och alla av de nio utvalda komponenterna, högre kokpunkt än lösningsmedlen. Det skiljer nästan $80 \text{ }^\circ\text{C}$ mellan etanol och α -pinen, samt $40 \text{ }^\circ\text{C}$ mellan n-butanol och α -pinen. Vidare går det att urskilja att de nio ämnena är större än lösningsmedlen, med ungefär 50 g/mol mellan n-butanol och guajakol. Fenol har en molekylvikt närmare butanol, men finns enbart i liten mängd i den totala oljan. Det finns därmed skillnader mellan kokpunkter och storlekar på molekylerna.

Med de organiska syrorna i beaktande blir övergången mellan lösningsmedel samt önskad produkt, och önskad produkt vag. Skillnaden definierades ovan, som att ämnen med högre kokpunkt än n-butanol är önskade. Det leder till en liten fysikalisk skillnad mellan övergångsämnen, som blir svår att hantera som brytpunkt i separationen. Det blir därmed svårt att separera föreningar med kokpunkt strax under n-butanol, från de strax över n-butanol, då de i teorin har oändligt liten kokpunktsskillnad.

3.2. Möjliga separationsmetoder

Utifrån de egenskaper som presenterats i avsnitt 3.1. ovan, ska nu ett antal potentiella separationsmetoder utredas. Metoderna som påvisar en möjlighet för separation utreds, ifall det är möjligt, vidare genom simulering i Aspen Plus. De metoder som inte har möjlighet att simuleras i Aspen Plus men som påvisar potential nämns mer djupgående i detta avsnitt.

Separationen ska ske i två steg, som nämnts tidigare. I den första separationen ska etanol separeras från bioolja, och i den andra ska n-butanol separeras från bioolja. Eftersom att biooljan består av flera olika ämnen bör separationen baseras på att skilja lösningsmedlen från det ämne i biooljan med egenskaper som är närmast detta. Exempelvis det ämne som har kokpunkt närmast lösningsmedlen, eller det som har mest liknande polaritet.

Den första separationen, av etanol samt lågvärda kolföreningar med kokpunkter under n-butanol, från biooljan med kokpunkt över n-butanol, kräver en snäv separation. Detta kommer leda till viss förlust samt viss orenhet. Det är dock låg koncentration av ämnen vid denna kokpunkt, och därför borde inte detta bli ett större problem.

3.2.1. Destillation

Destillation separerar en homogen vätskeström genom skillnader i relativa flyktigheter. Den relativa flyktigheten beror inte enbart på kokpunkt, utan också på interaktioner mellan ingående ämnen. Skillnader i kokpunkt är däremot en bra utgångspunkt då destillation ska prövas som metod (Robin, 2016).

I detta fallet ska två separationer göras. Jämför man kokpunkten för etanol och n-butanol mot biooljan skiljer det 80 respektive 40°C till α -pinen, det första ämnet med hög topp i biooljan. Däremot minskar skillnaden när man jämför de organiska syrorna. Detta innebär att separationen för flera av dessa kommer att avgöras av energiförbrukningen och investeringskostnaden. Detta utgör en möjlig grund för separation genom destillation (Robin, 2016).

I det system som studeras finns stor risk att anträffa azeotroper. Azeotroper är blandningar som antar samma sammansättning i både vätske- och ångfas, vilket vid destillation innebär att vidare separation vid de rådande förhållandena är omöjligt. För att överkomma den azeotropa sammansättningen behöver man ändra vätskans och ångans jämviktsbeteende. Det finns principiellt tre tillvägagångssätt för att uppnå detta (Robin, 2016).

- 1) Ändra tryck. Om blandningens komposition är tryckkänslig och destillationen tillåter tryckförändring utan att någon av de ingående ämnena sönderfaller kan destillationskolonnen trycksättas. Detta medför att den azeotropa sammansättningen förändras och därmed tillåts den att korsas.
- 2) Addera en azeotropbrytare till destillationen. Separationen möjliggörs genom att denna tredje komponent interagerar starkare med en av de azeotrop-bildande komponenterna än den gör med den andra. På så vis kan den relativa flyktigheten mellan komponenterna förändras.

- 3) Använda ett membran, så kallad pervaporering. Genom att placera ett membran mellan gas- och vätskefas så kan jämviktsläget mellan dessa två faser ändras och möjliggöra separation.

3.1.2.1. Destillation av etanol

Separationen i den första kolonnen kommer främst separera etanol från bioolja. Azeotropen mellan etanol och vatten som bildas är lågkokande och ökar därmed skillnaden i kokpunkt mellan dessa två och biooljan. Detta förenklar den teoretiska separationen. Biooljan har däremot hög viskositet vid rumstemperatur, och av detta kan kolonnens effektivitet bli lägre än önskat, då bottnarnas effektivitet minskar med ökad viskositet (Manivannan et al., 2020). Som nämnt ovan ska även vissa lågkokande ämnen separeras. Dessa kommer troligen inte att dela upp sig perfekt, men blanda sig i både destillat och bottenprodukt. Detta kommer öka orenheten och förlusten något, men enbart i låg grad på grund av låga koncentrationer.

Det finns huvudsakligen två metoder för att utföra denna destillationen ifall viskositeten i botten är för hög. Antingen tillsätts butanol till biooljan, redan i första steget innan etanolen avlägsnas, för att minska blandningens viskositet. Alternativt kan destillationen ske vid förhöjt tryck, och därmed förhöjd temperatur, för att sänka viskositeten (Poling, 2004).

I det fall man väljer att öka kolonnens tryck är det avgörande vilken temperatur som krävs för att sänka viskositeten tillräckligt mycket. Som nämnt ovan finns det en risk, som inte är helt utredd, att en för hög temperatur fortsatt kan bryta ned biooljan. Även kostnaden för att höja trycket är en viktig faktor.

Ett annat alternativ för att minska viskositeten vid separationen av etanol är att tillsätta n-butanol redan i eller innan destillationen av etanol. I detta fall kommer separationen av etanol främst att påverkas av de organiska syrorna och n-butanol, som har en kokpunkt enbart 40 °C över etanol.

Vid destillation tillsammans med n-butanol kan istället trycket sänkas, till vakuumdestillation, då viskositeten inte längre riskerar att bli för hög (Shao, Liu and Li, 2023). Detta kan förfina separationen av ingående ämnen i kolonnen, vilket kan vara gynnsamt ifall separationen av etanol och n-butanol tillåter det.

Oavsett ovanstående alternativ, kommer etanolen enbart att uppnå den azeotropa sammansättningen. För att kunna återvinna etanol tillbaka till processen måste denna sammansättning överskridas, och ett behov av ytterligare separation uppstår.

Dehydrering av etanol

Då etanol ska recirkuleras i processen, efter första destillationskolonnen, uppstår behov av att kontinuerligt driva av vatten, eftersom det annars leder till att vatten ackumuleras i systemet. Mängden etanol i destillatet från första kolonnen kan vara högst mellan 90 och 96 vikt%, då etanol och vatten, som nämnts tidigare, bildar azeotrop vid 78 °C och 96 vikt% etanol. För att undvika uppbyggnad av vatten måste koncentrationen etanol som återcirkuleras vara minst lika hög som i den ingående etanolen. Utöver destillation, som begränsas av azeotrophen, finns det flera separationsmetoder för att uppnå en hög renhet av etanol, bland annat pervaporation, extraktiv destillation och adsorption (Tgarguifa and Abderafi, 2016).

En första metod, ordinär destillation av etanol och vatten, kan gå förbi azeotrophen ifall trycket förändras, till ett undertryck genom kolonnen. Att köra en sådan kolonn är däremot inte ekonomiskt gynnsamt (Huang et al., 2008).

Pervaporation skulle fungera på så sätt att destillatet från första kolonnen pumpas till ett membran som separerar molekyler baserat på polaritet eller storlek. Väl där kommer antingen etanol eller vatten att diffundera genom membranet, för att sedan förångas på andra sidan. Det är den efterföljande förångningen som ger den drivande kraften över membranet, då den bildade gasen kontinuerligt förs därifrån. Ifall etanol drivs genom membranet måste en stor del av lösningen förflyttas och förångas genom membranet. Ifall istället vatten separeras från etanolen krävs ett mindre totalt flöde genom membranet, då ungefär 95 vikt% av lösningen kommer vara etanol. I båda fall krävs däremot ett membran med hög selektivitet, för att minimera förlusten av etanol till den rena vattenströmmen. Det finns membran som har hög selektivitet för vatten vid låga koncentrationer, samt ett högt flux av vatten (Vane et al., 2022). Däremot sjunker fluxet kraftigt vid höga koncentrationer av etanol, vilket kan leda till att metoden blir obruklig (Takegami, Yamada and Tsujii, 1992; Hasegawa et al., 2010; Charik et al., 2022; Vane, 2020; Vane, 2019; Cho et al., 2010).

Zeolitmembran används idag i viss utsträckning i stor skala, vid upprening av etanol från vatten (Huang et al., 2008). Fluxet över membranen beror mycket på koncentrationen av vatten i etanolen, men selektiviteten är hög, vilket leder till låg förlust av etanol. En ytterligare fördel är att komponenterna från biooljan som följer med etanolen och vattnet upp i destillatet, i stor utsträckning bör hamna i retentatet tillsammans med etanolen. Däremot finns det viss risk att membranet är känsligt mot syror, ifall det valda membranet har låg kiselhalt. Zeolitmembran har även påvisats vara värmekänsliga vid temperaturer över 150 °C, därför används de oftast vid temperaturer mellan 50 och 100 °C (Vane, 2020; Vane, 2019; Hamzah and Nasir). Att köra vid höga temperaturer ökar fluxet, men minskar selektiviteten hos membranet (Vane, 2005).

Ett membran som kan användas vid pervaporering är NaA-zeolitmembran. Dessa har hög selektivitet, och ett relativt högt flux. Vid ett pilotförsök med NaA-membran på rostfritt stål, som pågick under en månad, erhöles hög hållfasthet/hållbarhet av membranet. Vidare påvisades hyfsad stabilitet och påbörjan av steady-state vid uppbyggnad av nya membran på samma stålram, efter förslitning. Vid 10 vikt% vatten i etanol erhöles en separationsfaktor på ungefär 10 000, samt ett flux på ungefär 8 kg/(m² h) (Gui et al., 2019). När vattenhalten sjunker, sjunker även fluxet, till ungefär hälften vid 5 vikt% vatten, jämfört med 10 vikt% vatten (Okamoto, Kita and Horii, 2001; Kondo et al., 1997). I en rapport av Vane påvisas det att en selektivitet över 2 000 räcker för att få en förlust mindre än 1 %, vid 10 vikt% vatten i etanol (Vane, 2020). NaA-membran har däremot en relativt hög känslighet mot pH och organiska syror, och bör användas i pH-intervall mellan 6 och 8 (Vane, 2019).

Det finns flera nya membran som har potential att fungera för denna separation. CHA-membran har inte samma påvisade känslighet för pH som NaA-membran, men har ännu inte samma kommersiella användning som NaA-membran (Vane, 2019). Detta innebär mindre säkerhet kring den data som finns tillgänglig och kan således resultera i osäkra kostnader vid användning i stor skala.

Extraktiv destillation innebär att man introducerar en tredje komponent, en azeotropbrytare, som ändrar den relativa flyktigheten hos blandningens ingående ämne, och på så sätt möjliggör vidare separation förbi den azeotropa sammansättningen (Nakamura, Alcántara-Ávila and Cabrera-Ruiz, 2022). Extraktiv destillation är en av de vanligaste metoderna för att dehydrera etanol. Valet av azeotropbrytare är av stor vikt eftersom det avgör separationsgrad, energiåtgång, samt tillgänglighet och kostnad (Jaime et al., 2023). Introduktion av en tredje komponent, ofta i form av ett salt eller ett lösningsmedel, kräver därefter ytterligare separation (Tgarguifa and Abderafi, 2016). Extraktiv destillation av etanol/vatten-system utförs vanligen med etylenglykol, som därefter återvinns i ytterligare en destillationskolonn (Huang et al., 2008). Genom att istället använda salt som azeotropbrytare, skulle enbart en indunstare krävas för att återvinna saltet från vattenfasen, vilket besparar energi. Ett salt som påvisar goda resultat vid dehydrering av etanol är CaCl₂ (Huang et al., 2008). Nackdelen med extraktiv destillation är att en del av biooljan med stor sannolikhet kommer att hamna i vattenfasen, med högre kokpunkt. Detta gör att den går förlorad, om inte vattenfasen samt biooljan kan blandas med biooljan igen i demetalliseringen.

Adsorption utnyttjar vattenmolekylernas tendens att selektivt adsorbera till en yta, exempelvis i form av så kallade molecular sieve zeolites (Robin, 2016). Zeoliter har öppna strukturer, likt porer, som tillräckligt små molekyler kan diffundera in i, och lämna större molekyler kvar i bulk (Tgarguifa and Abderafi, 2016).

I fallet med vatten och etanol kan således vattenmolekyler, som är mindre än etanolmolekyler, tränga in i zeoliternas porer, och på så sätt koncentreras etanolen i bulken. Med hjälp av denna metod kan man uppnå koncentrationer förbi den azeotropa sammansättningen (Mekala et al., 2022). En teknik som i stor utsträckning används vid dehydrering av etanol industriellt är Pressure Swing Adsorption, PSA (Gomar Madriz et al., 2016). För att kunna köra processen kontinuerligt, utnyttjar man oftast två bäddar som alterneras mellan två lägen, en där själva adsorptionen av vatten sker, och en där adsorbenten regenereras, det vill säga avlägsnas från vatten (Gomar Madriz et al., 2016). Genom att sänka det totala trycket över bädden sjunker partialtrycket av vatten, som då förångas och lämnar porstrukturen. Omvänt, sker själva adsorptionen av vatten genom att trycksätta bädden, så att partialtrycket ökar och vattenmolekylerna således diffunderar in i zeoliternas porstruktur (Gomar Madriz et al., 2016). En annan metod som kan användas är Temperature Swing Adsorption (TSA), som istället utnyttjar fluktuation i temperatur. Till skillnad från TSA, utnyttjar däremot PSA mindre mängd energi och är mer tidseffektiv, vilket gör den till ett billigare alternativ och förklarar varför denna metod används i storskaliga separationer (Gomar Madriz et al., 2016). Cyklerna för PSA är korta, ofta sekunder eller minuter, vilket ställer höga krav på processdesign och utveckling av exempelvis adsorbentens mekaniska egenskaper (Gomar Madriz et al., 2016). Specifikt för dehydrering av etanol används i industrin antingen två eller fler bäddar (Jeong et al., 2012). Den totala energikonsumtionen för en etanol PSA-process är cirka 108 kJ/kg. (Gomar Madriz et al., 2016) Denna metod uppnår hög renhet, oftast över 99 %, däremot uppnås enbart en recovery mellan cirka 80-85 % (Jeong et al., 2012; Pruksathorn and Vitidsant, 2009; Gomar Madriz et al., 2016). PSA-försök som gjorts visar att ett ökat utbyte av etanol bör vara möjlig vid lägre renhetskrav (Botshekan et al., 2022). För den ström av etanol som ska recirkuleras i detta fall behöver man inte uppnå 99 vikt% ren etanol, vilket således möjliggör högre utbyte. Ifall destillatet från etanolseparationen går att transportera till adsorbenten i ångfas kan en del energi sparas in, då detta innebär att man slipper förånga och möjligtvis trycksätta i allt för stor utsträckning innan dehydrering äger rum.

3.1.2.2. Destillation av butanol

Separationen av butanol från biooljan, med hjälp av kokpunktsskillnader, handlar främst om en separation av α -pinen och n-butanol, med en kokpunktsskillnad på 40 °C vid atmosfärstryck, tillsammans med diverse organiska syror med kokpunkter mellan α -pinen och n-butanol. I denna destillationen uppkommer samma risk för hög viskositet som i separation av etanol. För att lösa detta kan separation vid förhöjt tryck användas, förutsatt att kokpunkterna av n-butanol och α -pinen inte närmar sig varandra för mycket vid högre tryck.

Denna separation ska ej innehålla vatten, då det förväntas föras bort i demetalliseringssteget. Därmed bör butanol/vatten-azeotropen inte påverka separationen.

3.2.2. Indunstning

Indunstning är en separationsmetod som utnyttjar stor skillnad i relativ flyktighet mellan två eller flera ämnen. Oftast används den då man vill separera ett eller flera flyktiga ämnen från ett fast ämne (Robin, 2016). Man kan likna varje steg i en indunstningsprocess med en botten i ett destillationstorn, men där ett ämne har betydligt lägre flyktighet än de andra. Vid en sådan jämförelse kan det noteras att destillation passar bättre för en separation av ämnen med mer liknande kokpunkt, och indunstning passar bättre för solida ämnen och lättare separationer.

I fall destillation inte fungerar som metod på grund av exempelvis för hög viskositet kan indunstning prövas som metod. I och med att indunstning generellt används för att koncentrera fasta ämnen i en vätska kan den användas till dess att det fasta ämnet inte går att koncentrera vidare och bildar kristaller, eller att viskositeten leder till för låg värmeöverföring (Minton, 1986).

3.2.3. Vätske-vätske-extraktion

Vätske-vätske-extraktion är en separationsmetod som separerar homogena blandningar genom att addera en extraherande vätska. Den introducerade vätskan gör att de ingående komponenterna distribueras olika i de två vätskefaserna (Robin, 2016). Denna metod är potentiellt möjlig om man finner ett lösningsmedel som löser etanol selektivt för första separationen och ett som löser butanol selektivt för andra separationen. För de två separationerna ska etanol och n-butanol därmed distribueras i sina två respektive lösningsmedel, medan biooljan i båda fall ska distribueras i den andra vätskefasen. Denna separationsmetod ställer höga krav på både lösningsmedlet och de komponenter som ska separeras. Eftersom att biooljan i sig består av en mängd olika komponenter kommer det vara svårt att hitta ett lösningsmedel som resulterar i en selektiv distribution och genererar en effektiv separation. I litteratur finns mycket som visar att både etanol och butanol, med hjälp av vätske-vätske-extraktion kan separeras från vattenhaltiga lösningar med en mängd olika lösningsmedel, men vad gäller separation från oljehaltiga lösningar saknas underlag (Neves et al., 2011; Offeman et al., 2005; Egan, Lee and McWhirter, 1988; Khedkar et al., 2020; Groot et al., 1990; Ha, Mai and Koo, 2010; Huang et al., 2008). Utöver detta innebär denna metod även ytterligare separation av de introducerade lösningsmedlen, från bioolja, etanol eller butanol.

Ursaltning är en typ av vätske-vätske-extraktion som används för att minska specifika molekylers löslighet i en vätska genom att utnyttja hög jonstyrka. Tekniken har tillämpats i ett flertal studier för återvinning av

lösningsmedel, såsom etanol och butanol, från vattenhaltiga lösningar (Xu et al., 2024). Denna metod lämpar sig bra för att separera organiska lösningar från vattenhaltiga lösningar, vilket i detta fall inte gynnar en separation av vare sig etanol eller butanol från bioolja, eftersom alla dessa tre tenderar att distribueras i varierande grad i den organiska fasen. Speciellt i detta fallet då oljefasen löser sig i etanolen och butanolen, samt att även biooljan innehåller hydroxylgrupper i varierande omfattning.

Generellt kan man dock konstatera att lösligheten ökar med ökande temperaturer, och omvänt minskar med minskande temperaturer (Hansen, 2012). Denna korrelation innebär att ämnen är mindre benägna att distribueras i varandra vid en lägre temperatur vilket bör förenkla separationen. Huruvida denna separation är gynnsam i detta fall är också starkt beroende av det lösningsmedel som används och hur det interagerar med blandningen.

3.2.4. Absorption

Absorption är en separationsmetod som baseras på att en gas kommer i kontakt med en vätska, ett lösningsmedel, som löser eller reagerar med en eller flera av komponenterna i gasen. Absorptionprocesser kan delas in i två breda klasser, fysisk- och kemisk absorption. Fysisk absorption innebär att vätskan inte reagerar med det absorberade ämnet. Denna typ av absorption används ofta för att avlägsna VOC, H₂S eller CO₂. Kemisk absorption innebär att vätskan och det absorberade ämnet reagerar med varandra, vilket kan öka absorptionshastigheten. Exempelvis används denna typ av absorption för att avlägsna H₂S och CO₂ med aminer och alkanolaminer som lösningsmedel (Robin, 2016). Med tanke på dessa applikationsområden lämpar sig denna separationsmetod högst troligt inte för att separera vare sig etanol eller butanol från bioolja.

3.2.5. Adsorption

Adsorption är en separationsmetod som utnyttjar molekylers tendens att adsorbera, fästa, på ytan av en adsorbent, ett fast material. Detta kan ske antingen genom fysiska eller kemiska bindningar mellan adsorbent och adsorbat. Denna metod är vanlig vid separation av gaser, men kan också nyttjas för att avlägsna små mängder organiska komponenter från vätskeströmmar. Vanliga adsorbenter som används vid fysisk adsorption är exempelvis aktivt kol, kiselgel, aktiverad aluminiumoxid och zeoliter (Robin, 2016). Denna metod lämpar sig således troligtvis inte för att separera de mängder som avses i processen. Vidare konstateras att adsorption är en metod som separerar baserat på molekylers egenskaper, och i en blandning av bioolja, lätt alkohol och vatten kan en egenskap som enbart återfinns hos bioolja vara svår att isolera, då biooljan består av en stor mängd olika molekyler.

3.2.6. Membranseparation

En sista metod som undersöks är membranseparation. Membran kan separera antingen baserat på storlek, eller på specifika egenskaper hos blandningens ingående ämnen (Robin, 2016). Fluxet över membranet beror på resistansen över membranet, viskositeten hos vätskan, och tryckskillnaden över membranet (Alveteg, 2019).

I detta fall finns det en risk att viskositeten hos biooljan leder till att trycket över membranet behöver vara högt, för att få ett tillräckligt flux. Vidare, eftersom blandningens viskositet ökar ju mindre lösningsmedel som finns kvar i biooljan uppstår problem med flux och fouling. Genom att utföra separationen vid högre temperatur, sjunker viskositeten, vilket kan lindra detta.

Det kan vara möjligt att separera biooljan från lösningsmedel baserat på molekylstorlek. Detta då det skiljer över 90 g/mol mellan etanol och α -pinen, samt 60 g/mol mellan butanol och α -pinen. De organiska syror som löser sig mellan dessa kommer att fördelas i båda strömmar i en sådan separation. I fallet då etanol separeras från bioolja, skulle vissa mindre syror gå med etanolen, samt en del större syror följa med biooljan. Detta är önskvärt utifrån att större organiska syror generellt har högre kokpunkt. I fallet med butanol är det snarare att alla molekyler som inte är butanol ska hamna i biooljan, och således blir det en snäv brytpunkt.

Att separera utifrån polaritet är en annan möjlighet. En sådan separation kan se liknande ut som den i dehydreringen av etanol. I detta fall skulle dock etanolen vara det polära ämnet, och biooljan opolär. I fallet med pervaporering för separation av etanol och vatten uppstod problem med pH. I detta fallet är pH ännu lägre, vilket med stor sannolikhet skulle skada zeolitmembranen. Dessutom är det en stor mängd etanol som ska föras igenom membranet, vilket kräver högt flux eller stor area. Den höga viskositeten kommer dessutom sänka fluxet, för en given tryckskillnad.

I en rapport som studerar en ny metod för separation av viskösa fluider nämns det att viskösa organiska fluider är svåra att hantera i membranseparation då viskositeten har en invers effekt på fluxet, samt att de har en stor tendens att täppa igen membranet. I rapporten diskuteras en ny metod för att motverka detta, men testerna utfördes enbart på råolja med viskositet upp till 132,9 mPa s (Chen et al., 2020). Detta är en bit under den förväntade viskositeten i denna studie.

Membranseparation har en möjlighet att fungera ifall det går att sänka viskositeten kraftigt med en

temperaturhöjning. Annars finns det förmodligen stor risk att trycket över membranet behöver vara högt, och att biooljan sätter igen porer i membranet.

3.2.7. Sammanfattning separationsmetoder

Utifrån resonemangen i ovanstående delar 3.2.1. till 3.2.6. anses destillation som den metod med högst potential för separation av båda lösningsmedel och bioolja. Membranseparation har potential ifall viskositeten är låg och det går att isolera specifika skillnader mellan biooljan och ett eller båda lösningsmedel. Däremot har dessa två egenskaper visat sig svåra att erhålla. Vätske-vätske-extraktion kan fungera ifall man hittar ett sådant lösningsmedel som mycket selektivt distribuerar etanol tillsammans med lågkokande kolföreningar, alternativt butanol, i en fas och biooljan i den andra. Att finna ett sådant lösningsmedel är dock svårt eftersom det i biooljan finns många ämnen med liknande egenskaper. Utifrån detta simuleras enbart destillation vidare i Aspen Plus.

Vid upprensning av etanol med extraktiv destillation finns det framförallt två metoder. Flytande azeotropbrytare i form av etylenglykol är ett vanligt val. Däremot bedöms även kalciumklorid ha potential att fungera som azeotropbrytare, men den är svår att simulera i Aspen, och ökar risken för korrosion samt igentäppning i kolonnen. Med tanke på framförallt riskerna för korrosion och igentäppning för kalciumklorid

De två ytterligare metoderna som diskuterades ovan är pervaporation och adsorption, främst i form av PSA. Pervaporation har potential att med relativt låg energiförbrukning erhålla ren etanol, med låga förluster. Nackdelen med dessa är att flera membran är känsliga för lågt pH samt risken för att membranarean blir stor för att släppa igenom allt vatten även vid höga koncentrationer av etanol. Framförallt går metoden inte att simulera i Aspen vilket gör att osäkerheterna inte går att bortse från.

PSA har potential att ge god renhet för återcirkuleringen av etanol, däremot framstår risken för stor förlust av etanol som hög, vilket i kombination med bristande möjlighet att simulera gör att metoden inte kan väljas ut i god tro. För att rena upp etanolen vidare väljs därför extraktiv destillation med etylenglykol som azeotropbrytare ut.

3.3. Simulering

Härnäst presenteras resultaten från simuleringen av en destillationsprocess.

3.3.1. Representation av bioolja

För att få en representativ beskrivning av bioolja i simuleringen, valdes ett urval av de ämnen som presenteras i avsnitt 3.1.1. samt ytterligare några syror (Edling Hultgren, 2024). Detta är nödvändigt eftersom att det i programvaran inte finns någon färdig modellbeskrivning av komponenten. Urvalet gjordes med hänsyn till de största topparna i bilden presenterad visuellt till oss, samt med hänsyn till den kokpunktsspridning som finns hos de ingående ämnena. X-axeln, det vill säga temperaturintervallet i figuren, delades in i mindre intervall om 10 % och i kombination med topparnas area gjordes en approximation för att få en representativ masshalt av vardera komponent. En lista över de ämnen och den masshalt som valdes presenteras i tabell 5 nedan. I simuleringen har relativt höga koncentrationer av organiska syror använts, för att inte underskatta dess påverkan i verkligheten. Då dessa inte ska vara en del av bioolja baseras separationen i första kolonnen på ättiksyra, istället för etanol. Separationen baseras därmed på att separera ättiksyra från bioolja, med en kokpunkt över n-butanol. Däremot är majoriteten av separationen att avlägsna etanol från bioolja, då det är den fraktion som det finns mest av, bortsett från bioolja. Därmed benämns separationen som en separation av etanol.

Tabell 5. Ämnen och deras respektive kokpunkt samt masshalt som valts för representation av bioolja i simuleringen (Aspen Plus V14, 2024).

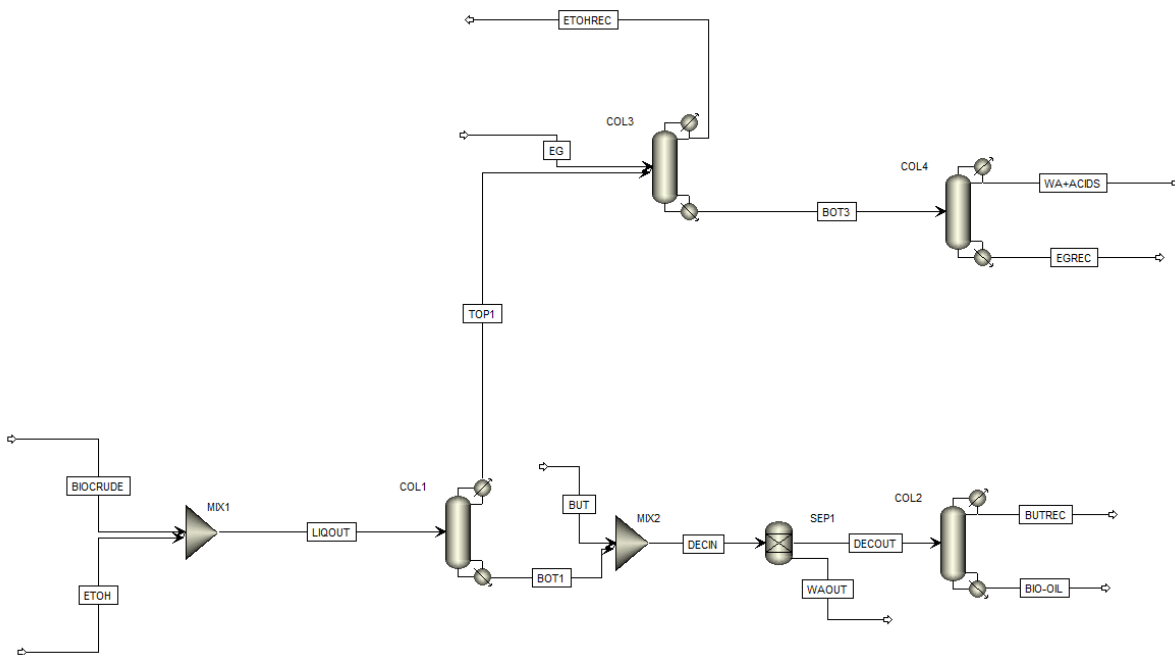
Ämne	Kokpunkt [°C]	Masshalt [g/g]
α -pinen	156	0,04
β -pinen	166	0,03
3-karen	171	0,025
terpinolen	187	0,025
fenol	182	0,025
guajakol	204	0,04
4-etyl guajakol	237	0,03
3-metyl catechol	248	0,03
vatten	100	0,1
ättiksyra	118	0,015
myrsyra	101	0,015

propionsyra	141	0,015
isovaleriansyra	176	0,01
bärnstenssyra	235	0,015
abietinsyra	250	0,04
oleinsyra	360	0,3
metanol	65	0,015
bensoesyra	250	0,04
maleinsyra	256	0,04
vinsyra	387	0,05
linolsyra	230	0,1

3.3.2. Processanalys

För separation av etanol och butanol har destillation funnits som den mest passande metoden. Tittar man vidare på upprepningen av etanol är destillation en av två möjligheter, och den som valdes ut för vidare undersökning i simulering. I figur 4 nedan visas den simulerade processen, med extraktiv destillation. Ingående strömmar längst till vänster, (ETOH och BIOCRUDE) kommer i verkligheten från förvätskningen som en och samma ström, men delades i simuleringen upp i två för att på ett enklare sätt kunna variera flödet av etanol in i processen. Dessa två strömmar kombineras till en ström (LIQOUT) i en mixer (MIX1), för att sedan ledas in i första destillationskolonnen (COL1), där majoriteten av etanolet separeras från biooljan. Bottenprodukten (BOT1), som hålls vid en tillräckligt hög temperatur för att hålla sig flytande, blandas med butanol (BUT) i en mixer (MIX2). Ut från mixern kommer den ström (DECIN) som sedan leds in i en separator (SEP1). Separatoren representerar en dekantör som är till för att avlägsna vatten, och i verkligheten även metaller (WAOUT). Här avlägsnas 95 % av det vatten som tillförs med butanolen. Efter dekantorn leds produktströmmen (DECOUT) vidare till ett andra destillationstorn (COL2) där butanol separeras från biooljan. Topprodukten (BUTREC) består till största del av butanol och återvinns tillbaka till processen som lösningsmedel. Bottenprodukten (BIO-OIL), biooljan, förs i verkligheten vidare och uppgraderas till bland annat biodrivmedel. För att möjliggöra återvinning av etanolen behöver toppströmmen från första kolonnen (COL1) renas. De två alternativen som utnyttjas i simuleringen är extraktiv destillation, som visas i bilden, samt vanlig destillation utan azeotropbrytare. Topströmmen från

första kolonnen (TOP1) förs vidare in i det tredje destillationstornet (COL3). Ovanför denna ström matas även azeotropbrytare i form av etylenglykol in (EG). Ut ur kolonnen kommer sedan etanol i toppen (ETOHREC), som kan recirkuleras tillbaka som lösningsmedel samt förorenad etylenglykol i botten (BOT3). Den förorenade etylenglykolen renas från vatten och organiska syror i en fjärde destillationskolonn (COL4). Den rena etylenglykolen från botten av kolonnen (EGREC) kan sedan återvinnas som azeotropbrytare. Topprodukten (WA+ACIDS), som blir en restström, består till största del av vatten och organiska syror. Det andra alternativet, vanlig destillation, innebär att topprodukten från kolonn 1 förs till en tredje destillationskolonn där etanol separeras från orenheter utan azeotropbrytare, och således krävs för det här alternativet totalt tre kolonner i processen, istället för fyra. Denna separation kräver dock en mycket större kolonn.



Figur 4. Schematisk bild av processen som designades i Aspen Plus.

Vid simulering av destillation ändras de fem parametrarna som presenteras i tabell 2 en i taget. Reflux ration varierar sedan för att uppnå de satta kraven i varje kolonn, se tabell 6. I vissa fall varierar även en av parametrarna, i de fall då två krav sätts på kolonnen. Detta presenteras då det sker. Nedan presenteras kolonnerna en i taget, med de känslighetsanalyser och resultat som kom därav. Trycket varierar enbart för fallet med 75 % etanol, i alla kolonner, och detta antas sedan ha samma optimum i alla fall av etanol. Utöver detta varierar antalet känslighetsanalyser från kolonn till kolonn och fall till fall. Detta beror på att vissa känslighetsanalyser visar sig vara något mer beroende på att de andra parametrarna är satta hyfsat önskvärt. I sådana fall, och andra liknande, kan fler känslighetsanalyser utföras.

För att jämföra olika körningar sattes mål som skulle uppnås vid varje individuell körning, för en representativ jämförelse. Parametrar och de satta målvärdena för respektive kolonn presenteras i tabell 6 nedan. Kolonn och körinställningar som varierar för att uppnå målen för önskvärda parametrar är; energi i återkokaren, matarbotten, bottnar i kolonnen, samt tryck i toppen och botten av kolonnen. Trycken presenteras som absoluta tryck.

Tabell 6. Valda parametrar och målvärde för jämförelse av olika fall i respektive kolonn.

	Kolonn 1	Kolonn 2	Kolonn 3	Kolonn 4
Parameter	Förorening av lättflyktiga organiska syror	Förlust butanol	Renhet destillat	Renhet destillat
Värde	0,4 kg/h	0,4 kg/h	96 %	99,5 %

Målen sattes upp utifrån en bedömning av vad som passade varje individuellt fall. En låg orenhet av organiska syror förbättrar separationen av metalljoner, och en hög renhet möjliggör återvinning. Att enbart 96 % valdes på etanolen beror på renheten som finns i den ursprungliga råvaran.

Känslighetsanalyser på vardera kolonn testades att köras med 75, 50 och 25 % etanol i förhållande till det totala inflödet från förvätskningen. Detta gjordes för att undersöka hur mängden lösningsmedel påverkar separation och kostnader. Att dessa koncentrationer valts ut beror på att ett spann från låg till hög koncentration av etanol vill undersökas. Den valda visar en mängd etanol som fördelas i mängder 1:3:9 från fall 25 % till 75 %, relativt till varandra. Nedan presenteras resultaten för respektive kolonn och etanolhalt.

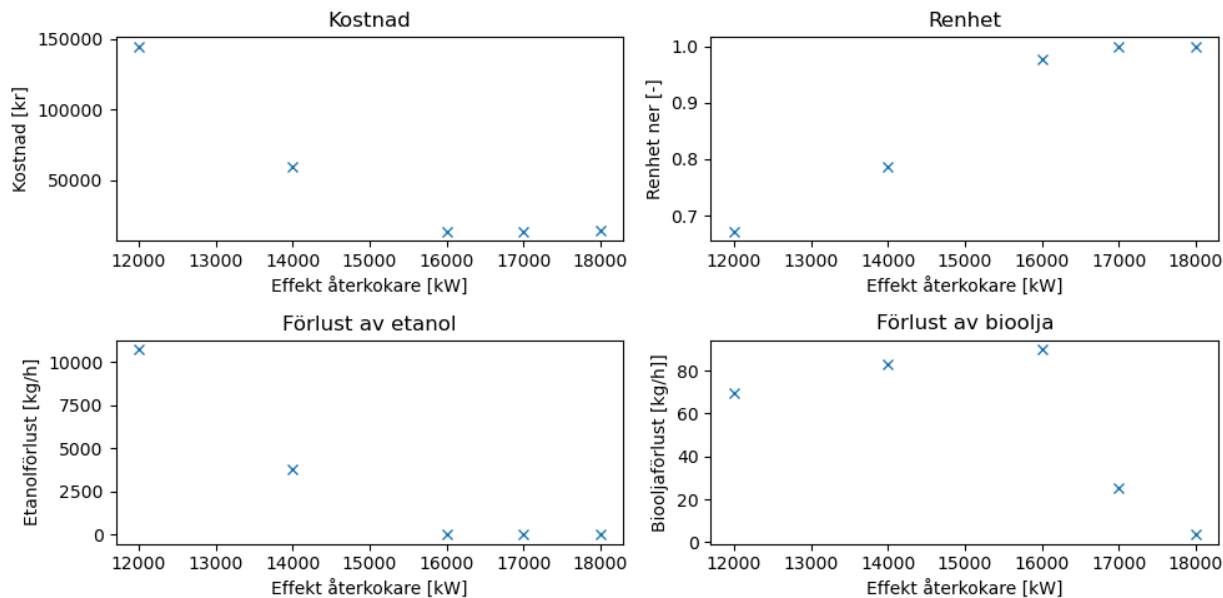
3.3.3. Destillation av etanol - Kolonn 1

Första destillationen genomfördes för att separera lågvärdiga syror samt etanol från resten av lösningen. För denna kolonnen sattes ett mål på en orenhet av 0,4 kg/h lågvärda organiska syror i bottenprodukten av kolonnen. Parametrarna som undersöks i känslighetsanalyserna är driftkostnad, bioolja renhet i botten av kolonnen, förlust av etanol i toppen samt förlust av bioolja i toppen.

3.3.3.1. 75 % etanol

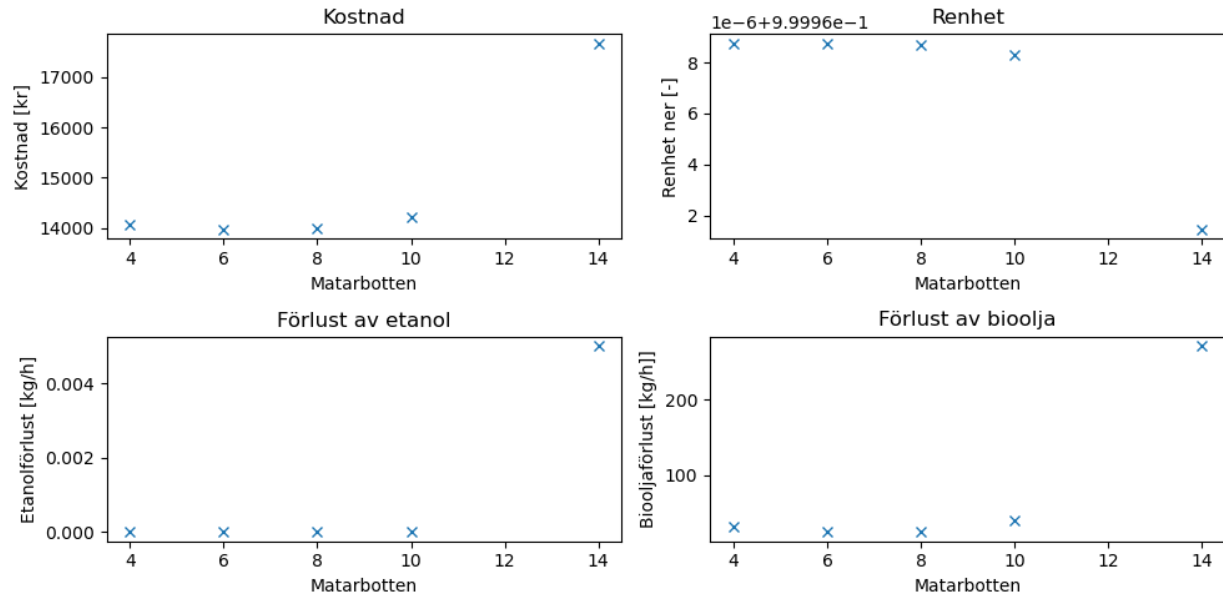
75 % etanol testades först. I figur 5 syns det hur parametrarna påverkas vid förändring av effekt i återkokaren. Renhet av bioolja definieras som andelen bioolja som går ut i bottenprodukten genom det

totala flödet i bottenprodukten. Effekten varierades mellan 12 000 och 18 000 kW. Här syns det att en ökad energimängd ger en minskad förlust av lösningsmedel, samt minskad förlust och högre renhet av bioolja. Däremot leder en ökad effekt även till en ökad kostnad genom energiförbrukning. Detta innebär att driftkostnaden för kolonn 1 planar ut vid ungefär 16 000 kW och börjar öka vid tillförsel över cirka 17 000 kW. Den lägsta kostnaden nås vid 17 000 kW, och denna valdes att gå vidare med. Över denna energimängd erhålls inte signifikant lägre förluster av etanol och bioolja, samt högre renhet.



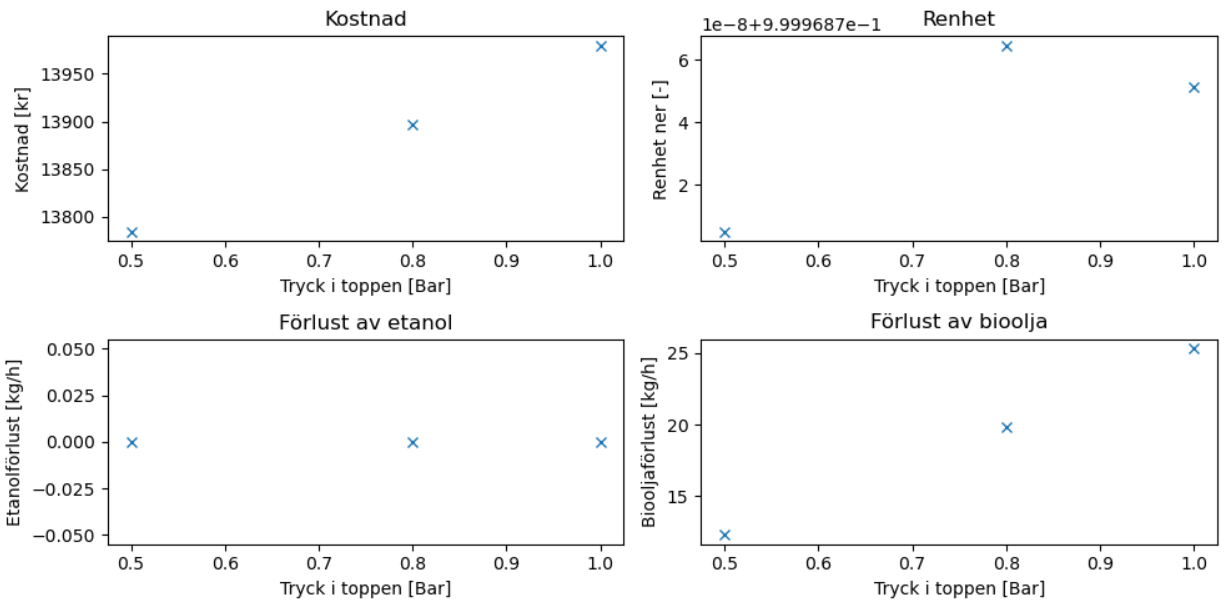
Figur 5. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierad effekt i återkokaren. Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierad effekt i återkokaren.

Därefter varierades vilken botten flödet matades in på, vid ett konstant antal bottnar, vilket visas i figur 6. Matarbotten varierades från 4 till 14 av totalt 20 bottnar i kolonnen, där 1 är högst upp i kolonnen och 20 är längst ner. Alla fyra grafer visar en försämring då flödet pumpas in under botten 8. Det bästa förhållandet mellan matarbotten och totalt antal bottnar definieras här som matarbottenkvot, vilket resulterade i 6/20, då denna har lägst kostnad och andra likvärdiga egenskaper med andra närliggande kvoter.

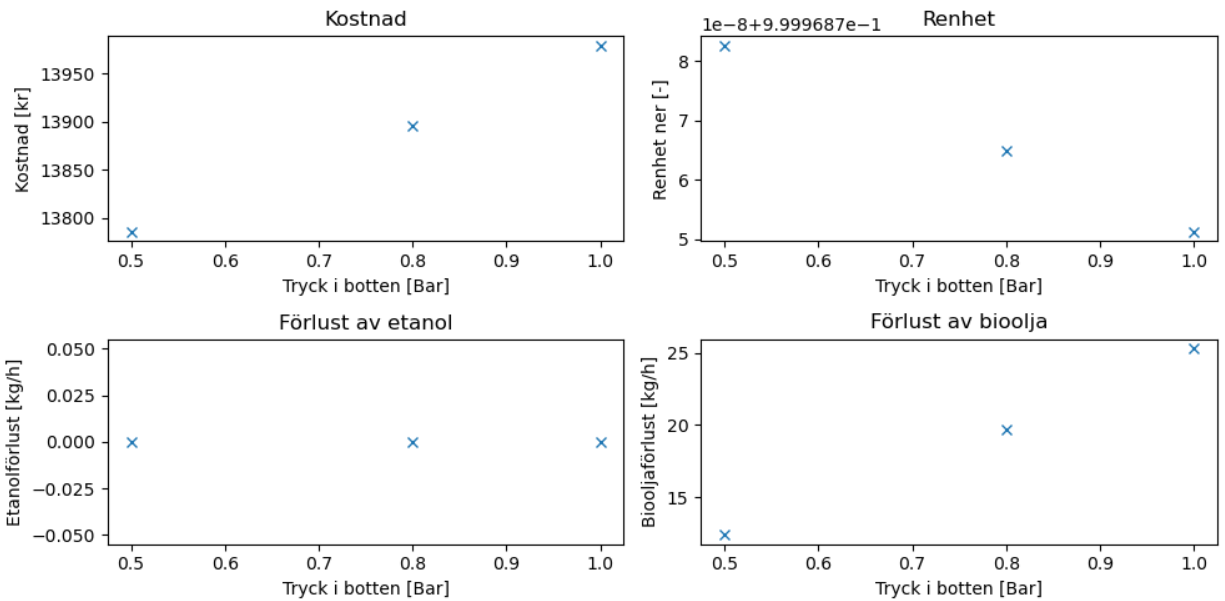


Figur 6. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierad matarbotten. Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierad matarbotten.

Sedan undersöktes variation av kolonnens tryckprofil. I figur 7 syns påverkan av förändring i tryck i toppen av kolonnen, och i figur 8 en förändring av tryck i botten av kolonnen. Trycken varierades mellan 0,5 och 1 bar. Figurerna visar att det är fördelaktigt att hålla ett lågt tryck i botten av kolonnen. En undre gräns på 0,5 bar(a) sattes för att inte erhålla för låg temperatur i kondensorn på toppen, samt en för låg temperatur i botten på kolonnen. Utifrån detta valdes att gå vidare med 0,5 i botten samt 1 bar(a) i toppen. Anledningen till trycksänkningen i botten till enbart 0,5 bar(a) beror på temperaturen i återkokaren. Att hålla 1 bar(a) i toppen är fördelaktigt för separationen i kolonn 3, och medför att trycket ej måste ökas igen. Vidare ökar det även temperaturen i kondensorn, vilket är fördelaktigt.



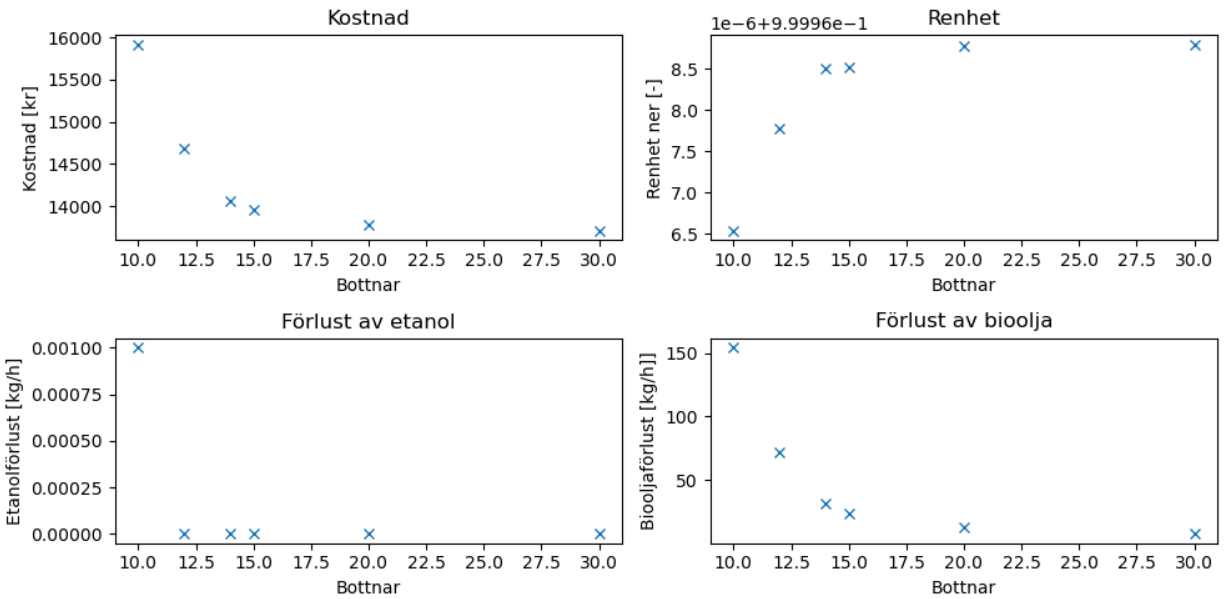
Figur 7. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierat topptryck. Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierat topptryck.



Figur 8. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierat bottentryck. Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierat bottentryck.

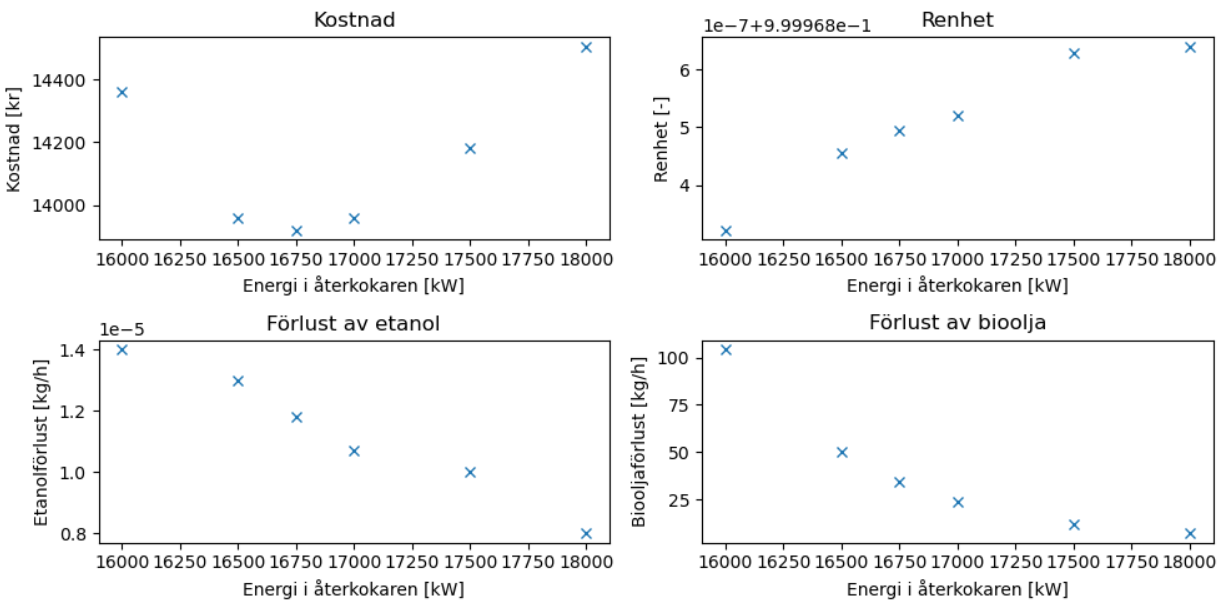
Nästa analys gjordes på kolonnens totala antal bottnar, vid den bestämda matarbottenkvoten som bedömdes ovan. Antalet bottnar varierades mellan 10 och 30 och resultatet återfinns i figur 9 nedan. Här syns det att

desto fler bottnar man förser kolonnen med, desto bättre separation uppnås. Efter 15 bottnar, planar dock parametrarna till stor del ut, och det sker inte längre någon avsevärd förbättring.



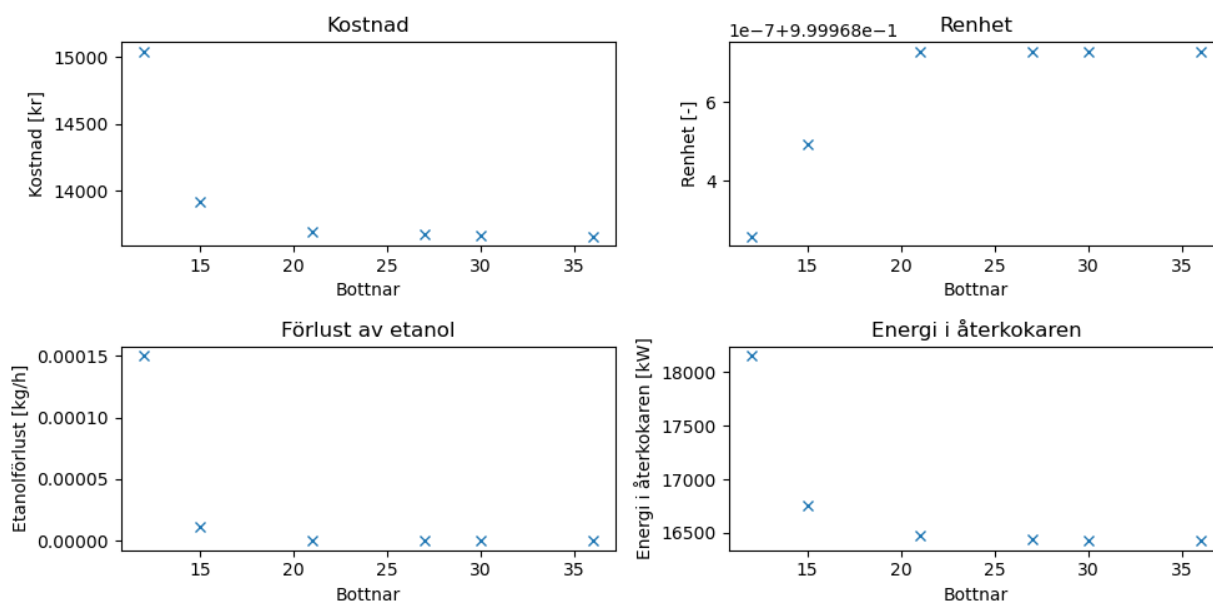
Figur 9. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierat antal bottnar. Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierat antal bottnar.

Härnäst undersöktes effekten i återkokaren igen, med de inställningar som visade sig mest optimala ovan. Resultatet visas i figur 10 nedan. Här syns ett kostnadsminimum vid en effekt på 16 750 kW.



Figur 10. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierad effekt i återkokaren med de inställningar som bedömts optimala ovan. Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierad effekt i återkokaren med de inställningar som bedömts optimala ovan.

Sist för fallet med 75 % i kolonn 1, sattes bottenflödet från fallet ovan konstant, för att hålla förlusten av bioolja konstant, och antalet bottnar varierades. Detta för att se hur behovet av energi för kolonnen varierade beroende på kolonnens storlek. Resultatet visas i figur 11 nedan. I figuren syns det att en kolonn mindre än 15 bottnar ger ett krav på hög effekt i återkokaren. Över 15 bottnar sjunker inte effekten avsevärt, utan planar ut vid ungefär 16 500 kW. Därmed bedöms 15 bottnar ge önskvärt resultat, utan en allt för stor kolonn.



Figur 11. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierat antal bottnar vid konstant flöde ur botten av kolonnen. Nedre: Förlust av etanol och nödvändig effekt i återkokaren som funktion av varierat antal bottnar vid konstant flöde ur botten av kolonnen.

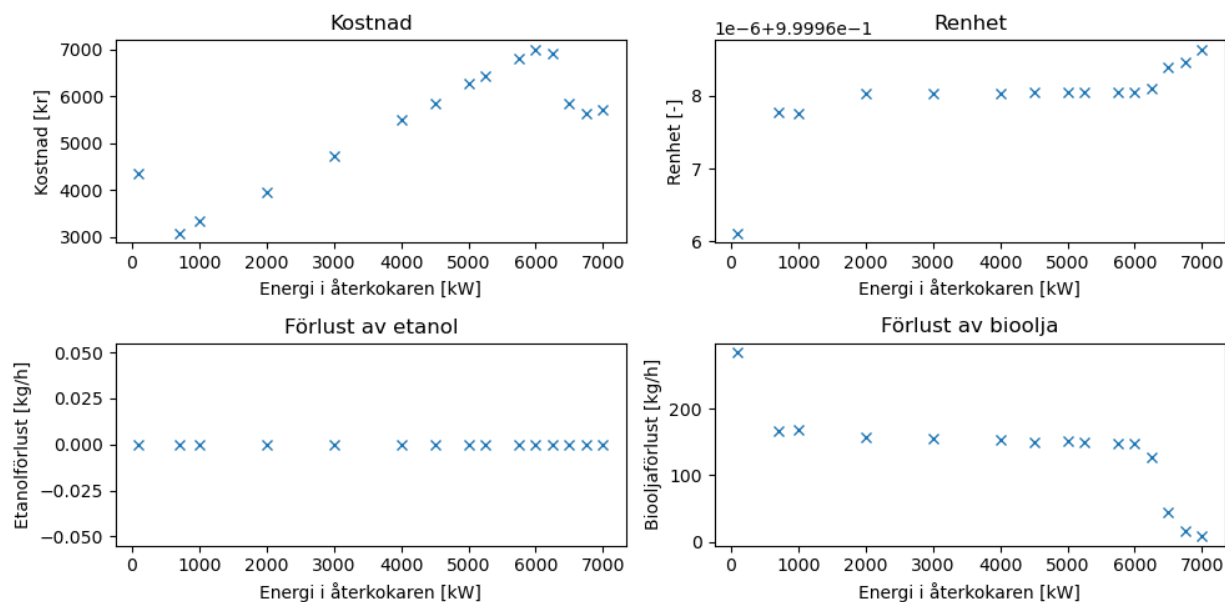
Utifrån känslighetsanalyserna för 75 % etanol som gjorts ovan, valdes inställningarna för kolonn 1 som presenteras i tabell 7.

Tabell 7. Valda inställningar för simulering av kolonn 1 och 75 % etanol.

Parameter	Effekt i återkokaren [kW]	Matarbotten [-]	Bottnar [st]	Tryck topp [Bar(a)]	Tryck botten [Bar(a)]
Värde	16 750	5	15	1	0,5

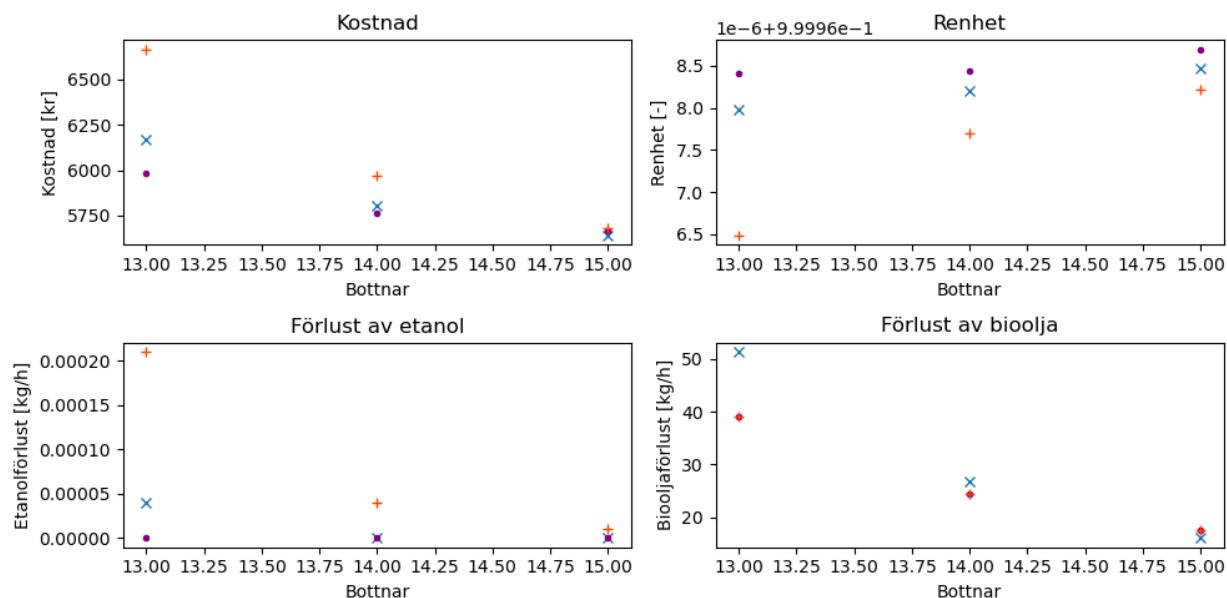
3.3.3.2. 50 % etanol

Härnäst analyserades fallet med 50 % etanol. De första inställningarna som prövades i kolonnen var lika de från fallet med 75 %, med matarbotten på botten 5, i en kolonn med 15 bottnar, samt ett tryck i toppen på 1 bar, och i botten 0,5 bar, med en varierande mängd energi i återkokaren. Resultatet visas i figur 12 nedan. Vid en alltför låg effekt i återkokaren förloras stora mängder bioolja. Vid en effekt på 6 750 kW har förlusten minskat drastiskt och ett lokalt minimum för driftkostnad uppnås.



Figur 12. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierad effekt i återkokaren. Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierad effekt i återkokaren.

Därefter undersöktes hur kolonnen betedde sig vid varierad matarbotten och antal bottnar, vid 6 750 kW. Resultatet illustreras i figur 13 nedan. Antalet bottnar varierades mellan 13 och 15 och matarbotten mellan 6 (röda plus), 5 (blåa kryss) och 4 (lila prick). Det syns att renheten och förlusterna förbättras med fler bottnar, samt att en matarbotten högre upp gynnar förlusten av etanol och renheten. Däremot framstår det som att kombinationerna 4/14 och 5/15 uppnår lägsta förluster vid respektive mängd bottnar. Därmed framstår 10 bottnar nedifrån som ett relevant krav. Överlag uppnås bäst resultat vid 15 bottnar och ett inflöde på botten 5.



Figur 13. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierat antal bottnar och matarbotten. Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierat antal bottnar och matarbotten. Röda plus motsvarar matarbotten 6, blåa kryss matarbotten 5 och lila prickar matarbotten 4.

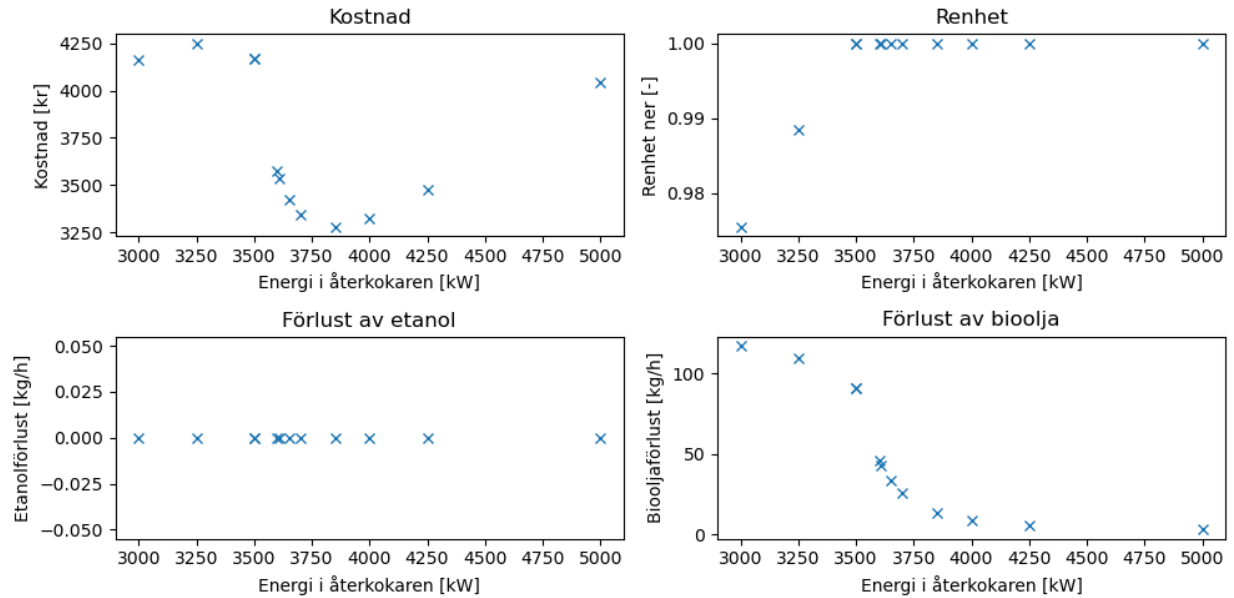
Utifrån känslighetsanalyserna för 50 % etanol som gjorts ovan, valdes inställningarna för kolonn 1 som presenteras i tabell 8.

Tabell 8. Valda inställningar för simulering av kolonn 1 och 50 % etanol.

Parameter	Effekt i återkokaren [kW]	Matarbotten [-]	Bottnar [st]	Tryck topp [Bar(a)]	Tryck botten [Bar(a)]
Värde	6 750	5	15	1	0,5

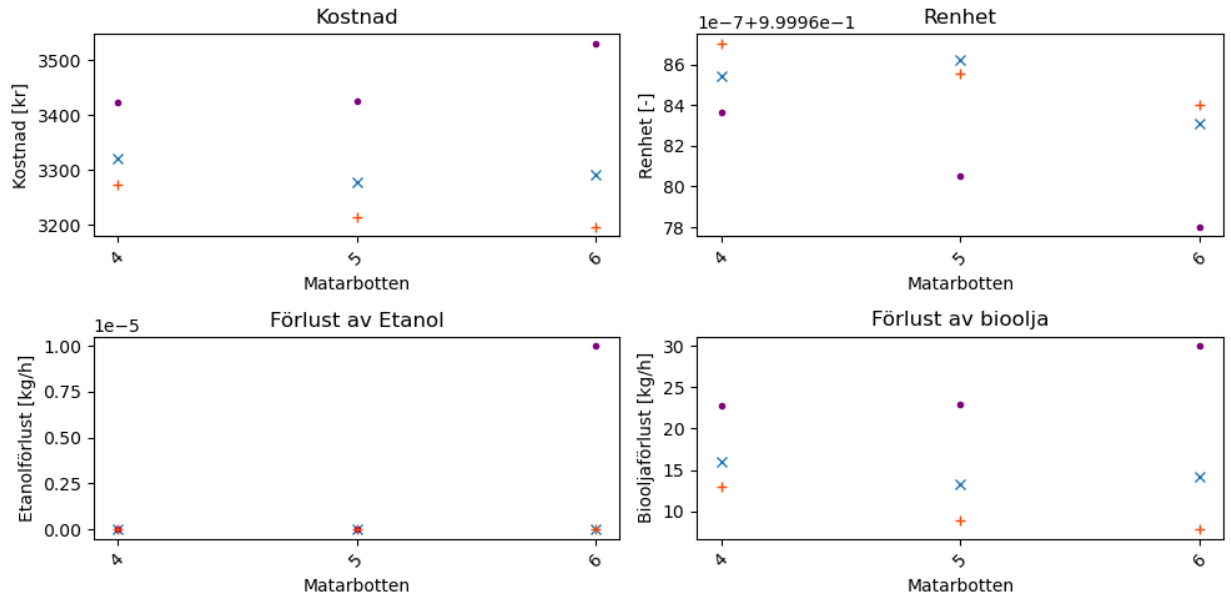
3.3.3.3. 25 % etanol

Sedan analyserades fallet med 25 % etanol. För detta undersöktes först hur effekten i återkokaren påverkade de fyra parametrarna. De övriga inställningarna som satts var en matarbotten på botten 5 av totalt 15, med ett tryck i toppen på 1 bar(a) och i botten på 0,5 bar(a). Resultatet visas i figur 14 nedan. Här syns som förväntat att det krävs en ännu lägre effekt, och att en effekt på 3 850 kW räcker. Här uppnås även hög renhet samt liten förlust av bioolja.



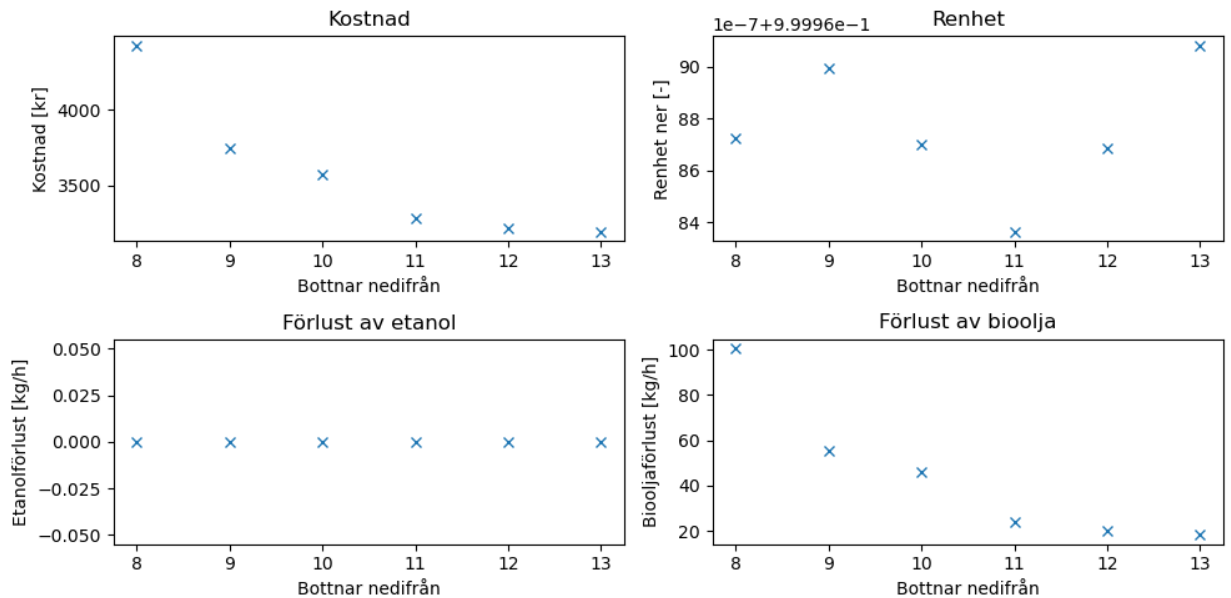
Figur 14. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierad effekt i återkokaren. Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierad effekt i återkokaren.

Sedan undersöktes hur kolonnen betedde sig vid varierande antal bottnar över matarbotten respektive antal bottnar under matarbotten, vid en effekt på 3 850 kW. Resultaten illustreras i figur 15 nedan, antalet bottnar över matarbotten varierar mellan 4 och 6, samt antalet totala bottnar mellan 14 (lila prick), 15 (blåa kryss) eller 16 (röda plus). Minimal kostnad fås då kolonnen förses med 6 bottnar över och 10 bottnar under matarbotten. För en kolonn med totalt 15 bottnar presterar däremot en kombination 5/15 bäst, likt de tidigare fallen. Med 16 kolonner uppnås högst renhet och lägst biooljaförlust, men skillnaden mot fallet 5/15 är inte tillräckligt stor för att motivera en ytterligare botten.



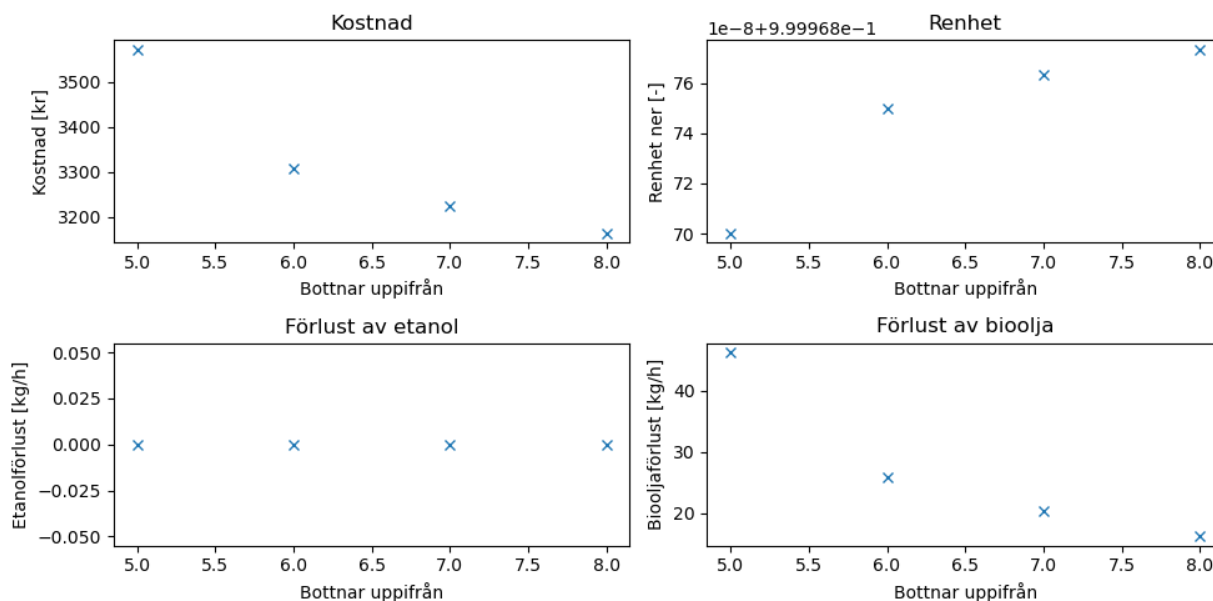
Figur 15. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierat antal bottnar över matarbotten samt totala bottnar. Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierat antal bottnar över matarbotten samt totala bottnar. Lila prickar motsvarar 14 bottnar, blåa kryss 15 bottnar och röda plus 16 bottnar.

Nästa parameter som undersöktes var antal bottnar under matarbotten, då antalet bottnar över matarbotten hölls konstant (5 st), det vill säga storlek på kolonnen under matarbotten. I figur 16 nedan syns att kostnaden avtar ju större kolonnen utformas, mycket på grund av att förlusten av bioolja minskar då separationen blir bättre. 15 bottnar bedömdes, likt ovan, vara tillräckligt bra.



Figur 16. Övre: Drifkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierat antal bottnar under matarbotten. Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierat antal bottnar under matarbotten.

Sedan undersöktes antalet bottnar över matarbotten då antalet bottnar under matarbotten hölls konstant (10 st). Figur 17 nedan visar resultatet. Även i detta fall påvisas samma trend som föregående, att ju större kolonn desto bättre. Däremot är kostnadsskillnaden mellan dessa stegen inte lika stor som för fallet med antal steg under matarbotten. Även här bedöms 5 bottnar uppifrån vara önskvärt.



Figur 17. Övre: Drifkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierat antal bottnar över matarbotten. Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierat antal bottnar över matarbotten.

Utifrån känslighetsanalyserna för 25 % etanol som gjorts ovan, valdes inställningarna för kolonn 1 som presenteras i tabell 9.

Tabell 9. Valda inställningar för simulering av kolonn 1 och 25 % etanol.

Parameter	Effekt i återkokaren [kW]	Matarbotten [-]	Bottnar [st]	Tryck topp [Bar(a)]	Tryck botten [Bar(a)]
Värde	3 850	5	15	1	0,5

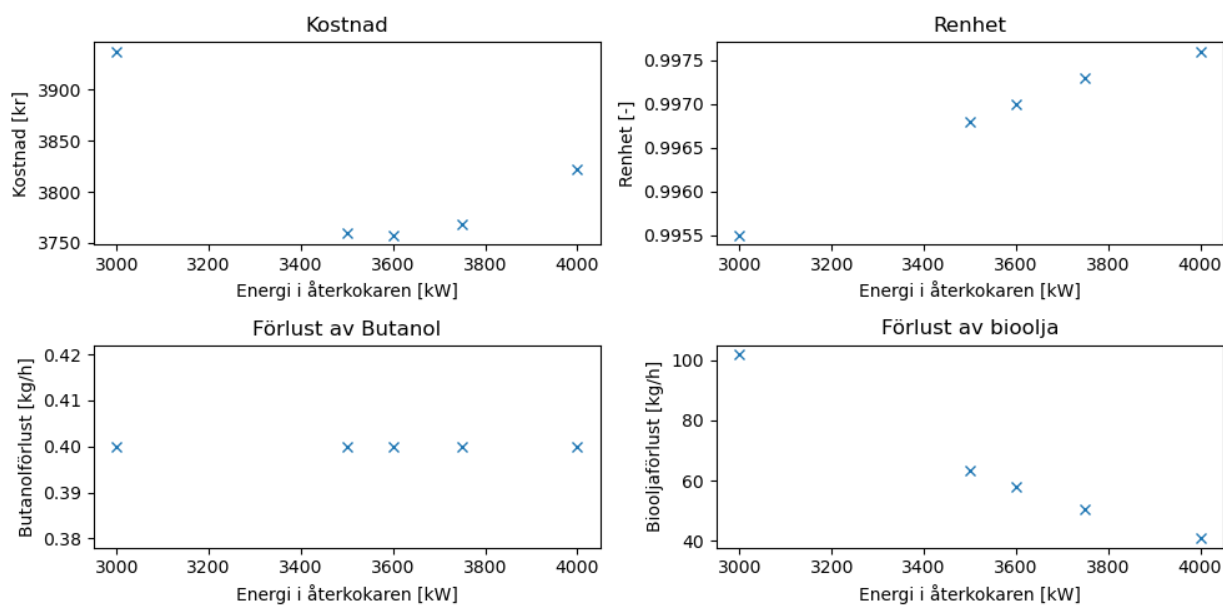
3.3.3.4. Etanolpåverkan kolonn 1

I den första kolonnen skiljer sig framför allt energiförbrukningen för de olika mängderna etanol. Det krävs mellan 3 850 kW (25 % etanol) och 16 750 kW (75 % etanol). Ett alternativ till detta är att använda en större kolonn, men i figur 11 syns det att det inte går att komma under 16 400 kW för en kolonn med 36 bottnar, med samma renhet och förlust av bioolja.

Gemensamt för alla fallen är att kolonnen opererar bäst vid en matarbottenkvot på 5/15. Trycket bedöms vara gynnsamt under 1 bar(a) genom hela kolonnen. Däremot sattes 1 bar(a) i toppen för att hålla högre temperatur i kondensorn, samt 0,5 bar(a) i botten, för biooljans temperatur, i samtliga fall.

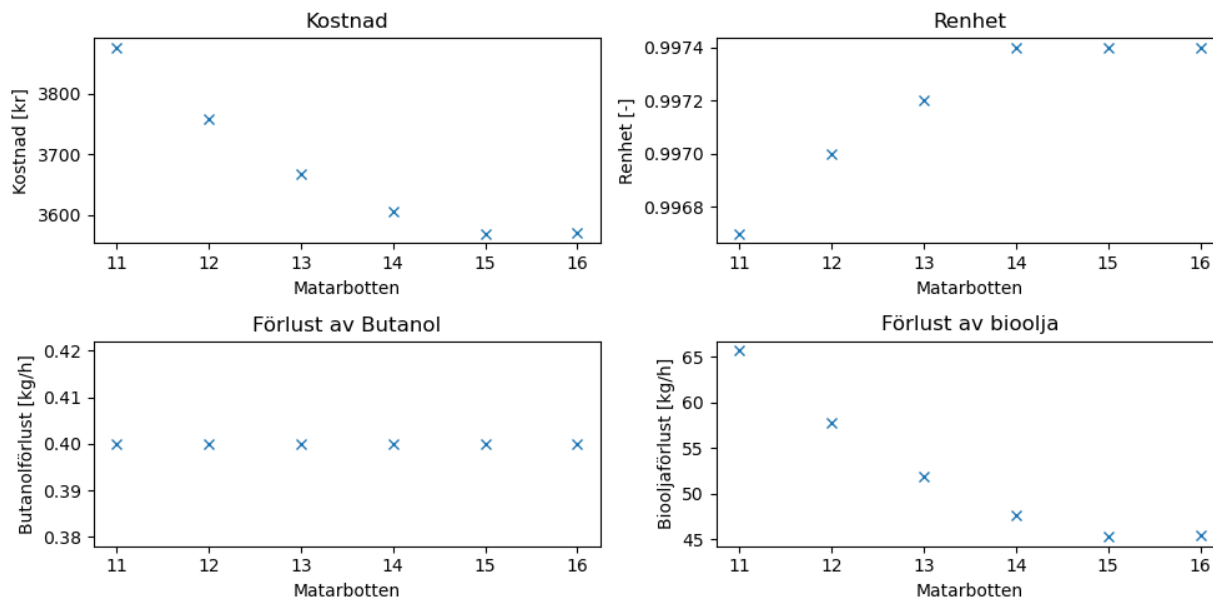
3.3.4. Destillation butanol - Kolonn 2

Destillation av butanol genomfördes för att separera butanol från biooljan. För denna kolonn sattes ett mål på totalt 0,4 kg/h förlust av butanol. Parametrarna för denna kolonn är driftkostnad, renheten av butanol i toppen, samt förlusterna av butanol och bioolja. Denna kolonn är oberoende av mängden etanol som tillsätts i början, vilket endast genererar ett fall till skillnad från de andra kolonnerna. I figur 18 syns det hur de fyra parametrarna påverkas vid förändring av energiåtgången i återkokaren. Kolonnen har konstant storlek, 30 bottnar, och flödet matas in på samma botten i alla fall, botten 12. Trycket i kolonnen är satt till 1 bar(a) i toppen och 0,2 bar(a) i botten. 0,2 bar(a) i botten är det trycket som ger tillräckligt hög temperatur av biooljan ut från botten av kolonnen. Ur figuren kan det utläsas ett kostnadsminimum vid en effekt på 3 600 kW.



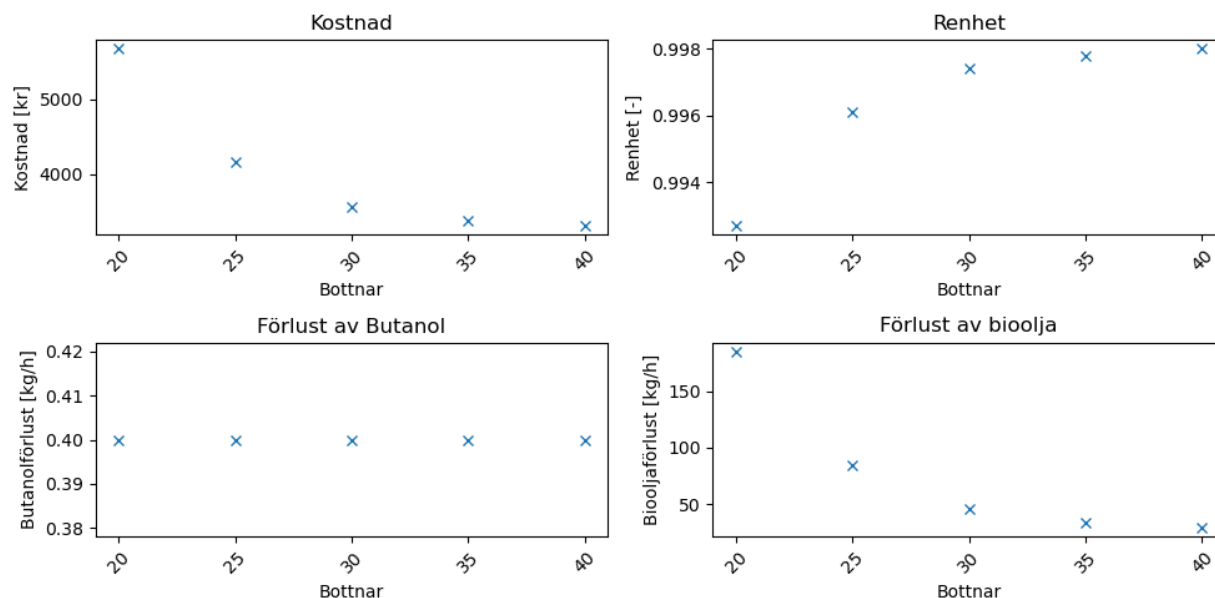
Figur 18. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierad effekt i återkokaren. Nedre: Förlust av butanol respektive bioolja som funktion av varierad effekt i återkokaren.

I figur 19 visas resultatet av en förändring av matarbotten vid konstant antal totala bottnar, 30 stycken, och 3 600 kW som bestämt ovan. Separationen gynnas av att ha inflöde i mitten av kolonnen. För att nå en lägre förlust än 45 kg bioolja per timme krävs troligen fler steg, eller mer energi i återkokaren.



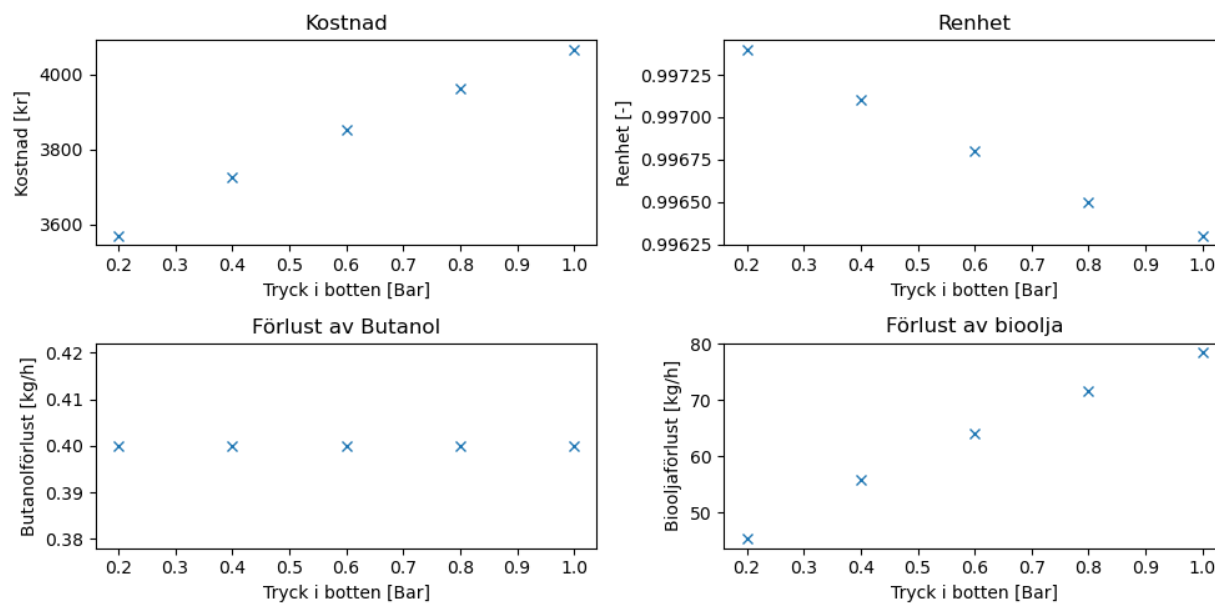
Figur 19. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierad matarbotten. Nedre: Förlust av butanol respektive bioolja som funktion av varierad matarbotten.

Därefter gjordes en analys på totala mängden bottnar, vid ett inflöde i mitten av kolonnen, botten 15 av 30, likt det som konstaterades ovan. Resultatet visas i figur 20 nedan. Här kan utläsas att 30 bottnar är tillräckligt bra för att få en effektiv separation. Med fler förbättras inte resultatet avsevärt, vid konstant energi i återkokaren.

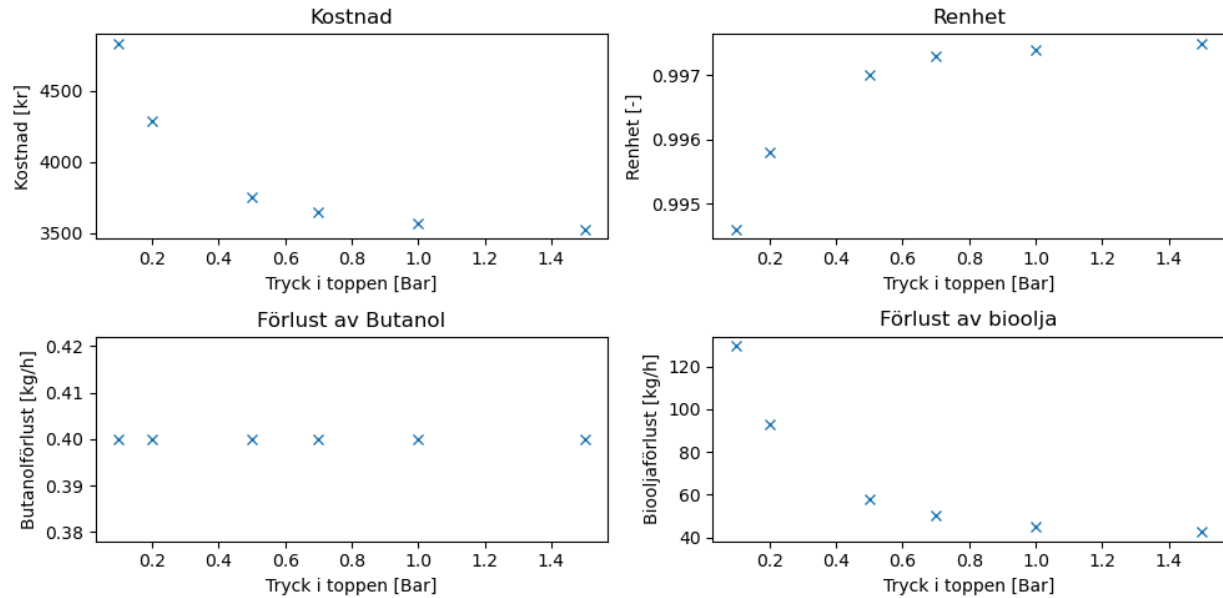


Figur 20. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierat antal bottnar. Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierat antal bottnar.

I figur 21 syns påverkan av förändring i tryck i botten av kolonnen, och i figur 22 för en förändring av tryck i toppen av kolonnen. Figurerna visar att det är fördelaktigt att hålla 1 bar(a) i toppen och 0,2 bar(a) i botten.

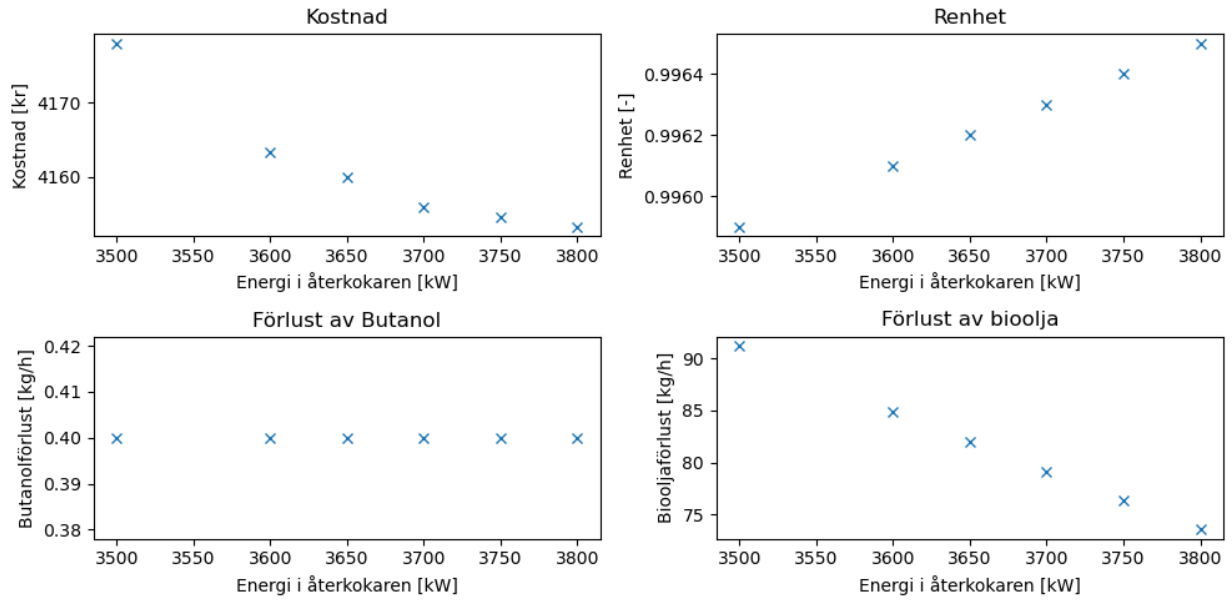


Figur 21. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierat tryck i botten. Nedre: Förlust av butanol respektive bioolja som funktion av varierat tryck i botten.

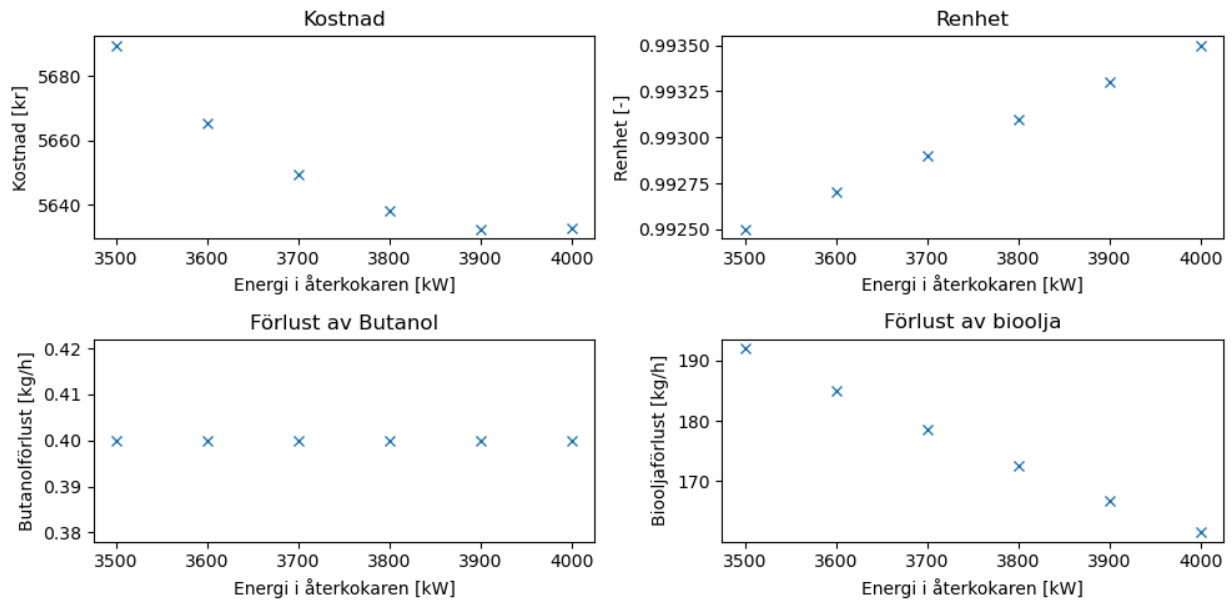


Figur 22. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierat tryck i toppen. Nedre: Förlust av butanol respektive bioolja som funktion av varierat tryck i toppen.

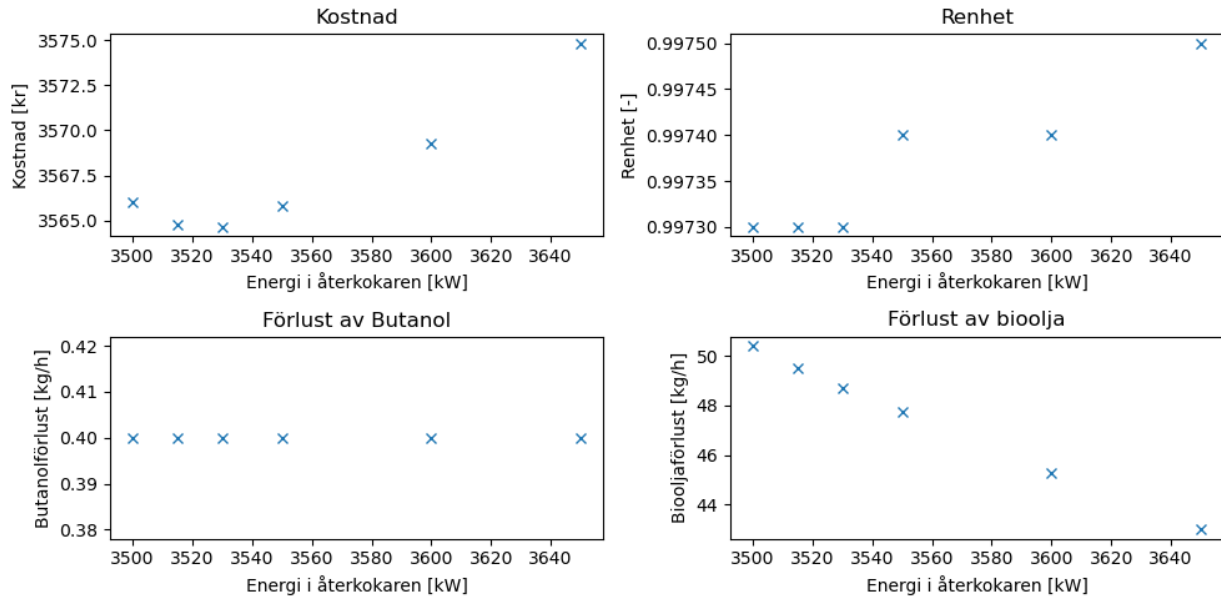
Sedan undersöktes effekten i återkokaren igen, men nu med något mindre kolonner. Figur 23 visar fallet då kolonnen förses med 25 bottnar och matarbotten på botten 12, och figur 24 fallet med 20 bottnar och matarbotten på botten 10. Den sista figuren, 25, visar varierad effekt för en kolonn med 30 bottnar och matarbotten på botten 15. Här syns att det lönar sig att ha en relativt stor kolonn, det vill säga 30 bottnar, eftersom att driftkostnaderna i det fallet kan hållas nere mycket i förhållande till fallen med 20 respektive 25 bottnar. I figur 25 återfinns ett kostnadsminimum vid en effekt på 3 530 kW.



Figur 23. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierad effekt i återkokaren. Nedre: Förlust av butanol respektive bioolja som funktion av varierad effekt i återkokaren. Kolonnen består av 25 bottnar.

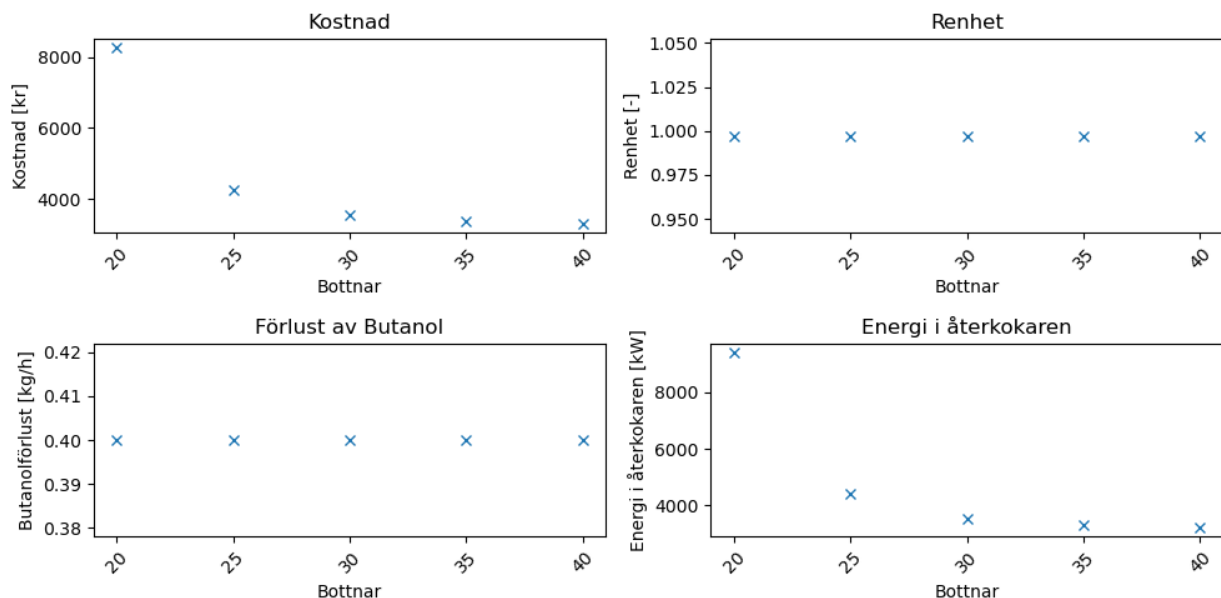


Figur 24. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierad effekt i återkokaren. Nedre: Förlust av butanol respektive bioolja som funktion av varierad effekt i återkokaren. Kolonnen består av 20 bottnar.



Figur 25. Övre: Driftkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierad effekt i återkokaren. Nedre: Förlust av butanol respektive bioolja som funktion av varierad effekt i återkokaren. Kolonnen består av 30 bottnar.

I figur 26 nedan provades att variera mängden bottnar med en konstant matarbottenkvot på 15/30, vid den förlust av bioolja och butanol som återfanns vid de valda inställningarna ovan i figur 25, med tryck i toppen på 1 bar(a) och 0,2 bar(a) i botten. Förlusten av bioolja sattes till 48,71 kg/h och förlusten av butanol till 0,4 kg/h. Här syns det att fler bottnar än 25-30 inte har någon avsevärd påverkan på effektkravet i återkokaren. 30 bottnar bedöms därför som det mest gynnsamma fallet.



Figur 26. Övre: Drifkostnad respektive biooljans renhet i botten, som funktion av varierat antal bottnar vid konstant förlust bioolja. Nedre: Förlust av butanol samt tillförd effekt i återkokaren som funktion av varierat antal bottnar vid konstant förlust bioolja

Utifrån känslighetsanalyserna som gjorts ovan, valdes inställningarna för kolonn 2 som presenteras i tabell 10.

Tabell 10. Valda inställningar för simulering av kolonn 2.

Parameter	Effekt i återkokaren [kW]	Matarbotten [-]	Bottnar [st]	Tryck topp [Bar(a)]	Tryck botten [Bar(a)]
Värde	3 530	15	30	1	0,2

3.3.3.1. Sammanställning kolonn 2

I den andra kolonnen syns det att det krävs 3 530 kW. I kolonnen är det gynnsamt att mata på botten 15 av 30, i mitten av kolonnen. Trycket i botten bedöms vara gynnsamt under 1 bar(a). Däremot gynnar ett övertryck i toppen något. Ett tryck i botten sattes på 0,2 bar(a) för att hålla temperaturen på biooljan över 150 °C. I toppen sattes 1 bar(a) för att hålla atmosfärstryck.

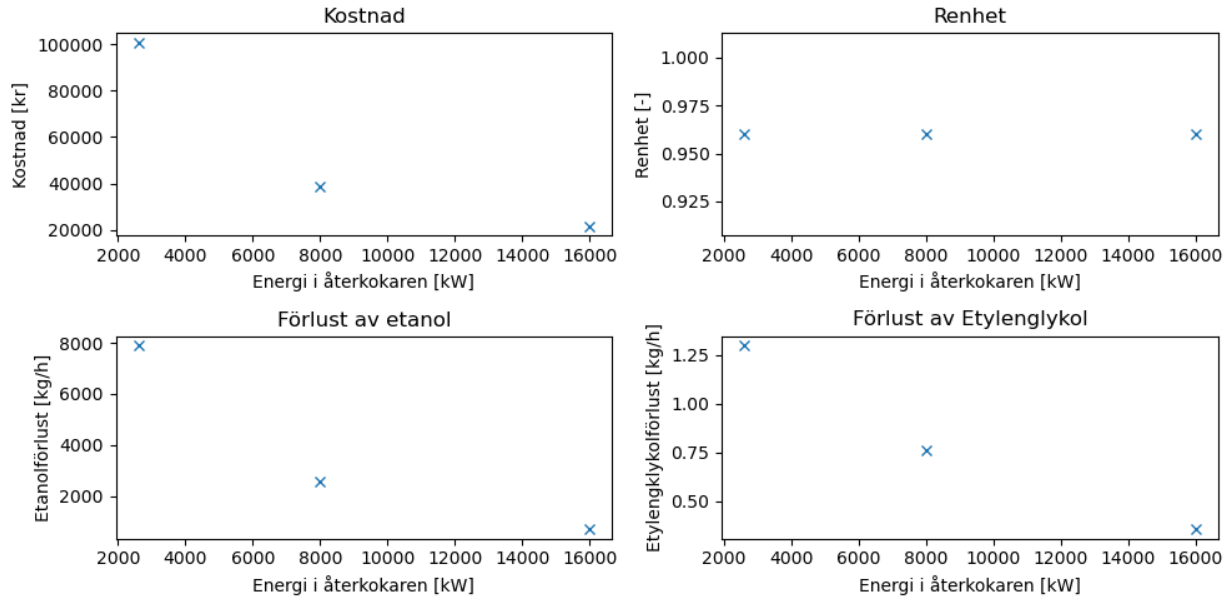
3.3.5. Extraktiv destillation av etanol - Kolonn 3

Extraktiv destillation av etanol genomfördes för att uppnå den ursprungliga renheten av etanol som används i tillverkningen av biooljan. Som extraktiv komponent användes 99,5 % ren etylenglykol. För denna kolonnen sattes ett mål på renhet av etanol motsvarande 96 % etanol i toppprodukten, för att möjliggöra återvinning tillbaka till förvätskningen och kolonn 1. En känslighetsanalys genomfördes för att se hur olika driftparametrar påverkar renheten av etanol ut ur kolonn 3. De fyra parametrarna inkluderar förluster av etanol och etylenglykol, renheten av utgående etanol, samt driftskostnad.

3.3.5.1. 75 % etanol

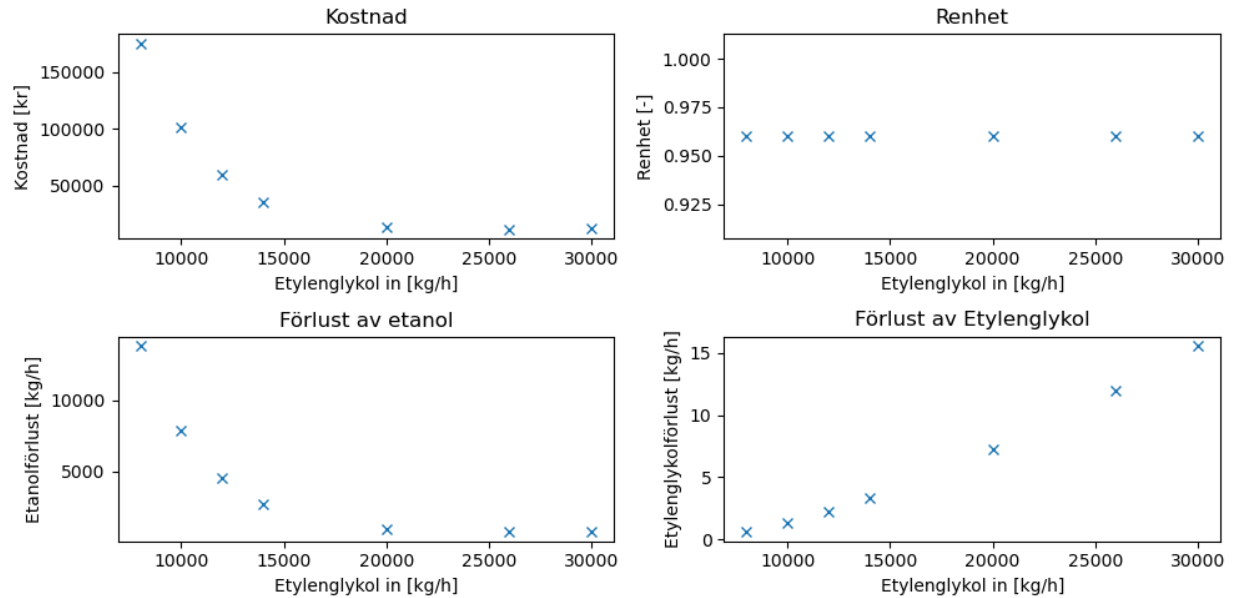
Fallet för 75 % etanol inleds med att undersöka hur de fyra parametrarna påverkas vid förändring av effekt i återkokaren, resultatet presenteras i figur 27. Effekten varierades mellan 2 600 och 16 000 kW vid ett konstant flöde av etylenglykol motsvarande 10 000 kg/h. De resterande parametrarna sattes som; matning av etylenglykol på botten 4, matning av feeded från kolonn 1 på botten 11, totalt 17 bottnar, samt atmosfärstryck genom hela kolonnen. Det visar sig vara fördelaktigt att tillföra mycket energi för att hålla

nere driftkostnader och minska förlusten av etanol, samt etylenglykol något. Förlusten av etanol visar sig vara hög i hela effektintervallet, och därför konstateras att mängden etylenglykol var för liten för att klara av separationen.



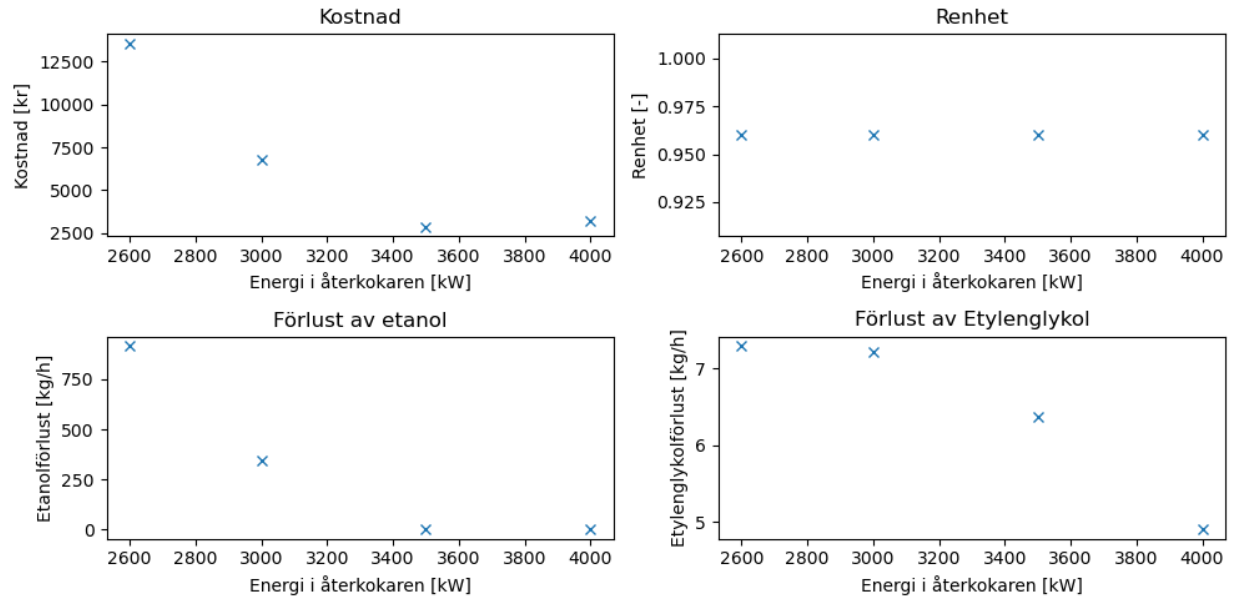
Figur 27. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierad effekt i återkokaren vid ett etylenglykolflöde på 10 000 kg/h. Nedre: Förlust av etanol respektive etylenglykol som funktion av varierad effekt i återkokaren vid ett etylenglykolflöde på 10 000 kg/h.

Därefter analyseras hur mängden etylenglykol påverkar de fyra parametrarna. Mängden varierades mellan 8 000 och 30 000 kg/h vid en effekt i återkokaren på 2 600 kW. Resultatet visas i figur 28. I figuren syns det att en ökad mängd etylenglykol innebär en minskad förlust av etanol, samtidigt som förlusten av etylenglykol ökar något. Här behöver man hitta den mängd etylenglykol som genererar så liten förlust av både etanol och etylenglykol som möjligt. För att göra detta är det önskvärt att använda ett flöde av etylenglykol motsvarande 20 000 kg/h.



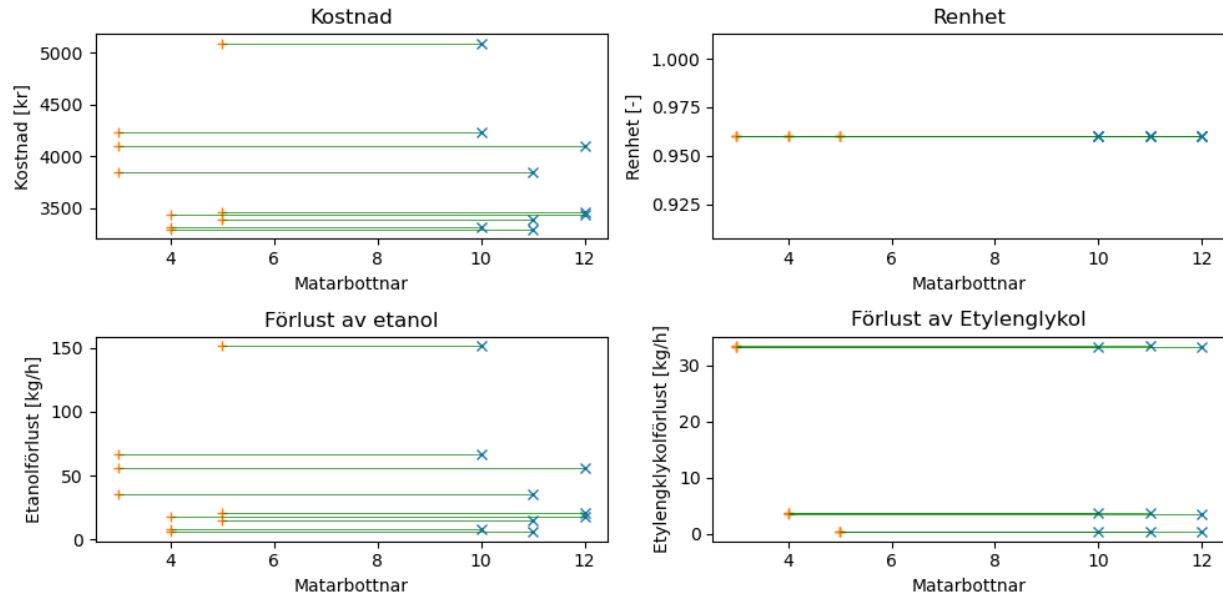
Figur 28. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierad mängd etylenglykol. Nedre: Förlust av etanol respektive etylenglykol som funktion av varierad mängd etylenglykol.

Sedan undersöktes sambandet mellan tillförd energi mot en större mängd etylenglykol, 20 000 kg/h. Resultatet presenteras i figur 29 nedan. I figur 29 kan utläsas att minimal kostnad samt förlust av etanol nås vid 3 500 kW. Renheten är oförändrad med effekten, och förlusten av etylenglykol sjunker, däremot inte i samma takt som etanolen. Kostnaden stiger något från 3 500 kW till 4 000 kW beroende på den ökade energiåtgången, trots minskad förlust av etylenglykol. Slutligen syns det att kostnaden och energiförbrukningen vid 20 000 kg/h etylenglykol är avsevärt lägre än vid 10 000 kg/h.



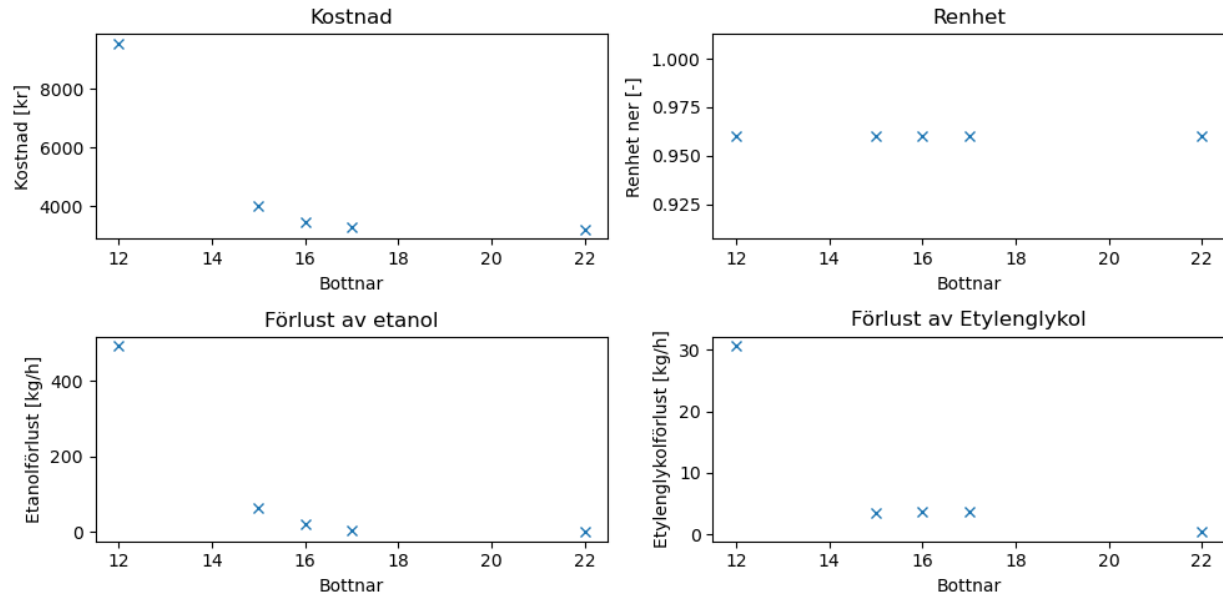
Figur 29. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierad effekt i återkokaren vid ett etylenglykolflöde på 20 000 kg/h. Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierad effekt i återkokaren vid ett etylenglykolflöde på 20 000 kg/h.

För att minska mängden etylenglykol provades sedan 15 000 kg/h med 4 000 kW, vilket gav önskvärt resultat. Med dessa körinställningar undersöktes sedan matarbotten för etylenglykol respektive inkommande flöde. Resultatet av detta visas i figur 30, där oranget plus motsvarar matarbotten för etylenglykol och blått kryss motsvarar matarbotten för inkommande flöde. De gröna heldragna linjerna visar vilka kombinationer av dessa som hör samman. Den konstellation som visar sig vara mest gynnsam är att mata in etylenglykol på botten 4 och ha inkommande flöde på botten 11, bottenkvot 4/11. Det kan uttydas att matning för nära kolonnens kanter är oönskat, samt att matning av de två för nära varandra också resulterar i försämrad separation.



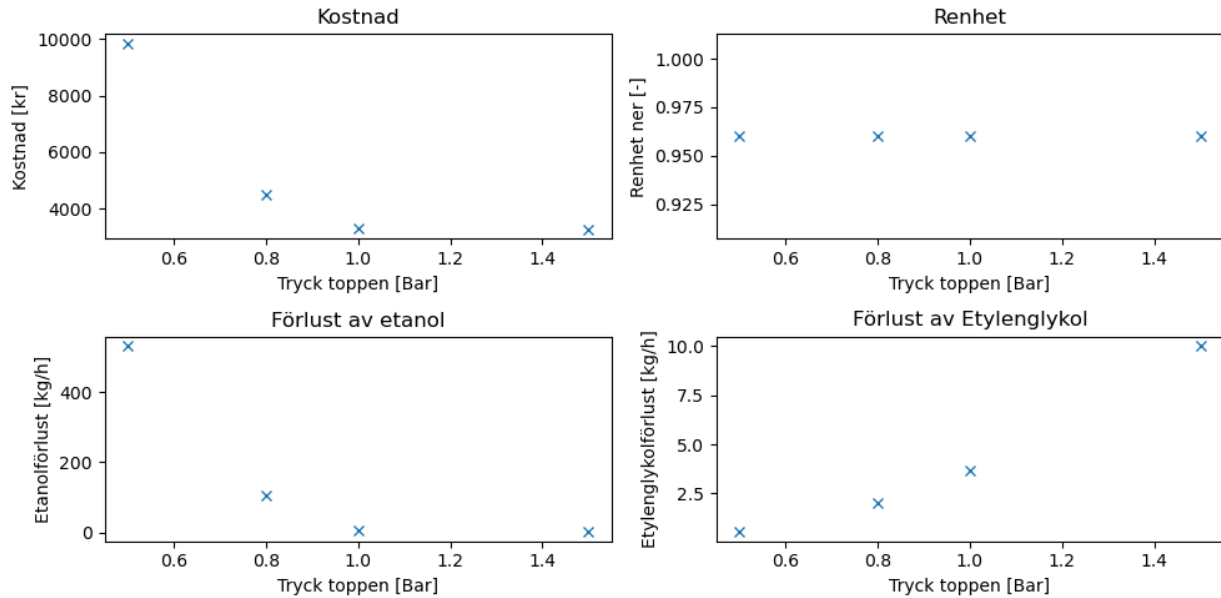
Figur 30. Övre: Drifkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierad matarbotten av etylenglykol (orange) respektive inkommande flöde (blå). Nedre: Förlust av etanol respektive bioolja som funktion av varierad matarbotten av etylenglykol (orange) respektive inkommande flöde (blå). Grön heldragen linje visar ihopstående konstellation.

Ytterligare en parameter som undersöktes i känslighetsanalysen för kolonn 3 var antal bottnar i kolonnen. För detta fall valdes att köra inflödet vid den mest lönsamma kvoten, 4/11, som presenterades ovan. I figur 31 nedan presenteras resultatet av denna analys. Både kostnad och förluster av respektive komponenter visar sig minska med ökande antal bottnar. Fördelarna blir dock mindre och mindre och efter införande av 17 bottnar syns inte längre någon avgörande förbättring, vid konstant energi.

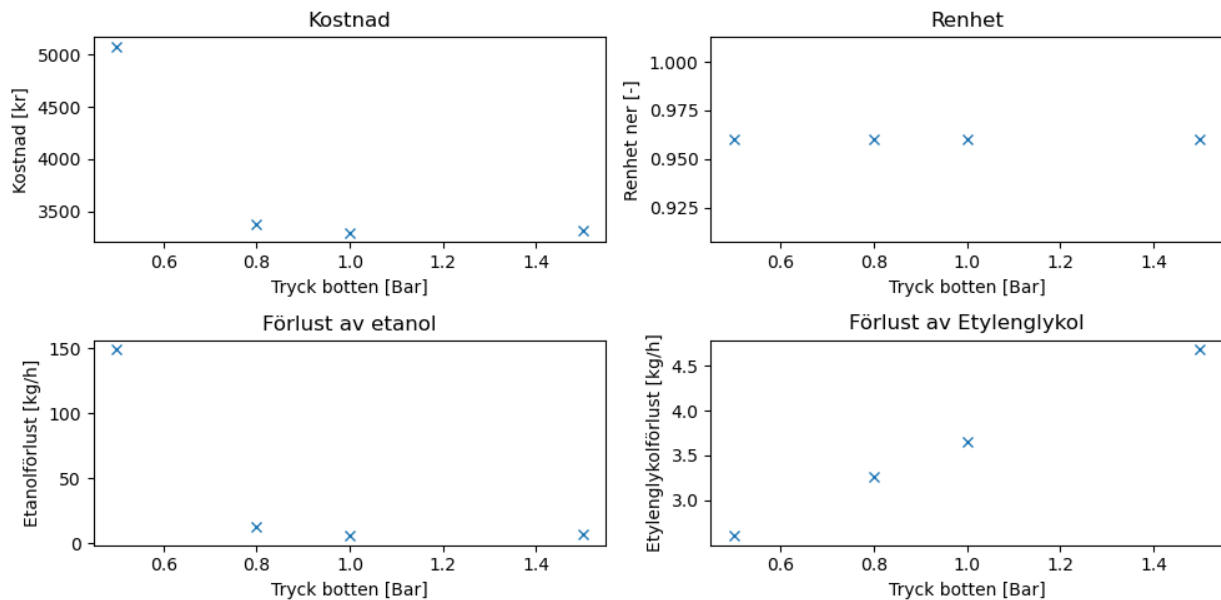


Figur 31. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierande antal bottnar. Nedre: Förlust av etanol respektive etylenglykol som funktion av varierande antal bottnar.

Nästa parameter som varierades var trycket i toppen respektive botten av kolonnen. Figurer 32 och 33 visar hur varierat topp- och botten-tryck påverkar separationen i kolonn 3. Figur 32 visar att ett topptryck på 1 bar(a) genererar en låg kostnad samt en låg förlust av etanol. Förlusten av etylenglykol ökar däremot något, men inte så pass mycket att kostnaden blir högre i och med minskande etanolförlust. Figur 33 visar att bottentrycket har ungefär samma inverkan som topptrycket, men i något mildare skala. Ett undertryck genererar höga kostnader och stor förlust av etanol, medan ett övertryck resulterar i större förluster av etylenglykol.



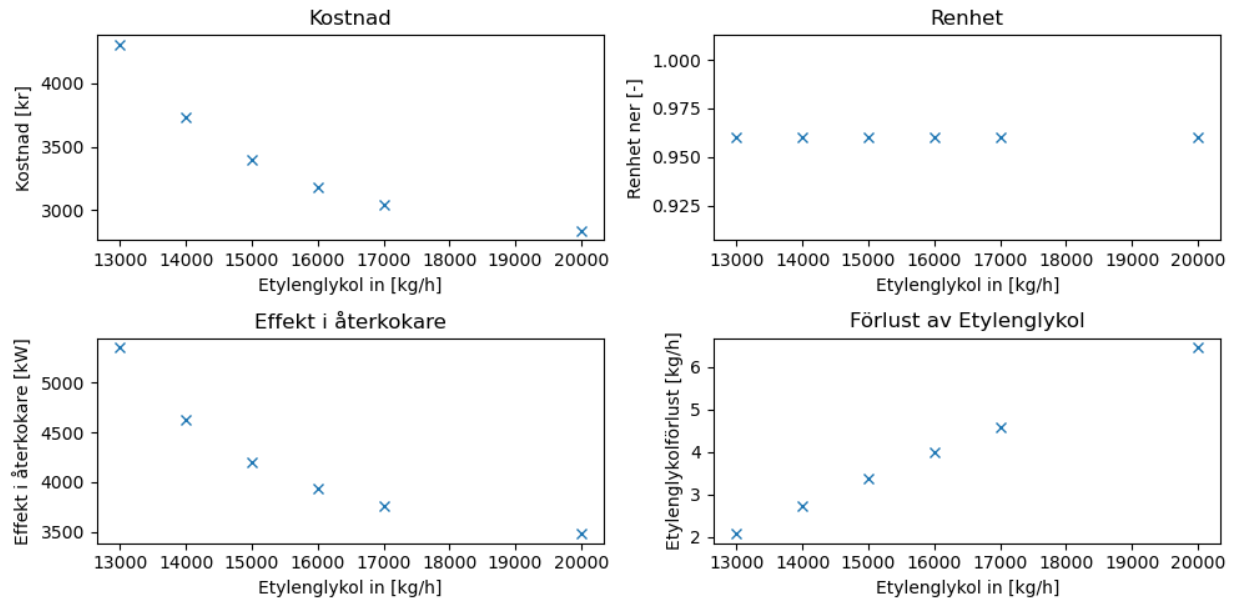
Figur 32. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierande topptryck. Nedre: Förlust av etanol respektive etylenglykol som funktion av varierande topptryck.



Figur 33. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierande bottentryck. Nedre: Förlust av etanol respektive etylenglykol som funktion av varierande bottentryck.

För kolonn 3 undersöktes slutligen mängden etylenglykol igen, med konstant förlust av etanol på 1 kg/h, jämfört med 6 kg/h under den tidigare körningen med 1 bar(a). Detta presenteras visuellt i figur 34. Det syns att effekten i återkokaren minskar med mängden etylenglykol i en något avtagande form. 15 000 kg/h

och 4 200 kW bedöms därför som tillräckligt bra. En förlust av etanol på 6 kg/h bedöms däremot som mer önskvärt, då det kräver mindre energi i återkokaren.



Figur 34. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierad mängd etylenglykol. Nedre: Effekt i återkokaren samt förlust etylenglykol som funktion av varierad mängd etylenglykol.

Utifrån känslighetsanalyserna för 75 % etanol som gjorts ovan, valdes inställningarna för kolonn 3 som presenteras i tabell 11.

Tabell 11. Valda inställningar för simulering av kolonn 3 och 75 % etanol.

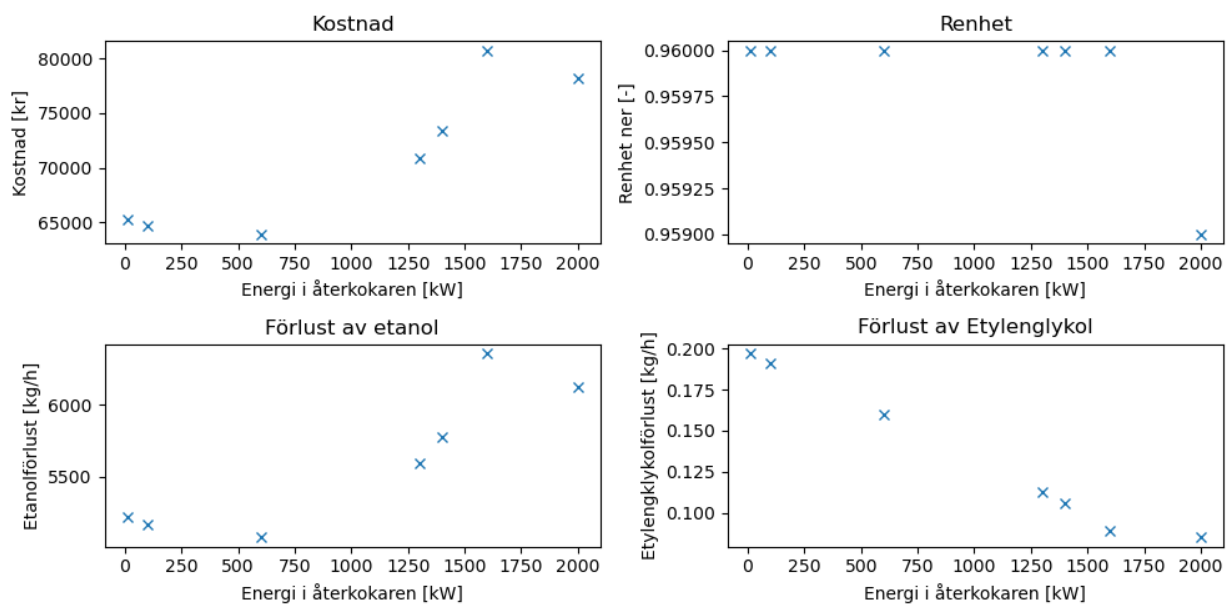
Parameter	Effekt i återkokaren [kW]	Matarbottnar [-]	Bottnar [st]	Tryck topp [Bar(a)]	Tryck botten [Bar(a)]	Etylenglykol [kg/h]
Värde	4 000	4 och 11	17	1	1	15 000

3.3.5.2. 50 % etanol

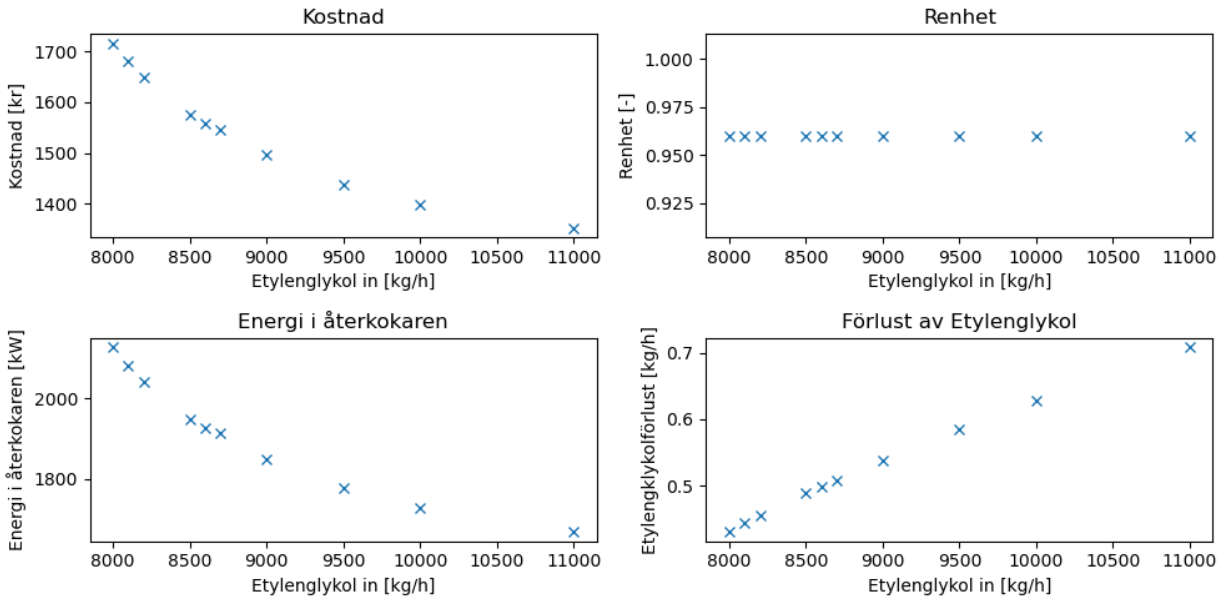
Resultatet för 50 % etanol i inflödet visas i figurer 35, 36 och 37 nedan. Ursprungsinställningarna är samma som för fallet med 75 %, med matning på bottnar 4 och 11 med totalt 17 bottnar, samt 1 bar(a) genom kolonnen. Däremot med en minskad mängd etylenglykol utifrån en mindre mängd etanol. Först undersöktes varierad effekt i återkokaren vid fix mängd etylenglykol på 5 000 kg/h (figur 35) och därefter

mängden etylenglykol vid konstant etanolförlust på 1 kg/h, men med variabel energi i återkokaren (figur 36) och slutligen effekt i återkokaren vid ett flöde av etylenglykol på 8 500 kg/h (figur 37).

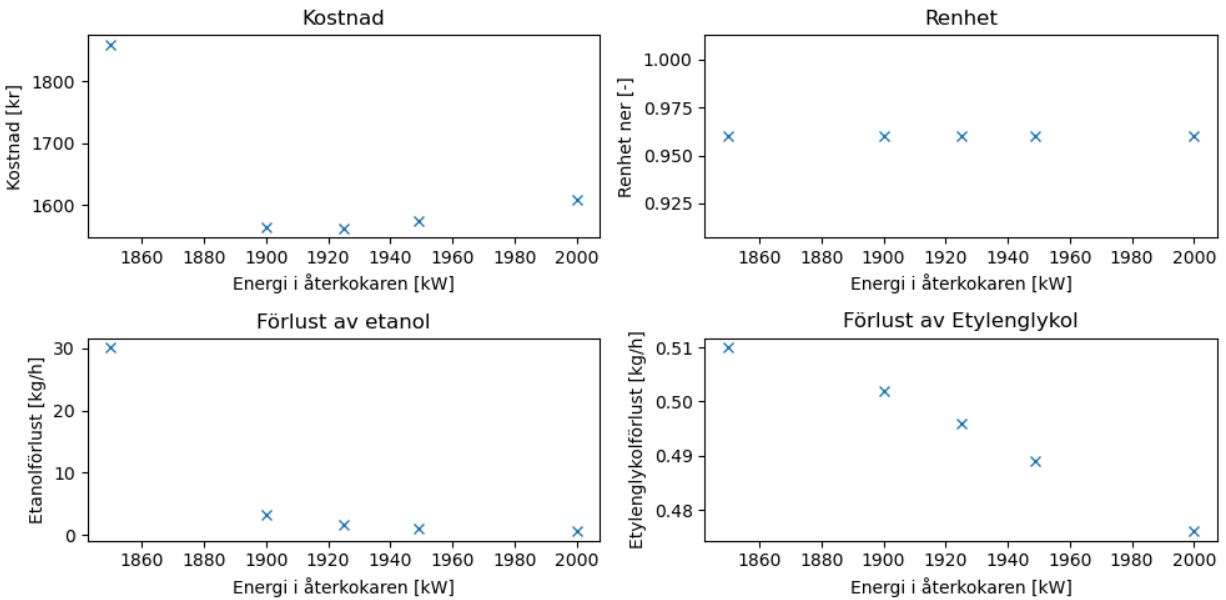
I figur 35 syns det att en effekt på 600 kW ger den lägsta kostnaden. Däremot är kostnaden hög genom intervallet. Undersökningen av mängden etylenglykol mellan 8 000 och 11 000 kg/h, i figur 36, visar att kostnaden hamnar under 2 000 kr/h redan lite innan 8 000 kg/h. Detta är en betydande kostnadsminskning. Till stor del på grund av en minskning av etanolförlusten från ungefär 5000 kg/h till 1 kg/h. Utifrån resultaten i figur 36 valdes 8 500 kg/h etylenglykol att testas igen för att hitta en ny effekt i återkokaren. Ett kostnadsminimum nås vid 1 925 kW i återkokaren (figur 37).



Figur 35. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierad effekt i återkokaren vid ett etylenglykolflöde på 5 000 kg/h. Nedre: Förlust av etanol respektive etylenglykol som funktion av varierad effekt i återkokaren vid ett etylenglykolflöde 5 000 kg/h.



Figur 36. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierad mängd etylenglykol. Nedre: Förlust av etanol respektive etylenglykol som funktion av varierad mängd etylenglykol.



Figur 37. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierad effekt i återkokaren vid ett etylenglykolflöde på 8 500 kg/h. Nedre: Förlust av etanol respektive etylenglykol som funktion av varierad effekt i återkokaren vid ett etylenglykolflöde 8 500 kg/h.

Utifrån känslighetsanalyserna för 50 % etanol som gjorts ovan, valdes inställningarna för kolonn 3 som presenteras i tabell 12.

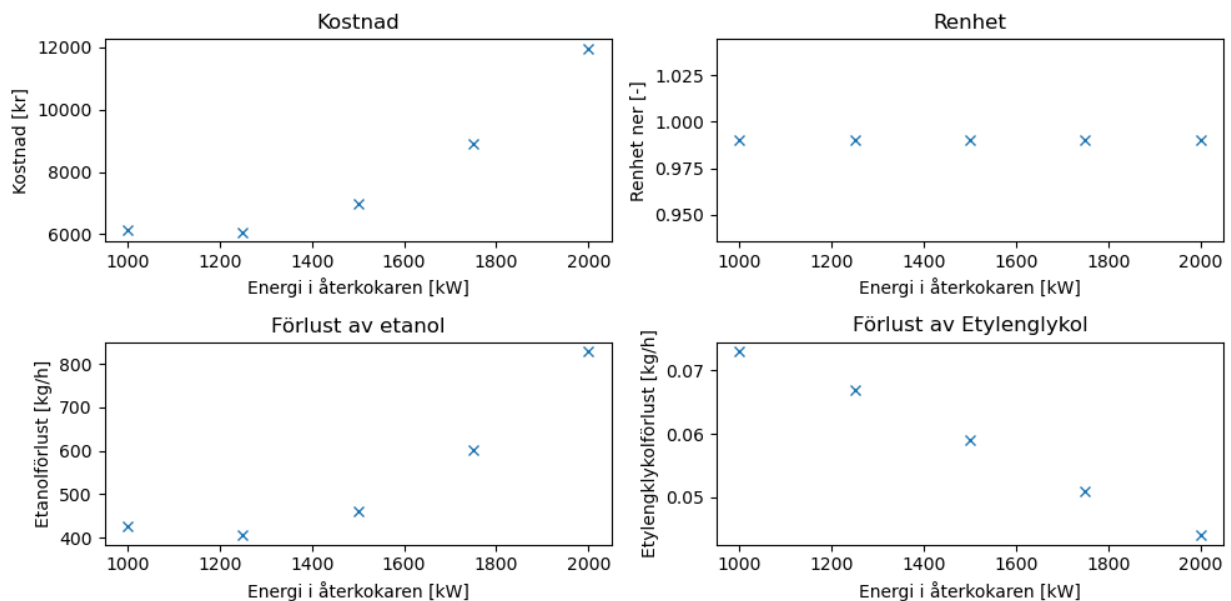
Tabell 12. Valda inställningar för simulering av kolonn 3 och 50 % etanol.

Parameter	Effekt i återkokaren [kW]	Matarbottnar [-]	Bottnar [st]	Tryck topp [Bar(a)]	Tryck botten [Bar(a)]	Etylenglykol [kg/h]
Värde	1 925	4 och 11	17	1	1	8 500

3.3.5.3. 25 % etanol

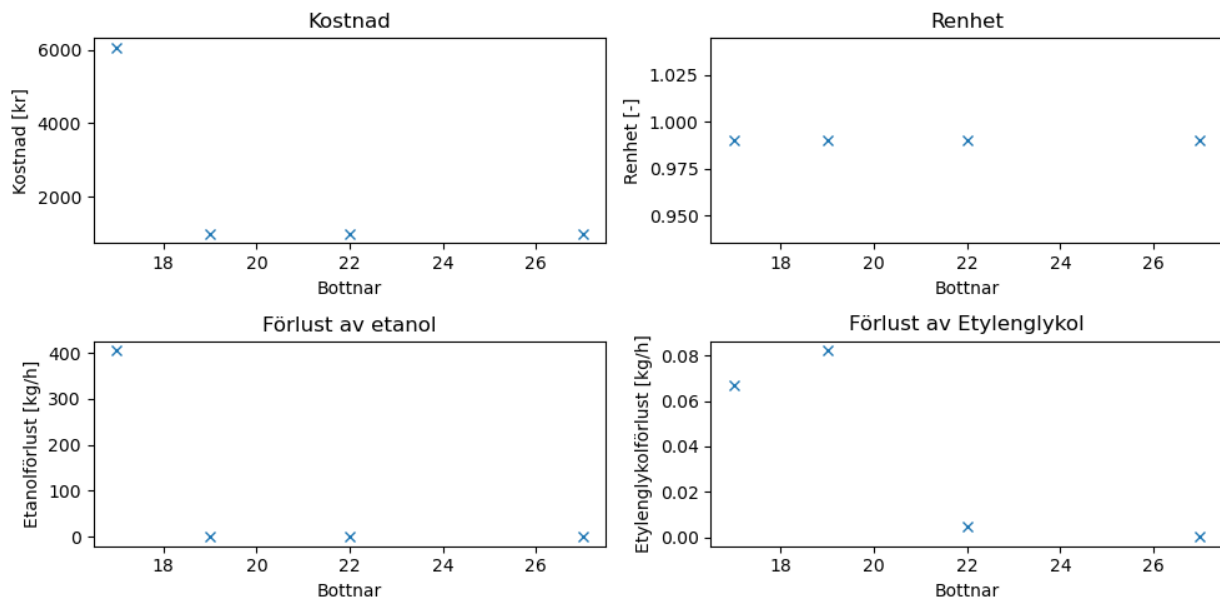
Resultatet för kolonn 3, då 25% etanol används, visas i figur 38 till 42 nedan. Ursprungliga inställningar för kolonnen är matarbottnar på bottnar 4 och 11 för totalt 17 bottnar, med tryck av 1 bar(a) genom hela. Först undersöktes varierad effekt i återkokaren vid konstant mängd etylenglykol (5000 kg/h). Detta resultat illustreras i figur 38 nedan. Här kan avläsas att det är fördelaktigt att hålla låg energitillförsel, för att minska etanolförlusten. Dock nås enbart en minimal förlust av etanol på ungefär 400 kg/h, vilket medför en hög minimikostnad. Detta nås vid 1 250 kW i återkokaren.

Vid detta fall går det inte, med den andel metanol som återfinns i simuleringen, att nå en renhet i toppen på 96 % etanol. Därför är målet för fallet med 25 % etanol att istället uppnå totalt 99 % etanol och metanol i toppprodukten, tillsammans.



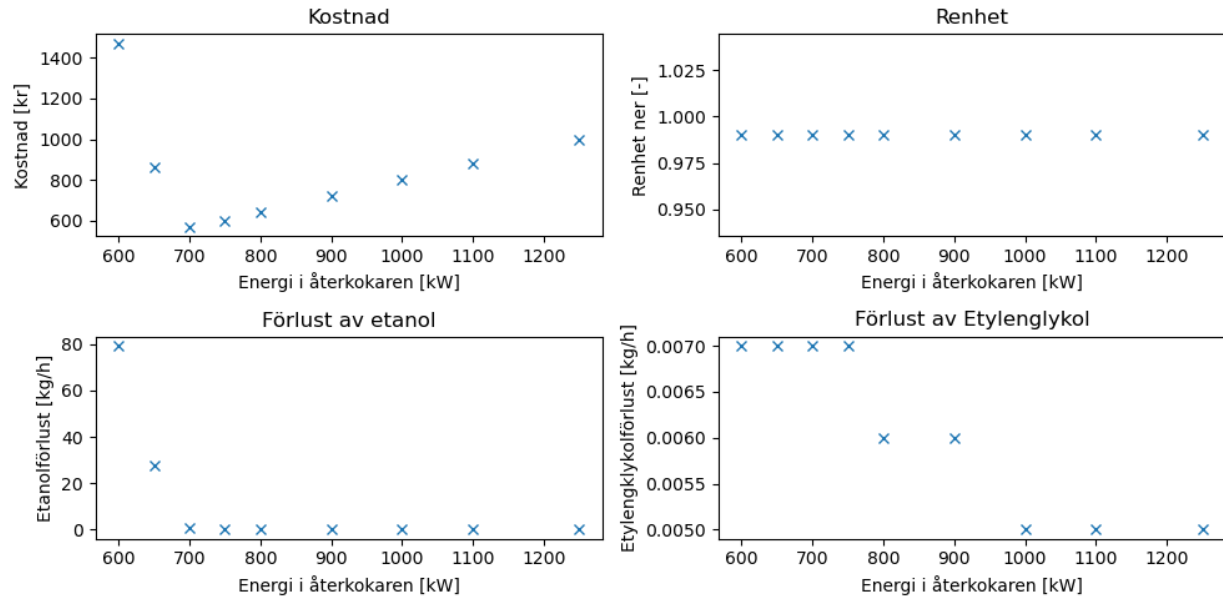
Figur 38. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierad effekt i återkokaren vid ett etylenglykolflöde på 5 000 kg/h. Nedre: Förlust av etanol respektive etylenglykol som funktion av varierad effekt i återkokaren vid ett etylenglykolflöde 5 000 kg/h. Kolonnen har 17 bottnar.

Sedan undersöktes antal bottnar. Resultatet återfinns i figur 39 nedan, och visar att driftkostnaden minskar avsevärt genom att förstora kolonnen från 17 bottnar till 19, och sedan planar ut över detta antal. Detta gäller vid en energitillförsel av 1 250 kW i återkokaren. Förlusten av etanol följer samma mönster, medan förlusten av etylenglykol är låg i alla fall.



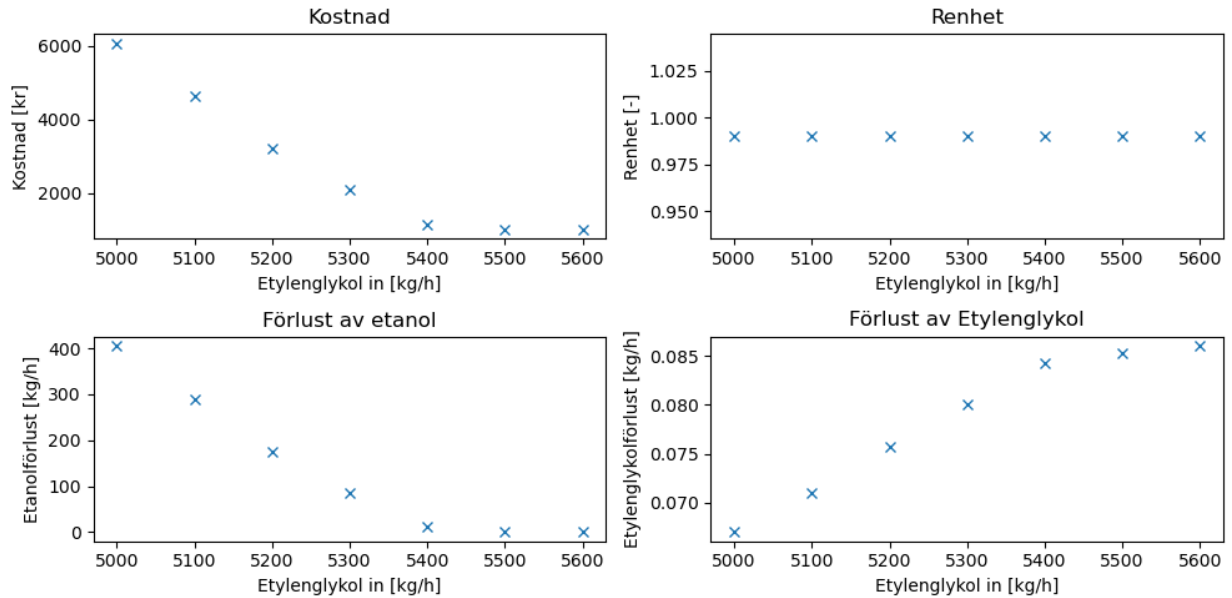
Figur 39. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierande antal bottnar. Nedre: Förlust av etanol respektive etylenglykol som funktion av varierande antal bottnar.

Därefter testades att återigen variera effekt i återkokaren, vid kolonnstorlek motsvarande 22 bottnar och ett etylenglykolflöde på 5 000 kg/h. Resultatet visas i figur 40 nedan. Här syns ett kostnadsminimum vid en effekt på 700 kW, därefter avstannar minskningen av etanolförlusten, och kostnaden börjar öka med energikostnaden.

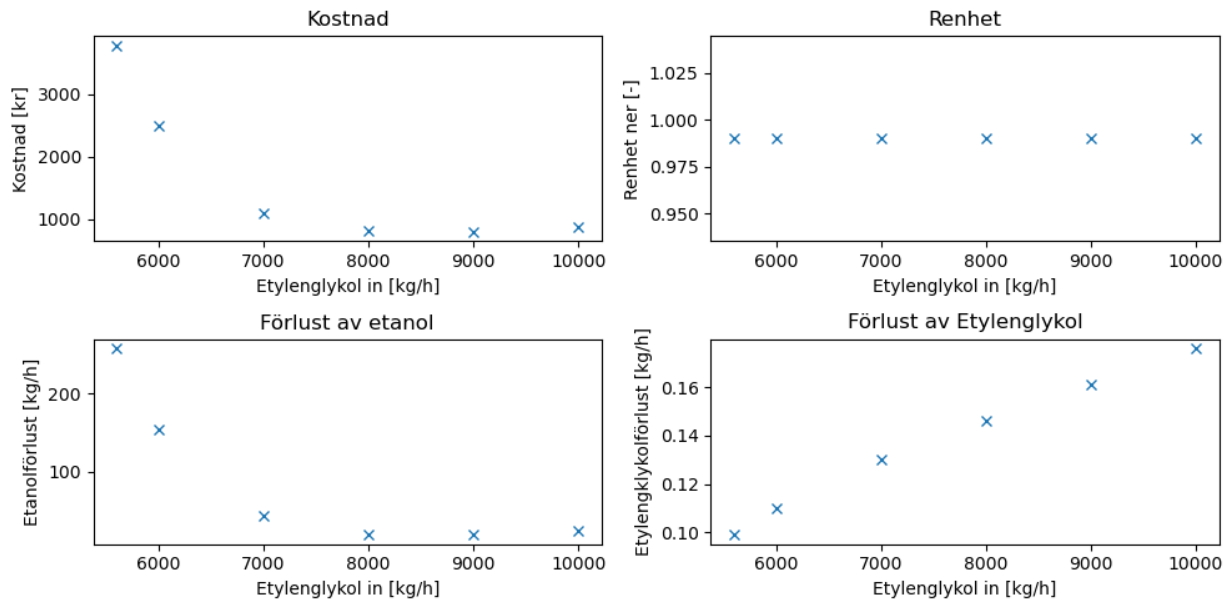


Figur 40. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierad effekt i återkokaren vid ett etylenglykolflöde på 5 000 kg/h. Nedre: Förlust av etanol respektive etylenglykol som funktion av varierad effekt i återkokaren vid ett etylenglykolflöde 5 000 kg/h. Kolonnen har 22 bottenar.

Därefter varierades mängden etylenglykol vid 17 bottenar istället. Resultatet av detta visas i figur 41 och 42 nedan där figur 41 visar för en effekt i återkokaren på 1 250 kW och figur 42 för en effekt på 700 kW. Här syns en betydlig förbättring av driftkostnaden vid 700 kW jämfört med 1 250 kW. Det krävs dock en större mängd etylenglykol för 700 kW. 17 bottenar med 1 250 kW och 5 500 kg/h etylenglykol bedöms som tillräckligt. Det är däremot en avvägning mellan storlek på kolonn, mängd etylenglykol samt energi i återkokaren.



Figur 41. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierad mängd etylenglykol. Nedre: Förlust av etanol respektive etylenglykol som funktion av varierad mängd etylenglykol. Effekten i återkokaren är satt till 1 250 kW.



Figur 42. Övre: Driftkostnad respektive etanolens renhet, som funktion av varierad mängd etylenglykol. Nedre: Förlust av etanol respektive etylenglykol som funktion av varierad mängd etylenglykol. Effekten i återkokaren är satt till 700 kW.

Utifrån känslighetsanalyserna för 25 % etanol som gjorts ovan, valdes inställningarna för kolonn 3 som presenteras i tabell 13.

Tabell 13. Valda inställningar för simulering av kolonn 3 och 25 % etanol.

Parameter	Effekt i återkokaren [kW]	Matarbottnar [-]	Bottnar [st]	Tryck toppen [Bar(a)]	Tryck botten [Bar(a)]	Etylenglykol [kg/h]
Värde	1 250	4 och 11	17	1	1	5 500

3.3.5.4. Sammanställning kolonn 3

I tredje kolonnen skiljer sig framförallt energiförbrukningen och mängden etylenglykol för de olika mängderna etanol. Det krävs mellan 1 250 kW (25 % etanol) och 4 000 kW (75 % etanol). Däremot går det att minska energin i återkokaren ifall 22 bottnar används, till 700 kW i fallet med 25 %. För 17 bottnar krävs annars 1 250 kW för detta fall. Mängden etylenglykol skiljer sig mellan 15 000 kg/h (75 %) och 5 500 kg/h (25 %).

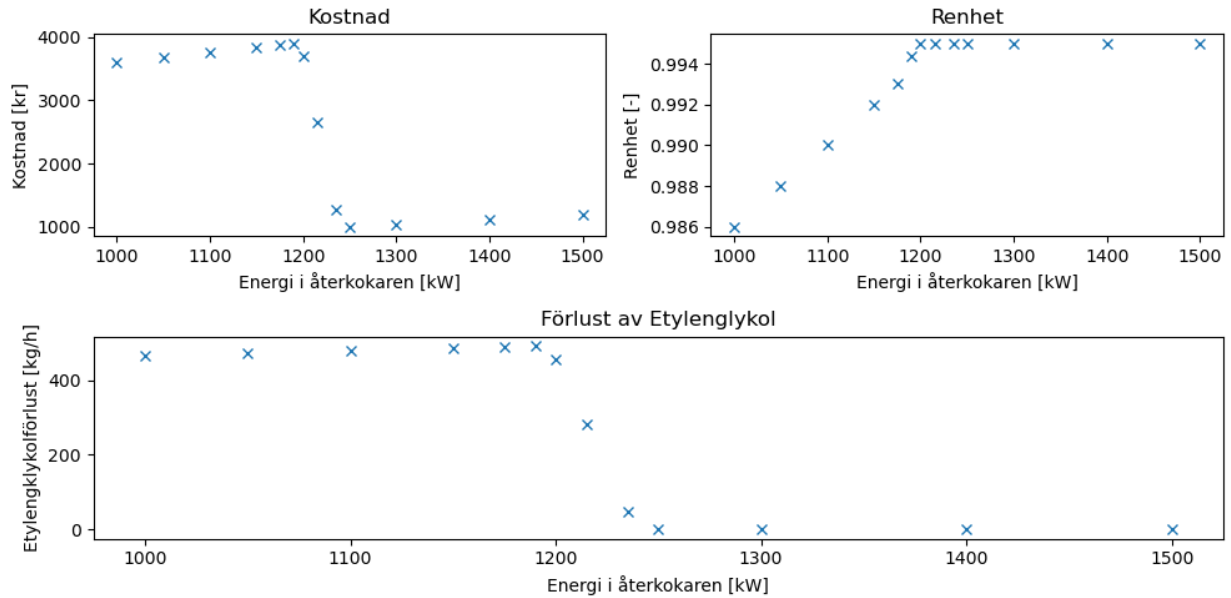
Gemensamt för alla fallen är att kolonnen opererar bäst vid matarbottenkvoter på 4 och 11 av 17. Trycket bedöms vara gynnsamt vid 1 bar(a) genom hela kolonnen.

3.3.6. Destillation av etylenglykol - Kolonn 4

Efter den extraktiva destillationen skickas bottenprodukten vidare till ytterligare en destillationskolonn, kolonn 4. Denna kolonn är till för att uppnå den ursprungliga renheten av etylenglykol för att möjliggöra återvinning tillbaka till kolonn 3. Målet som sattes för kolonn 4 var 99.5% ren etylenglykol i destillatet. I dessa känslighetsanalyser undersöktes hur parametrarna driftkostnad samt renhet och förlust av etylenglykol påverkades under olika förutsättningar.

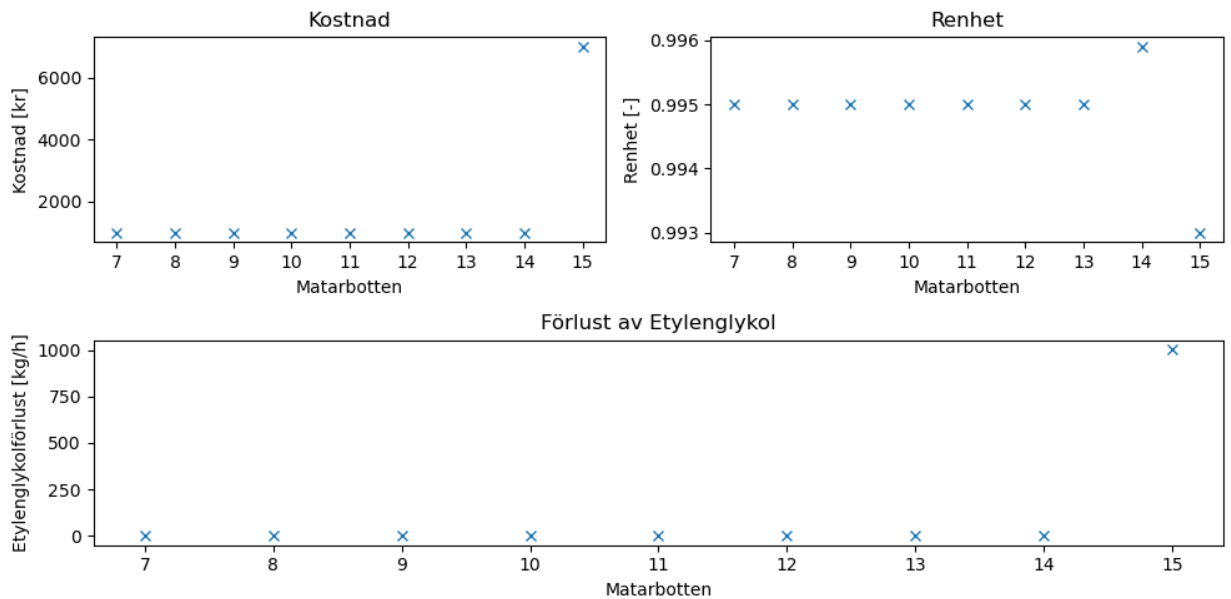
3.3.6.1. 75 % etanol

Först undersöktes fallet för 75 % etanol. I figur 43 nedan presenteras hur effekten i återkokaren påverkade driftparametrarna. Under denna körning användes en matarbotten på 8, totala bottnar på 16, och tryck i toppen på 1 bar(a), och i botten 0,1 bar(a). Vid en effekt på 1 250 kW uppnåddes en låg driftkostnad, hög renhet och även låg förlust av etylenglykol.



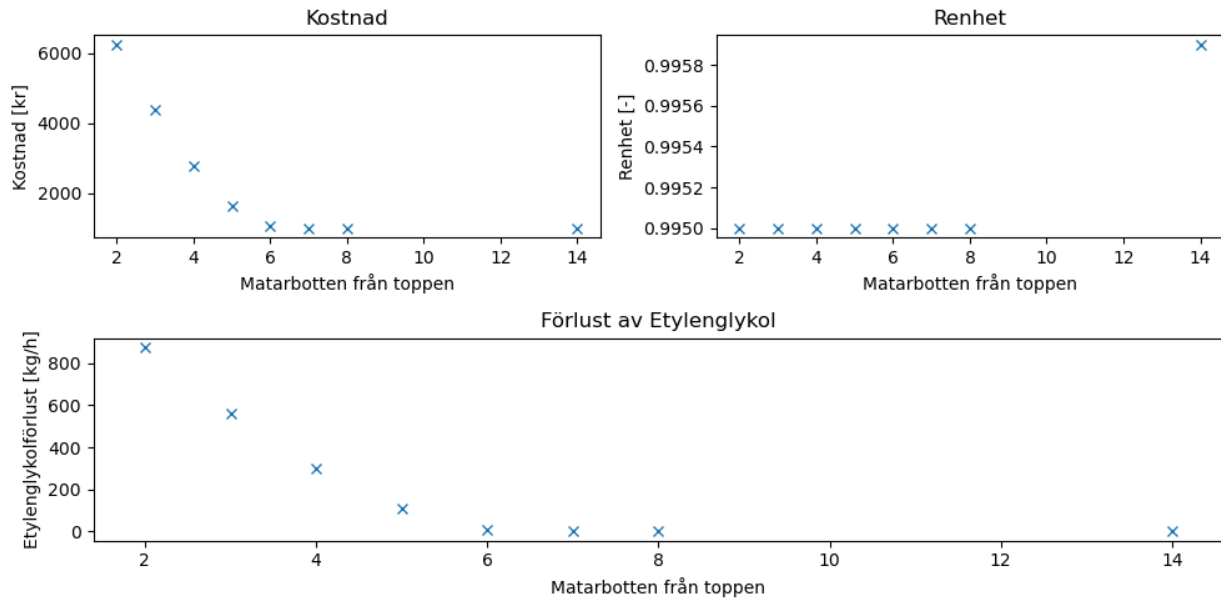
Figur 43. Övre: Driftkostnad respektive renhet av etylenglykol, som funktion av varierad effekt i återkokaren. Nedre: Förlust av etylenglykol som funktion av varierad effekt i återkokaren.

Därefter varierades matarbotten vid den valda effekten på 1 250 kW, samt resterande inställningar samma som ovan, och resultatet visas i figur 44 nedan. Det kan avläsas att om etylenglykolen matas in för långt ner i kolonnen uppstår stora förluster av etylenglykol, renhetskravet uppnås ej, och kostnaden blir hög. Vid matarbotten två bottnar nedifrån eller högre, uppnås en effektiv separation.



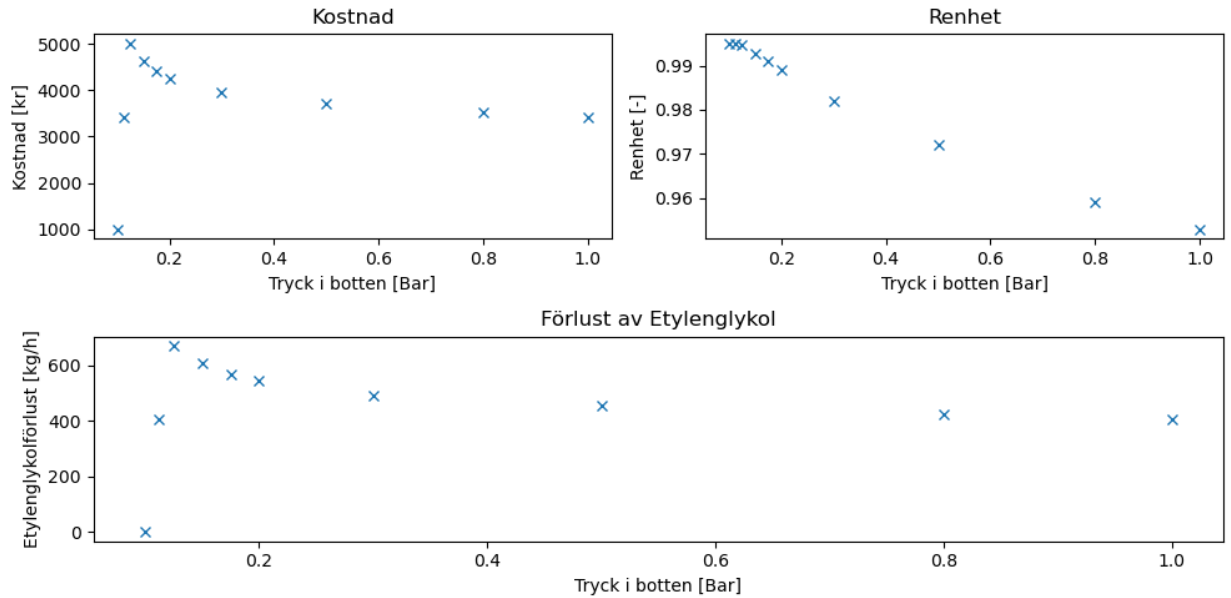
Figur 44. Övre: Driftkostnad respektive renhet av etylenglykol, som funktion av varierad matarbotten. Nedre: Förlust av etylenglykol som funktion av varierad matarbotten.

Därför undersöktes sedan olika antal bottnar från toppen till matarbotten, med konstant 2 bottnar under matarbotten. Resultatet presenteras i figur 45 nedan. Här syns en förbättring vid införande av fler bottnar över matarbotten, med utplaning 6-7 bottnar från toppen.

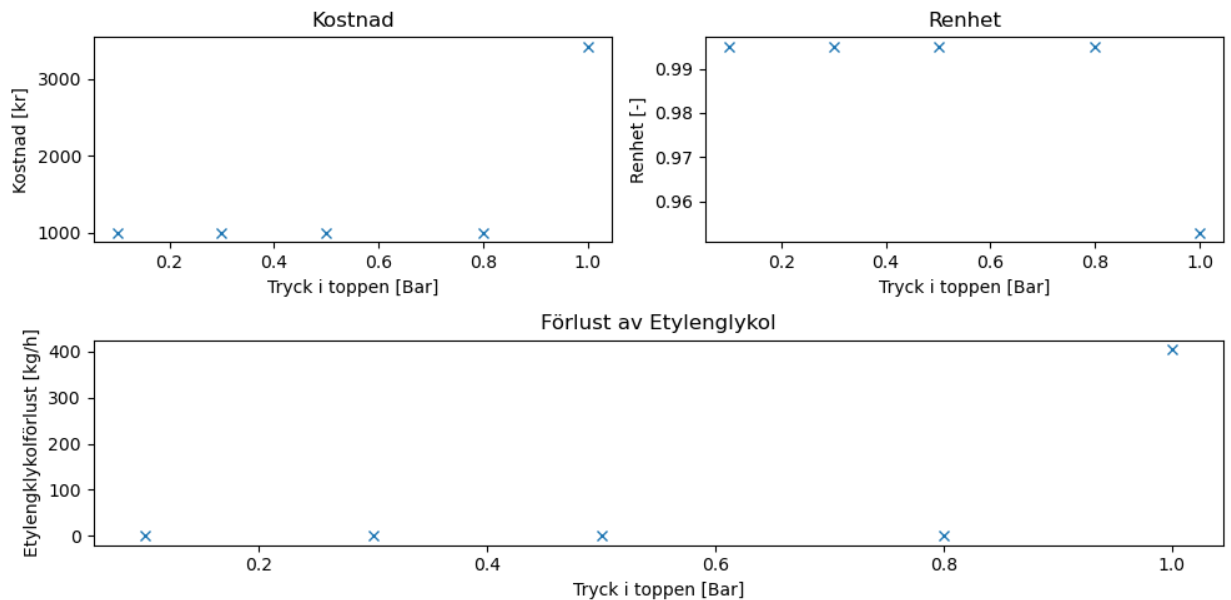


Figur 45. Övre: Driftkostnad respektive renhet av etylenglykol, som funktion av varierat antal matarbottnar från toppen, med konstant 2 st bottnar under matarbotten. Nedre: Förlust av etylenglykol som funktion av varierat antal matarbottnar från toppen, med konstant 2 st bottnar under matarbotten.

Slutligen undersöktes tryckprofilen i kolonn 4, med matarbotten 7 bottnar från toppen och 2 från botten, därmed en kolonn med totalt 9 bottnar. Figur 46 visar varierat tryck i botten vid 1 bar(a) i toppen och figur 47 visar varierat tryck i toppen vid 0,1 bar(a) i botten. Det visar sig här vara fördelaktigt att hålla lågt tryck i botten av kolonnen samt ett tryck något under atmosfärstryck i toppen av kolonnen.

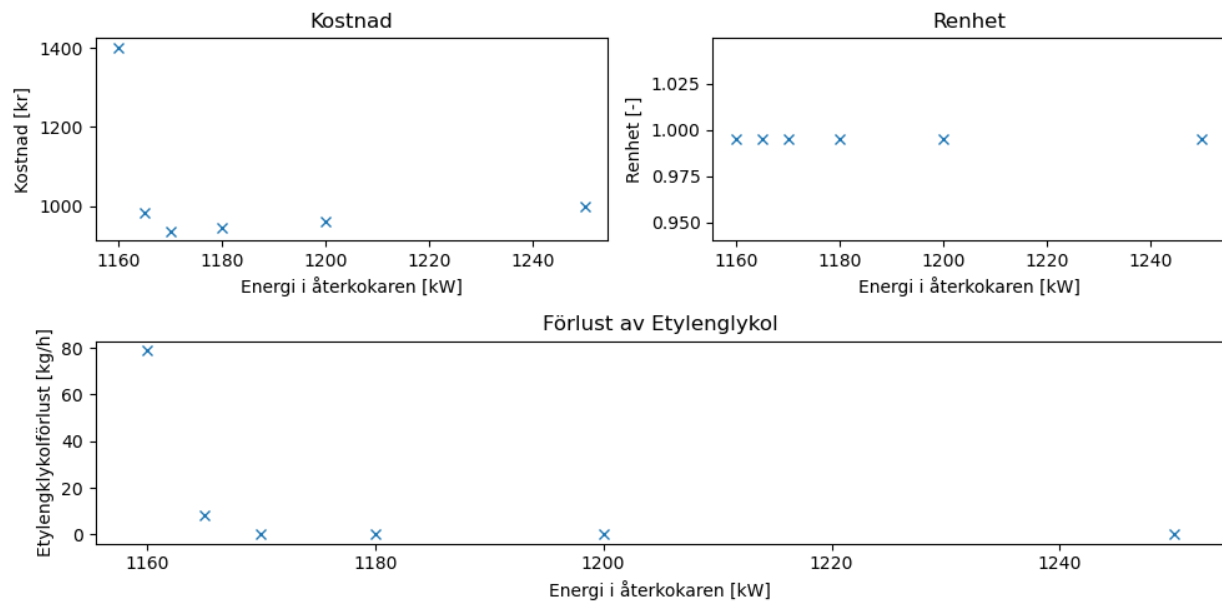


Figur 46. Övre: Driftkostnad respektive renhet av etylenglykol, som funktion av varierat tryck i botten av kolonnen. Nedre: Förlust av etylenglykol som funktion av varierat tryck i botten av kolonnen.



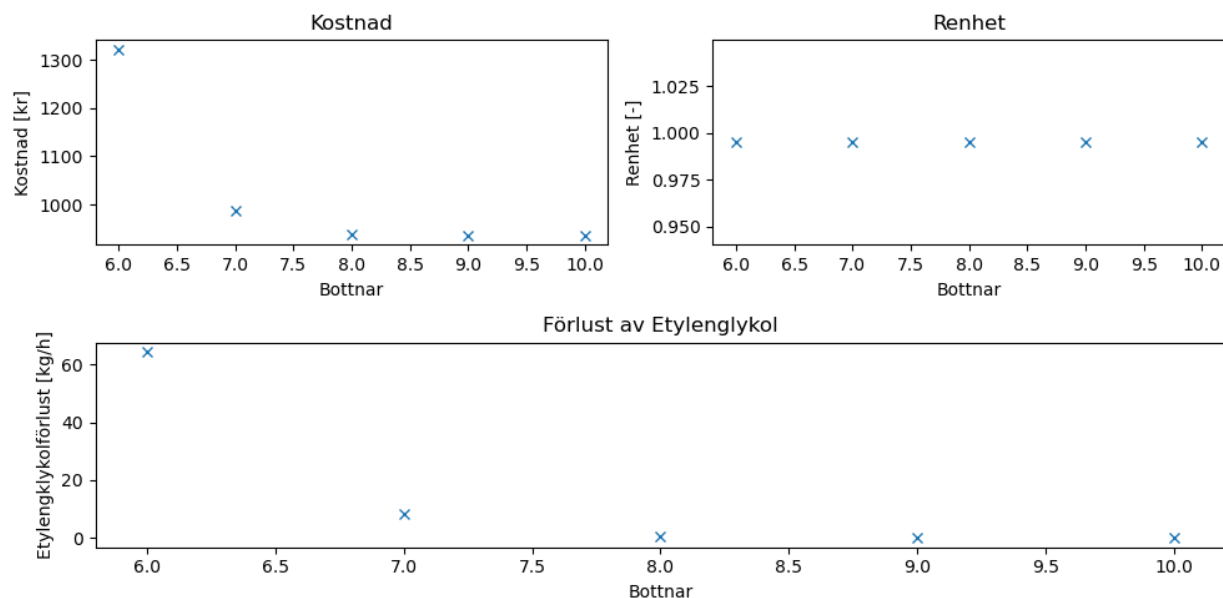
Figur 47. Övre: Driftkostnad respektive renhet av etylenglykol, som funktion av varierat tryck i toppen av kolonnen. Nedre: Förlust av etylenglykol som funktion av varierat tryck i toppen av kolonnen.

Härnäst undersöktes en varierad effekt i återkokaren igen, nu med de inställningar som visade sig fungera bra ovan. Trycket är satt till 0,1 bar(a) genom hela kolonnen för att köra vid samma tryck över hela. Resultatet presenteras i figur 48 nedan. Här syns det att 1 170 kW i återkokaren ger den mest effektiva separationen.



Figur 48. Övre: Driftkostnad respektive renhet av etylenglykol, som funktion av varierad effekt i återkokaren. Nedre: Förlust av etylenglykol som funktion av varierad effekt i återkokaren.

Sedan undersöktes återigen ifall ett minskat antal bottnar var möjligt utan större kompromiss kring separation. Antalet bottnar varierades därför vid en konstant tillförsel av 1 170 kW i återkokaren. Resultatet återfinns i figur 49 och visar att det är mest fördelaktigt att förse kolonnen med 8 bottnar, med 2 bottnar under matarbotten, därefter ökar förlusten av etylenglykol. Detta är ett liknande resultat till det i figur 45, där totalt 8 bottnar, med matning på botten 6, kan ses som det bästa redan där.



Figur 49. Övre: Driftkostnad respektive renhet av etylenglykol som funktion av antal bottnar. Nedre: Förlust av etylenglykol som funktion av antal bottnar.

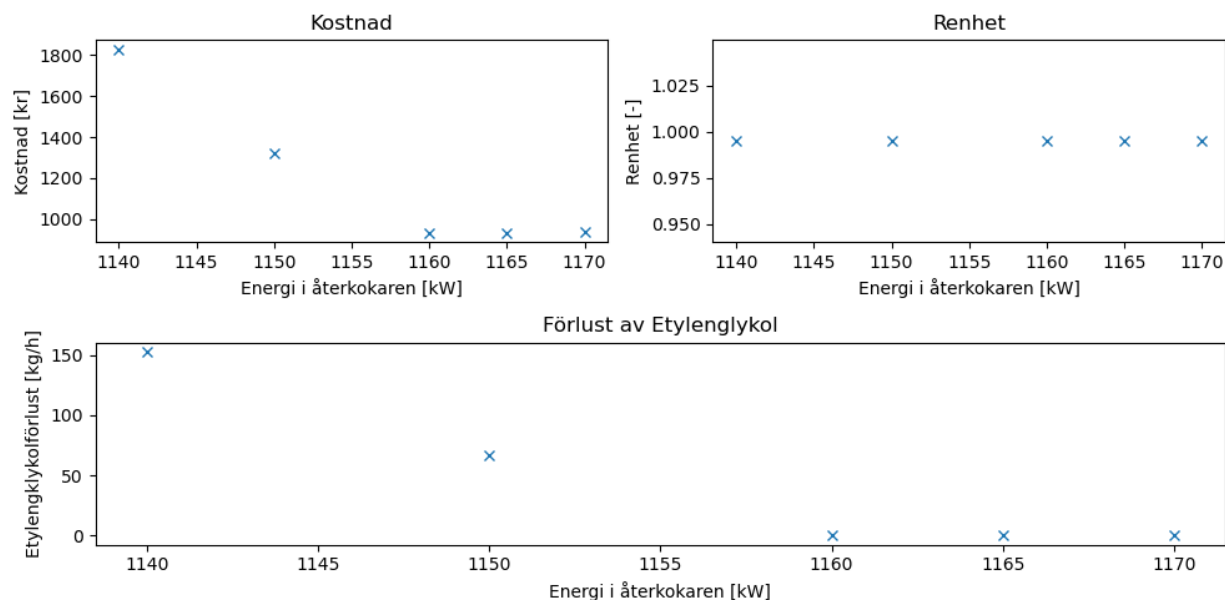
Utifrån känslighetsanalyserna för 75 % etanol som gjorts ovan, valdes inställningarna för kolonn 4 som presenteras i tabell 14.

Tabell 14. Valda inställningar för simulering av kolonn 4 och 75 % etanol.

Parameter	Effekt i återkokaren [kW]	Matarbotten [-]	Bottnar [st]	Tryck topp [Bar(a)]	Tryck botten [Bar(a)]
Värde	1 170	6	8	0,1	0,1

3.3.6.2. 50 % etanol

För kolonn 4 och fallet där 50% etanol används undersöktes effekten i återkokaren vid konstant antal bottnar (8) och matarbotten (6), samt ett tryck genom kolonnen på 0,1 bar(a). Resultatet illustreras i figur 50 nedan. Här kan det konstateras att det är mest fördelaktigt att använda en effekt på 1 165 kW, för alla parametrar.



Figur 50. Övre: Driftkostnad respektive renhet av etylenglykol, som funktion av varierad effekt i återkokaren. Nedre: Förlust av etylenglykol som funktion av varierad effekt i återkokaren.

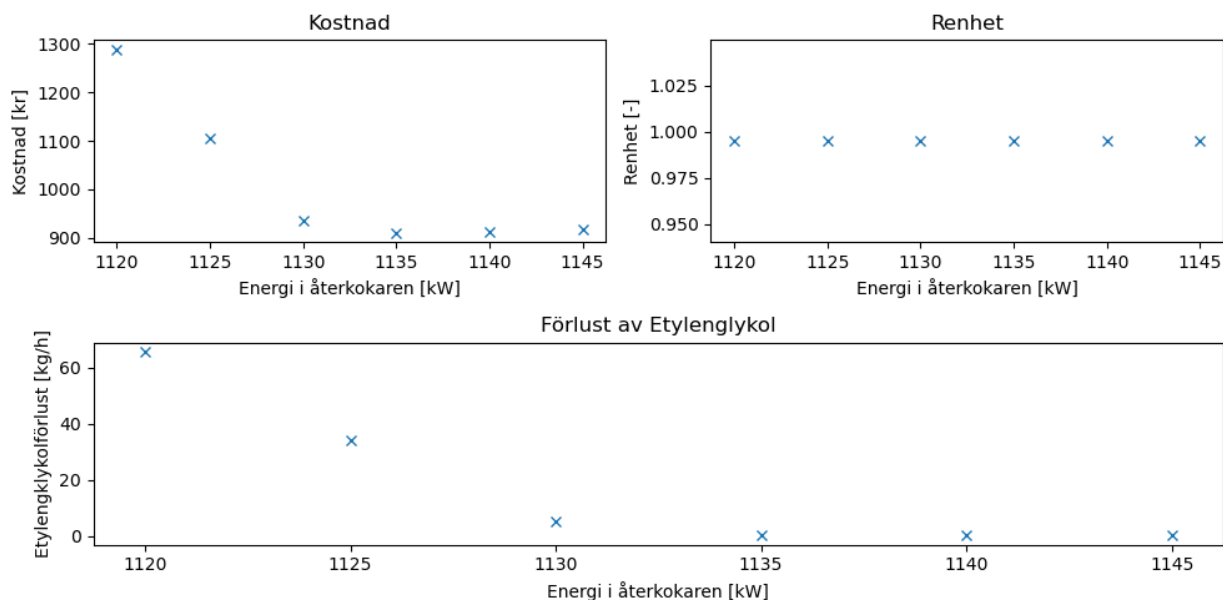
Utifrån känslighetsanalyserna för 50 % etanol som gjorts ovan, valdes inställningarna för kolonn 4 som presenteras i tabell 15.

Tabell 15. Valda inställningar för simulering av kolonn 4 och 50 % etanol.

Parameter	Effekt i återkokaren [kW]	Matarbotten [-]	Bottnar [st]	Tryck topp [Bar(a)]	Tryck botten [Bar(a)]
Värde	1 165	6	8	0,1	0,1

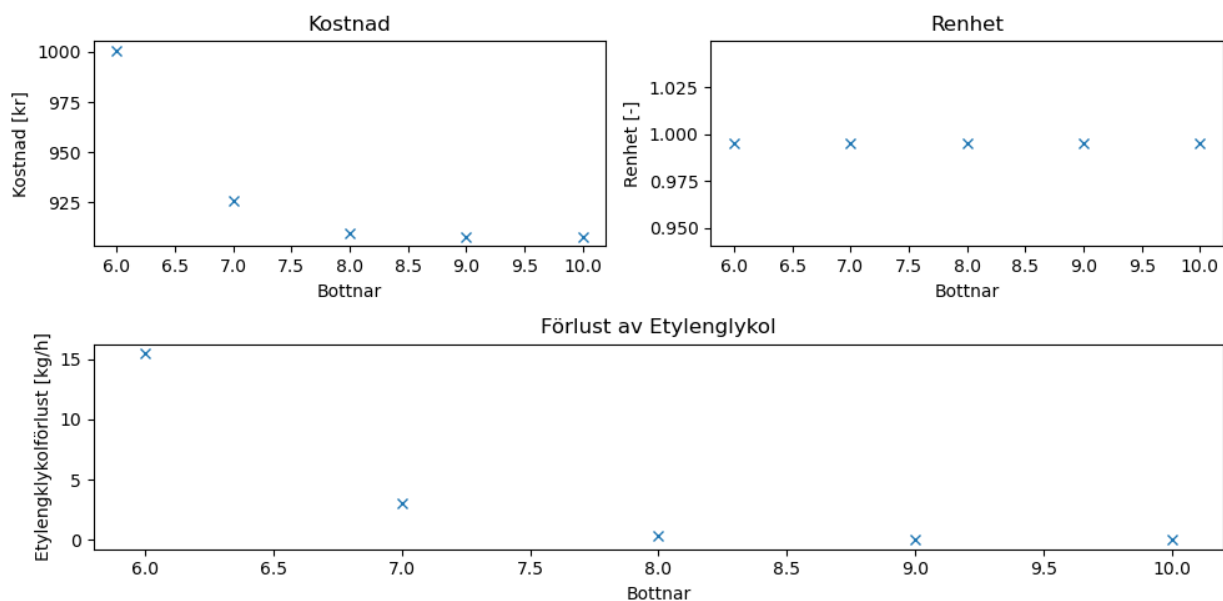
3.3.6.3. 25 % etanol

För fallet där 25% etanol används undersöktes effekten i återkokaren vid konstant antal bottnar (8) och matarbotten (6), vid 0,1 bar(a) genom hela kolonnen. Resultatet illustreras i figur 51 nedan. Här kan konstateras att det är mest fördelaktigt att använda en effekt på 1 135 kW, för alla parametrar.



Figur 51. Övre: Driftkostnad respektive renhet av etylenglykol, som funktion av varierad effekt i återkokaren. Nedre: Förlust av etylenglykol som funktion av varierad effekt i återkokaren.

Sist undersöktes antal bottnar vid konstant effekt på 1 135 kW, vilket illustreras i figur 52 nedan. Här syns att även för denna koncentration av etanol är det mest fördelaktigt att förse kolonnen med 8 bottnar. Därmed gäller det även för 50 % etanol, vilket är anledningen till att denna analys inte gjordes för koncentrationen.



Figur 52. Övre: Driftkostnad respektive renhet av etylenglykol som funktion av antal bottnar. Nedre: Förlust av etylenglykol som funktion av antal bottnar.

Utifrån känslighetsanalyserna för 25 % etanol som gjorts ovan, valdes inställningarna för kolonn 4 som presenteras i tabell 16.

Tabell 16. Valda inställningar för simulering av kolonn 4 och 25 % etanol.

Parameter	Effekt i återkokaren [kW]	Matarbotten [-]	Bottnar [st]	Tryck topp [Bar(a)]	Tryck botten [Bar(a)]
Värde	1 135	6	8	0,1	0,1

3.3.6.4. Sammanställning kolonn 4

I den sista kolonnen är körinställningarna nästan samma för alla fall. Effekten hamnar mellan 1 135 och 1 170 kW. För en tillräcklig separation bedömdes matarbotten placeras 2 bottnar från botten, och 6 bottnar från toppen. Trycket bedöms gynna separationen vid 0,1 bar(a) genom hela kolonnen. Däremot antyds det i figur 47 att trycket i toppen enbart behöver vara under atmosfärstryck, och inte 0,1 bar(a). Detta är dock enbart bestämt vid ett sett av andra parametrar.

3.3.7. Sammanställt resultat för simulering

För återvinning av lösningsmedel krävdes totalt fyra destillationstorn. Nedan presenteras en sammanställning av de operativa parametrarna som togs fram i simuleringen, i tabell 17. Tabellen visar resultat för respektive kolonn och täcker hela intervallet, 25-75 % etanol. För respektive kolonn presenteras i tabell 18 även uppnådd renhet, förluster och mängd azeotropbrytare. En simulering av upprensning av etanol utan extraktiv destillation utfördes också. Dessa utfördes ej med samma noggrannhet då det ovan nämnts att denna metod ej är ekonomisk. De korta simuleringsförsöken påvisar detsamma.

Tabell 17. Sammanställning av de operativa parametrarna för de fyra kolonnerna i processen över hela spannet 75 / 50 / 25 % etanol. Längst till höger presenteras den totala effekten som krävs för de fyra kolonnerna för respektive mängd etanol.

	Kolonn 1	Kolonn 2	Kolonn 3	Kolonn 4	Totalt
Effekt [kW]	16 750 / 6 750 / 3 850	3 530	4 000 / 1 925 / 1 250	1 170 / 1 165 / 1 135	25 450 / 13 370 / 9 765
Antal bottnar [st]	15	30	17	8	-

Matarbotten [-]	5	15	4, 11	6	-
Reflux ratio [-]	0,178 / 0,106 / 0,0792	0,787	0,348 / 0,706 / 1,72	0,212 / 0,102 / 0,0613	-
Tryck topp [Bar(a)]	1	1	1	0,1	-
Tryck botten [Bar(a)]	0,5	0,2	1	0,1	

Tabell 18. Sammanställning av de resultat som uppnåddes för de fyra kolonnerna i processen över hela spannet 25-75 % etanol.

	Kolonn 1	Kolonn 2	Kolonn 3	Kolonn 4
Renhet	99,997 % bioolja i bottenprodukten	99,997 % bioolja i bottenprodukten 99,73 % butanol i topprodukten	96,00 % ren etanol i topprodukten (99,00 % med metanol inräknat)	99,50 % etylenglykol
Förluster	0,27 % / 0,13 % / 0,10 % bioolja 0,00 % Etanol	0,38 % bioolja 0,0010 % Butanol	0,011 % / 0,010 % / 0,022 % etanol 0,0244 % / 0,0058 % / 0,0016 % etylenglykol	0,0026 % / 0,0019 % / 0,0060 % etylenglykol
Övrigt	-	-	5 500 - 15 000 kg/h etylenglykol	-

I tabell 17 syns det att effekten som behöver tillföras kolonn 1, alltså första separationen, är signifikant beroende av mängden etanol som används i processen. Det krävs 3 850 kW för fallet med 25 % etanol jämfört med 17 000 kW för 75 % etanol. Detta gäller även kolonn 3, alltså den extraktiva destillationen, där det går mellan 1 250 och 3 480 kW. Mängden etanol påverkar även mängden etylenglykol som behövs i kolonn 3, vilket kan avläsas i tabell 18. Sammanslaget över kolonner 1 och 2 syns det att förlusten av

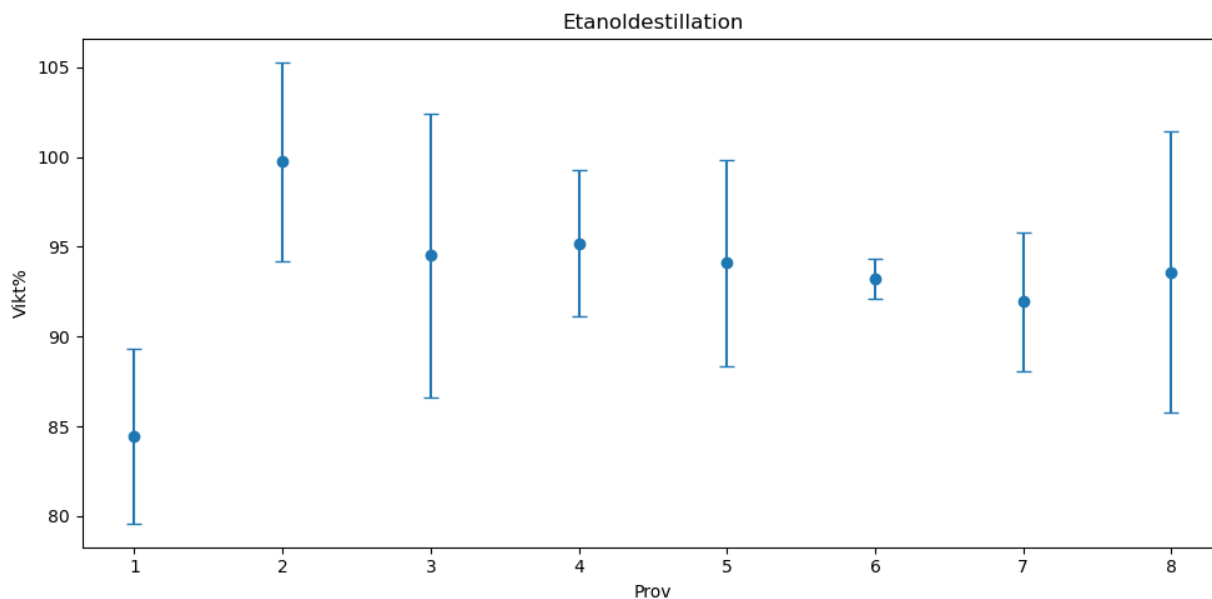
bioolja hamnar mellan 0,48 och 0,65 % av totala utgående strömmen från förvätskningsreaktorn, beroende på mängd etanol i flödet.

3.4. Laborativ verifikation

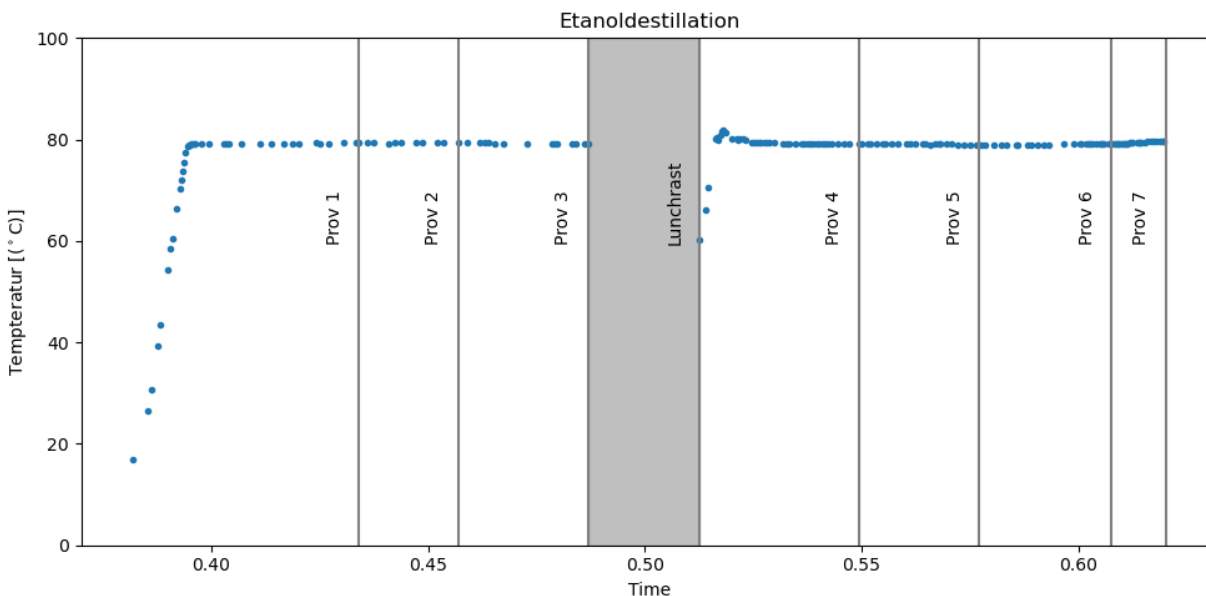
Nedan sammanställs resultaten från den laborativa verifikationen. Detta inkluderar resultat från HPLC analyser av de prov som togs på destillat, från separation av etanol och sedan butanol.

3.4.1. HPLC destillat från första separationen (etanol)

Vid första destillationen togs kontinuerligt prover på destillatet vid sju tillfällen. Koncentrationen för respektive prov presenteras i figur 53 nedan. Det åttonde provet representerar hela destillatet från första separationen. Koncentrationen av etanol i destillatet pendlar mellan 84-99 vikt%, med lägst koncentration vid första provtagningen och högst koncentration vid andra provtagningen. Första provet hamnar runt 85 % etanol, medan prover 2 till 7 hamnar kring 95 % etanol. Den kokande vätskans temperatur registrerades under hela destillationsförloppet, vilket presenteras i figur 54 nedan. I figuren syns att kokningen höll näst intill konstant temperatur under hela förloppet, där prov 1 samlar upp allt som kokar mellan 0 och 80 °C.



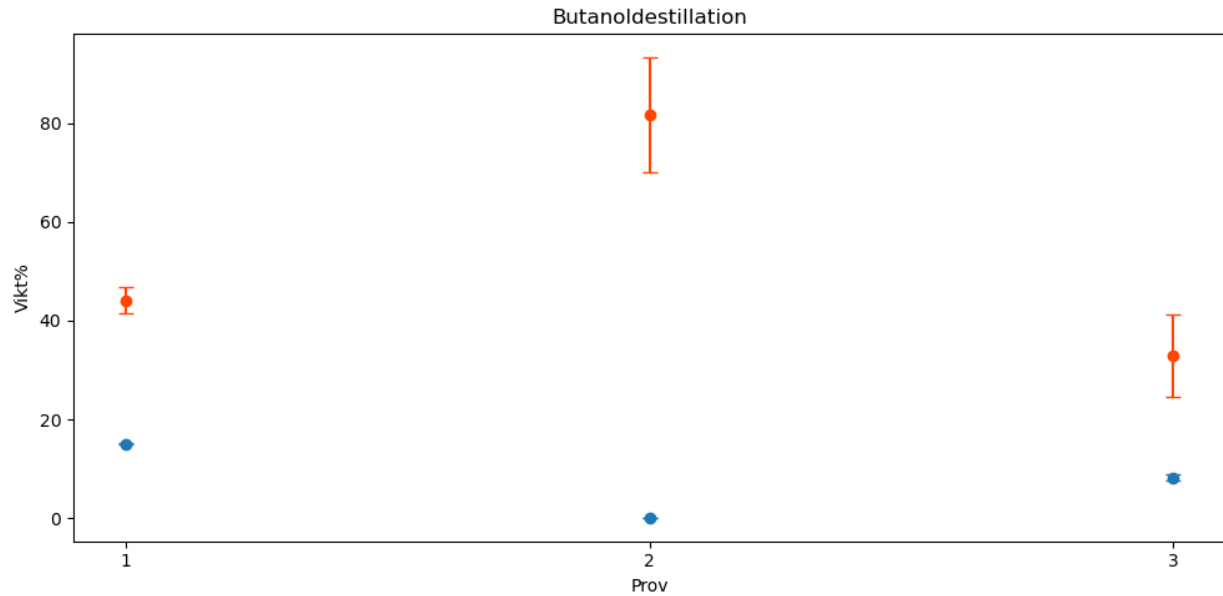
Figur 53. Koncentration uttryckt som vikt% etanol för respektive prov från etanoldestillationen. Prickarna motsvarar medelvärdet av de tre replikat som gjordes på varje prov, och felstaplar är baserade på ± 1 standardavvikelse.



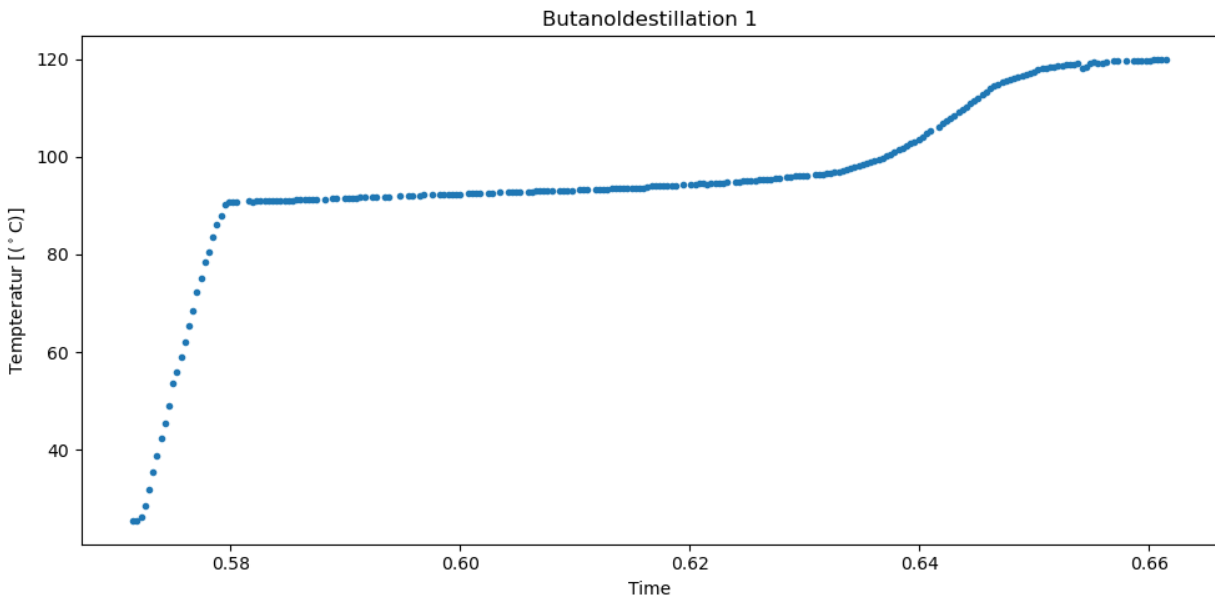
Figur 54. Temperaturprofil över etanoldestillationen. De vertikala strecken indikerar tid för respektive provtagning.

3.4.2. HPLC destillat från andra separationen (butanol)

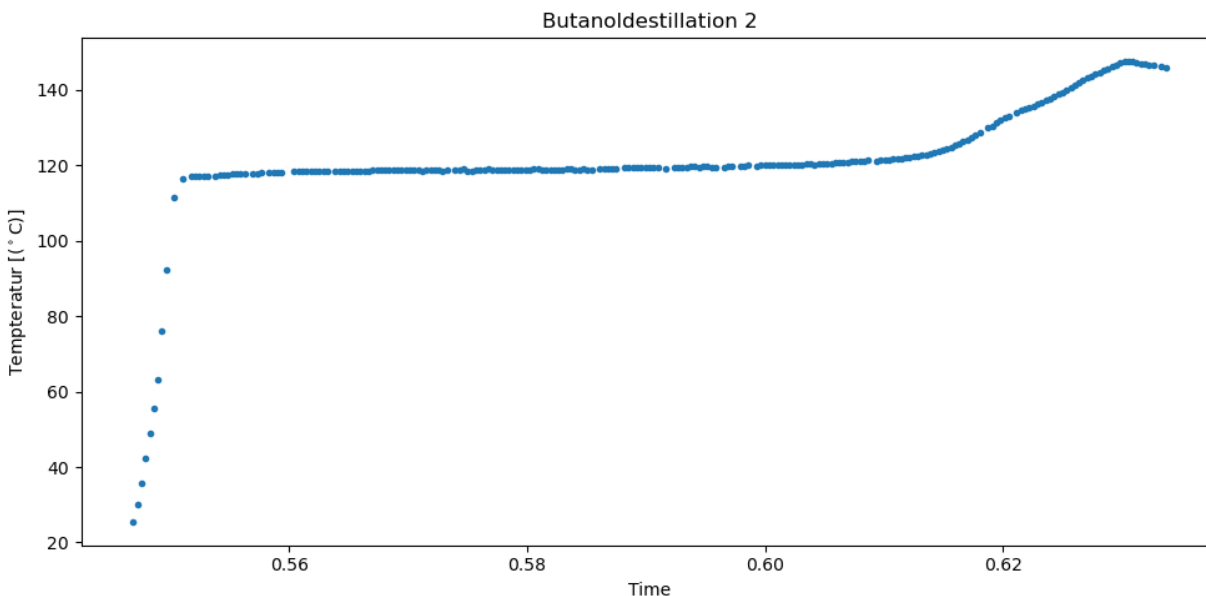
Vid destillation av butanol togs ett prov på destillatet efter både den första och den andra omgången. Koncentration för respektive prov presenteras i figur 55 nedan. Det tredje provet representerar hela destillatet från andra separationen. Vid första omgången av andra separationen (prov 1 i figur 55) återstod som förväntat en del etanol i bioljälösningen, vilket enligt analysen blev cirka 15 vikt% i destillatet. Denna etanol verkar ha avlägsnats helt vid andra omgången, då analysen inte påvisade någon etanol i dessa prover. Koncentrationen av butanol i destillatet uppgår i första omgången till omkring 44 vikt%, och i den andra till runt 81 vikt%. Likt vid föregående destillation av etanol, registrerades den kokande vätskans temperatur även här. Temperaturprofilen för respektive omgång presenteras i figurer 56 och 57 nedan. Här syns att koktemperaturen ökar successivt under hela destillationsförloppet, med en kraftigare ökning i slutet. Under första destillationen håller temperaturen runt 90 °C fram till en ökning upp till 120 °C. I den andra omgången av destillationen håller sig temperaturen runt 120 °C, fram tills en ökning upp till nästan 150 °C. Dessa kokpunkter representerar temperaturen i botten av kolonnen, inte i kondensorn.



Figur 55. Koncentration uttryckt som vikt% butanol och etanol för respektive prov från butanoldestillationen. Prickarna motsvarar medelvärdet av de tre replikat som gjordes på varje prov, och felstaplar är baserade på ± 1 standardavvikelse. Orange markering är butanol och blå markering är etanol.



Figur 56. Temperaturprofil över första omgången butanoldestillation.



Figur 57. Temperaturprofil över andra omgången butanoldestillation.

3.5. Teknoekonomisk analys

Den slutgiltiga processen som presenteras i rapporten innehåller 4 destillationskolonner, en förvätskningsenhet och en enhet för separation av vatten i ett dekantorsteg. De två sistnämnda kommer inte att bedömas i kostnadsanalysen för detta projekt. Genom att kombinera utrustningskostnaden med tilläggskostnader, uppskattas följande för respektive fall och enhet enligt tabeller 19, 20, 21 och 22 nedan. Kostnaderna presenteras i dollar.

I tabell 19 syns vad som ingår i utrustningskostnaden för samtliga kolonner. Dessa fem kostnader är kostnaderna för en kondensator, kondensatorackumulator, återkokare, refluxpump samt självaste tornet.

Tabell 19. Kostnader som ingår i utrustningskostnad.

Enhet	Kondensator	Kondensator-ackumulator	Återkokare	Refluxpump	Torn
-------	-------------	-------------------------	------------	------------	------

Tabell 20. Kostnader i USD för fallet med 75 % etanol.

Typ av kostnad	Pålägg	Kolonn 1	Kolonn 2	Kolonn 3	Kolonn 4	Summa
Utrustning	Utrustning	1 876 700	956 200	695 300	250 200	3 778 400
Tillbehör	100 % på	1 876 700	956 200	695 300	250 200	3 778 400

	utrustning					
Installation	50 % på utrustning	938 350	478 100	347 650	125 100	1 889 200
Byggnader	25 % på utrustning	469 175	239 050	173 825	62 550	944 600
Mark- anläggning	15 % på utrustning	281 505	143 430	104 295	37 530	566 760
<i>Summa direkta kapital- kostnader</i>	<i>290 % på utrustning</i>	<i>5 442 430</i>	<i>2 772 980</i>	<i>2 016 370</i>	<i>725 580</i>	<i>10 957 360</i>
Frakt och försäkring	4 % på utrustning	75 068	38 248	27 812	10 008	151 136
Tillägg för installation	70 % på installation	656 845	334 670	243 355	87 570	1 322 440
Ingenjörer	15 % på direkta kostnader	816 365	415 947	302 456	108 837	1 643 604
<i>Summa indirekta kapital- kostnader</i>	<i>Summa pålägg</i>	<i>1 548 278</i>	<i>788 865</i>	<i>573 623</i>	<i>206 415</i>	<i>3 117 180</i>
<i>Totala utrustnings- kostnader (TEC)</i>	<i>Summa av direkta och indirekta kapital- kostnader</i>	<i>6 990 708</i>	<i>3 561 845</i>	<i>2 589 993</i>	<i>931 995</i>	<i>14 074 540</i>
Oförut- sägbara kostnader	15 % på TEC	1 048 606	534 277	388 499	139 799	2 111 181
<i>Summa gräsrots- kostnader (TGRC)</i>	<i>Summa pålägg</i>	<i>8 039 314</i>	<i>4 096 122</i>	<i>2 978 491</i>	<i>1 071 794</i>	<i>16 185 721</i>

Tabell 21. Kostnader i USD för fallet med 50 % etanol.

Typ av kostnad	Pålägg	Kolonn 1	Kolonn 2	Kolonn 3	Kolonn 4	Summa
Utrustning	Utrustning	918 300	954 700	384 800	240 900	2 498 700
Tillbehör	100 % på utrustning	918 300	954 700	384 800	240 900	2 498 700
Installation	50 % på utrustning	459 150	477 350	192 400	120 450	1 249 350
Byggnader	25 % på utrustning	229 575	238 675	96 200	60 225	624 675
Mark-anläggning	15 % på utrustning	137 745	143 205	57 720	36 135	374 805
<i>Summa direkta kapital-kostnader</i>	<i>290 % på utrustning</i>	<i>2 663 070</i>	<i>2 768 630</i>	<i>1 115 920</i>	<i>698 610</i>	<i>7 246 230</i>
Frakt och försäkring	4 % på utrustning	36 732	38 188	15 392	9 636	99 948
Tillägg för installation	70 % på installation	321 405	334 145	134 680	84 315	874 545
Ingenjörer	15 % på direkta kostnader	399 461	415 295	167 388	104 792	1 086 935
<i>Summa indirekta kapital-kostnader</i>	<i>Summa pålägg</i>	<i>757 598</i>	<i>787 628</i>	<i>317 460</i>	<i>198 743</i>	<i>2 061 428</i>
<i>Totala utrustnings-kostnader (TEC)</i>	<i>Summa av direkta och indirekta kapital-kostnader</i>	<i>3 420 668</i>	<i>3 556 258</i>	<i>1 433 380</i>	<i>897 353</i>	<i>9 307 658</i>
Oförut-sägbara	15 % på TEC	513 100	533 439	215 007	134 603	1 396 149

kostnader						
<i>Summa gräsrotskostnader (TGRC)</i>	<i>Summa pålägg</i>	3 933 768	4 089 696	1 648 387	1 031 955	10 703 806

Tabell 22. Kostnader i USD för fallet med 25 % etanol.

Typ av kostnad	Pålägg	Kolonn 1	Kolonn 2	Kolonn 3	Kolonn 4	Summa
Utrustning	Utrustning	564 800	956 200	292 600	224 000	2 037 600
Tillbehör	100 % på utrustning	564 800	956 200	292 600	224 000	2 037 600
Installation	50 % på utrustning	282 400	478 100	146 300	112 000	1 018 800
Byggnader	25 % på utrustning	141 200	239 050	73 150	56 000	509 400
Mark-anläggning	15 % på utrustning	84 720	143 430	43 890	33 600	305 640
<i>Summa direkta kapitalkostnader</i>	<i>290 % på utrustning</i>	<i>1 637 920</i>	<i>2 772 980</i>	<i>848 540</i>	<i>649 600</i>	<i>5 909 040</i>
Frakt och försäkring	4 % på utrustning	22 592	38 248	11 704	8 960	81 504
Tillägg för installation	70 % på installation	197 680	334 670	102 410	78 400	713 160
Ingenjörer	15 % på direkta kostnader	245 688	415 947	127 281	97 440	886 356

<i>Summa indirekta kapital-kostnader</i>	<i>Summa pålägg</i>	465 960	788 865	241 395	184 800	1 681 020
<i>Totala utrustnings-kostnader (TEC)</i>	<i>Summa av direkta och indirekta kapital-kostnader</i>	2 103 880	3 561 845	1 089 935	834 400	7 590 060
Oförut-sägbara kostnader	15 % på TEC	315 582	534 277	163 490	125 160	1 138 509
<i>Summa gräsrots-kostnader (TGRC)</i>	<i>Summa pålägg</i>	2 419 462	4 096 122	1 253 425	959 560	8 728 569

I tabeller 20-22 syns det att den dyraste enheten är kolonn 1, som kostar nästan 1 900 000 USD för fallet med 75 % etanol. För fallet med 25 % etanol har denna kostnaden minskat till ungefär 600 000 USD. Därefter kommer kolonn 2, som även den har hög investeringskostnad. Den kostar nästan 1 000 000 USD i alla fall. Kolonner 3 och 4 kostar tillsammans nästan 1 000 000 USD med 75 % etanol och 500 000 USD med 25 % etanol.

Den totala summan för utrustningen är ungefär 3 800 000 USD för fallet med 75 % etanol och 2 000 000 USD för fallet med 25 % etanol. Dessa skalas med pålägg upp till 16 200 000 USD respektive 8 700 000 USD. Kostnaden för 75 % etanol är således ungefär dubbelt så hög som för 25 % etanol. För fallet med 50 % etanol hamnar den totala kostnaden på 10 700 000 USD, vilket är närmare fallet med 25 % etanol än med 75 % etanol.

4. Diskussion och slutsatser

Utifrån de resultat som presenterats följer en diskussion samt en efterföljande slutsats och möjligheter för vidareutveckling.

4.1 Diskussion

I detta avsnitt diskuteras simuleringen och den laborativa verifikationen. Därefter följer en jämförelse av dessa två moment.

4.1.1 Simulering

Den modell som simuleringen baserats på diskuteras först, följt av resultaten från simuleringen.

4.1.1.1. Modell

För att simulera biooljan och dess komponenter, tillsammans med etanol, metanol, vatten, butanol och etylenglykol, valdes NRTL som simuleringsmodell. Detta då NRTL modellerar polära interaktioner väl. De tunga komponenterna i biooljan innehåller ingen större andel polära ämnen, men dessa förväntas inte påverka separationen i kolonnerna i någon större utsträckning, utan enbart gå direkt ner. Istället förväntas lättare ämnen, med polära inslag, vara de ämnen som har möjlighet att gå både upp och ned i kolonnen, beroende på körinställningar. Terpenoiderna, de som kokar i den tidigare delen av biooljan, innehåller inga syremolekyler, eller något annat som gör dem polära. Dessa har därför inte typiska egenskaper som modelleras med NRTL, de bör däremot inte interagera avsevärt med de mer polära lättflyktiga ämnena. De lätta syror, etanol, metanol, butanol, etylenglykol samt ligninderivatet innehåller alla i någon utsträckning syre och polaritet. Det är bland dessa ämnen som brytpunkterna i kolonnerna baseras, och även därför NRTL är modellens bas.

4.1.1.2. Process

Kraven på den första kolonnen beror till stor del på koncentrationen av etanol från förvätskningsreaktorn. För fallet med 75 % etanol krävs närmare 17 MW, medan 50 % etanol kräver strax under 7 MW. Denna ökning är signifikant för energiförbrukningen av hela processen. Även investeringskostnaden för den första kolonnen beror till stor del på mängden etanol, där 75 % etanol kräver en fördubbling av investeringskostnaden i första kolonnen.

Separationen av butanol, i den andra kolonnen, blir samma oberoende av koncentration av etanol. Denna separation är dock den svåraste av de fyra separationerna, och kräver därför flest bottnar för att ge en

önskvärd separation. Detta visar sig i att den har näst högst investeringskostnad, efter fallet med 75 % etanol i första kolonnen. Däremot kräver den enbart 3 MW, vilket är mindre än kolonn 1, och ungefär i nivå med kolonner 3 och 4 tillsammans.

Kolonner 3 och 4 används för att återvinna etanol och efterföljande etylenglykol. Dessa kräver tillsammans ungefär 2 - 5 MW av energi, beroende på koncentration av etanol, samt 17 respektive 9 bottenar. Separationen visade sig i kolonn 4 gynnas av ett lägre tryck. Värt att nämna är dock att det går att utföra separationen vid atmosfärstryck, och det blir en avvägning vad som resulterar i lägst kostnader på kort och på lång sikt. Kolonnerna 3 och 4 kräver under förutsättningarna relativt låg effekt samt investeringskostnader som tillsammans är lägre än kolonner 1 och 2. Att investera i dessa två kolonner är därför bättre än att designa processen med en större kolonn utan etylenglykol, men kan utan problem passera azeotropen mellan etanol och vatten.

I alla kolonner som har presenterats har en direkt avvägning gjorts mellan mängden bottenar och kostnader som beräknats i figurerna för känslighetsanalys. Detta har gjorts utanför Aspens kostnadsprogram, genom att istället undersöka kvoterna för steg och kostnad. På så sätt kan det alltså finnas billigare alternativ som inte valts ovan, på grund av en kraftigt ökande storlek på kolonnen. Denna avvägning mellan kapitalkostnad och förluster i processen kan däremot bedömas olika i olika situationer, men utan viktning bedömdes kvoterna i detta fall som lika viktiga.

Det är dessutom värt att notera att flera kolonner har tryck som varierar från botten till toppen, samt några som enbart får en liten fördel av att opereras vid tryck skiljt från atmosfärstryck. För att bedöma reella tryck i en större kolonn bör mer noggranna analyser, som även tar i hänsyn till praktisk genomförbarhet samt investeringskostnad, utföras.

I kolonn 3 finns ytterligare en parameter att ta hänsyn till, flödet av etylenglykol. I denna kolonn har en avvägning mellan kostnad och mängd etylenglykol gjorts. Ju större flöde av etylenglykol, desto större kolonn krävs, men även en större initial inköpskostnad. Avvägningen mellan etylenglykol och kostnad har återigen gjorts genom att undersöka kvoterna, med en viktning om att de är lika viktiga.

I tabell 18 presenteras renhet och förlust av bioolja, lösningsmedel och azeotropbrytare. I kolonner 1 och 2 har renheten av bioolja prioriterats. I kolonn 1 är det för att garantera att demetalliseringen ska fungera. I kolonn 2 antas det att bioolja som går upp i kolonnen hamnar i oljefasen i demetalliseringen, och sedan går ner i kolonn 2 i nästa varv. Som en följd av de höga renhetskraven blir även förlusterna av etanol och

butanol låga i kolonner 1 och 2. I kolonner 3 och 4 är kraven på renhet av etanol respektive etylenglykol höga, för att möjliggöra återvinning. Genom att sänka kraven på renhet i alla eller en av kolonnerna finns det möjlighet att både driftskostnader och investeringskostnader kan sänkas, och således generera en billigare process. Hur stora dessa blir beror på vilka krav man har på en framtida produkt. Detta blir i slutändan en avvägning som kräver vidare kalkyl och analys. Med lägre krav på renheten av bioolja kan troligen även mängden bioolja som går förlorad i kolonnerna minskas.

I processfiguren, figur 4, syns det att inga strömmar är kopplade med varandra genom återcirkulering, det är ett öppet system. För att inkorporera hänsyn till återcirkulering i modellen har strömmar istället matchats någorlunda in och ut, utan att kopplas samman. Detta har gjorts genom att matcha framförallt temperaturer och renheter.

Ytterligare en aspekt som bör tas hänsyn till i simuleringen är mängden lättflyktiga organiska ämnen i bioolja. För att vara på den pessimistiska sidan avseende separationen har en hög halt myrsyra och ättiksyra antagits finna sig i bioolja. Detta medför att koncentrationen av komponenter som ska kokas av i första kolonnen förmodligen är något överskattad, samt att koncentrationen av etanol blir något lägre. I den andra kolonnen antas sedan att inga lättflyktiga syror finns kvar, utan enbart bioolja och butanol. Ifall organiska syror infinner sig där i verkligheten kommer dessa att gå upp med butanolen och fördela sig, mellan faserna, i demetalliseringen nästkommande varv.

I denna simulering har inga metoder prövats tillsammans, på grund av svårigheter i labb och simulering. En metod som däremot vore intressant att testa framöver vore en kombination av membran och destillation. Ifall membran används för att ta bort en del av lösningsmedlen innan man sedan går vidare till destillation kan en stor andel av energin och storlek på kolonn minskas. Så länge blandningen innehåller en stor andel lösningsmedel, vilket 50-75 % är, bör selektiviteten hållas hög, samt fouling minimeras.

I rapporten har ett fokus varit på att undersöka hur mängden etanol från förvätskningsreaktorn påverkar separationen. Däremot har inte mängden butanol undersökts på samma sätt. Detta då det inte varit av samma vikt. Påverkan på kolonn 2, av butanol, kan dock antas följa samma trend som kolonn 1, av etanol. I det nuvarande fallet är det 70 % butanol in i kolonn 2, men en minskning av detta bör minska storlek och energibehov även i kolonn 2.

En aspekt som inte tas hänsyn till i simuleringen är att det finns en risk att bioolja polymeriseras eller depolymeriseras. I sådana fall kan egenskaperna hos denne förändras och påverka separationen negativt.

Ifall biooljan bryts ned till mindre kolkedjor kommer dessa att interagera mer med lösningsmedlen, och försvåra separationen. Ifall de oligomeriseras till större, klumpigare, molekyler kan viskositeten hos biooljan påverkas, och försvåra hanteringen av denne.

Separationsanläggningen som studeras i denna rapport har inte integrerats, vare sig gentemot kolonner i anläggningen, eller mot en utomstående anläggning. I verkligheten kommer en sådan här anläggning att, åtminstone, stå i anslutning till förvätskningsreaktorn. Spillvärmens från denna enhet, samt andra, har potential att utnyttjas och därmed minska energitillförseln över den totala anläggningen. En sådan här värmeintegration är dock mest rimlig att göra när hela anläggningen är tillgänglig.

4.1.2 Laborativ verifikation

De analyser som gjordes på destillat indikerar hög koncentration, både av etanol i första separationen och av butanol i andra separationen. Den andel av destillat som inte är lösningsmedel är troligtvis andra lättflyktiga ämnen som finns i biooljan. Det första provet som togs i etanoldestillationen innehöll 84 vikt% etanol vilket tyder på att det som förväntat finns ämnen som kokar vid en lägre temperatur än etanol (figur 53), eller bildar azeotrop med etanol, så som vatten. En del av detta kan dock bero på att behållaren för destillatet blev förorenad med rent biooljaprov under ett misslyckat försök tidigare, och inte blev helt ren innan nästa körning. Därmed fick första provet en något brunaktig ton, istället för att vara helt klar. Detta kan ge sken av en lägre andel etanol än det borde ha varit. Däremot bör inte 15 % av provet vara föroreningar. Vid jämförelse med de ämnen som valts för representation av biooljan (se tabell 5), återfinns metanol som ett av de ämnen som har lägre kokpunkt än etanol, 65 °C jämfört med etanol vars kokpunkt är cirka 78 °C. Även i simuleringen återfinns all metanol i destillatet och är därför med stor sannolikhet en del av det första provet. Redan vid andra provet har koncentrationen av etanol stigit till 99 vikt%, vilket också är rimligt eftersom temperaturen på den kokande vätskan varit konstant 79 °C mellan första och andra provtagningen (figur 54). Efter andra provtagningen håller destillatet ungefär samma koncentration, cirka 94-95 vikt%, kring azeotropbrytare sammansättningen av vatten och etanol. Att koncentrationen av etanol gradvis sjunker kan bero på att andra ämnen som kokar i närheten av och något över etanol börjar kokas upp också. Observerar man felstaplarna i figur 53 går det däremot inte att utesluta att alla prov från 2 till 7 har en koncentration kring 95 %. Det skulle antyda att prov 1 kokar upp etanol samt lättflyktiga ämnen, och att prover 2 till 7 hamnar vid den azeotropa sammansättningen av etanol och vatten.

Vid destillationen av butanol däremot, varierar temperaturen på den kokande vätskan avsevärt under de två omgångarna (figur 56 och 57). Vätskan börjar koka redan vid 90 °C och stiger under första omgången upp till 120 °C. Under andra omgången börjar vätskan koka vid 120 °C, därefter ökar vätskans temperatur

successivt upp till 147 °C. Om man jämför detta med koncentrationen butanol i destillatet (figur 55) kan konstateras att det i det första provet var 44 vikt% butanol och 15 vikt% etanol. Detta tyder således på att det även i detta fall finns annat i destillatet utöver lösningsmedel. Dessa komponenter bör ha en kokpunkt som ligger mellan etanol och 120 °C, exempelvis vatten, myrsyra och ättiksyra. Andra provet, som representerar den andra omgången, innehöll 81 vikt% butanol och ingen etanol alls. Det verkar således som att det finns en del komponenter i biooljan som följer med destillatet även i detta temperaturintervall. För att identifiera dessa bör man titta på ämnen som kokar mellan 120-147 °C. Potentiella ämnen är exempelvis ättiksyra och propionsyra. Däremot var temperaturen uppmätt i botten av kolonnen, och i och med att butanol ännu fanns kvar i provet var destillatet förmodligen närmare 120 °C.

En aspekt att ta med är däremot att temperaturen enbart var uppmätt i botten av kolonnen, och inte i kondensorn. Detta innebär att de uppmätta temperaturerna enbart stämmer i återkokaren. Det är däremot temperaturen i toppen av kolonnen, kondensorn, som avgör vilka ämnen som når kondensorkolven, samt vilka ämnen som helt lämnar biooljan. Detta är även anledningen till varför förmodligen inte all butanol är borta ur provet, trots att vätskan uppmättes till nästan 150 °C.

Undersöker man figur 55 syns det att blandningen av de två proverna genererar ett blandningsprov med lägre koncentration av butanol än något av de två proven individuellt. Detta är ett underligt resultat. Tittar man på etanolhalterna hamnar blandningsprovet däremot mellan båda individuella prov. Detta tyder på att blandningen av proven skedde som önskat. Den underliga koncentrationen av butanol kan bero på exempelvis dålig omrörning vid provtagning för blandningsprovet. Troligen är det blandningsprovet som har fått ett underligt värde, då blandningsprovet enbart blandas en gång, medan alla andra steg utförs i triplikat. Ifall det var dåligt omrört och skittat vid överföring från prov 1 eller 2 till blandprovet, kan en felaktig halt av butanol ha påvisats.

4.1.3 Jämförelse mellan simulering och labb

Både simulering och laborativ verifikation visar att separationen mellan lösningsmedlen och bioolja är möjlig med hjälp av destillation.

Vidare ger de båda momenten insikter om renhet och förluster av olika komponenter i processen. Jämför man destillatet i första och andra kolonnen som genereras i simuleringen med det som erhålls i labbet ser man i båda fallen att det inte består av enbart etanol och butanol. I simuleringens första kolonn består destillatet, förutom etanol, också av vatten och lättflyktiga organiska syror såsom ättiksyra. I den andra

kolonnen följer, förutom butanol, små mängder av andra någorlunda lättflyktiga ämnen som är en del av biooljan med destillatet.

Som nämnt tidigare i rapporten baseras första kolonnen på separation av ättiksyra från bioolja. Denna separation kan utföras vid en lägre temperatur och kräver färre bottnar än separationen av butanol. Detta kan bero på att den relativa flyktigheten mellan ättiksyra och bioolja är större än mellan butanol och bioolja, samt även på att en större andel av ättiksyran tillåts gå ner i botten av kolonnen. I båda fall är det 0,4 kg/h förlust, men det är ett större flöde av butanol in i kolonnen. Även den laborativa verifikationen vittnar om en svårare separation i fallet med butanol än etanol. Generellt uppnås en högre koncentration av etanol vid första separationen än butanol vid andra separationen. Resultaten är dock något missvisande eftersom att inte all etanol lyckades separeras under första separationen, utan återstod då butanol skulle separeras. Vidare späder etanolet ut butanolen i butanolseparationen. I butanolseparationen har däremot inte all butanol destillerats av heller. I båda fall medför detta att renheten för etanolen och butanolen på labbet kommer att påvisas vara för hög, då det är när det bara är lite lösningsmedel kvar som de andra komponenterna i lösningen också följer med upp. Renheten som uppnås i simuleringen är bättre än på labbet. Detta är rimligt då den laborativa uppställningen inte har samma möjlighet att utföra noggrann separation. En direkt jämförelse kan därför inte göras, men trenden att etanolseparationen är enklare, samt att separationen verkar möjlig, går att ta med sig.

Uppställningen som användes för verifikation i labbet är väldigt långt ifrån de kolonner som används i simuleringen. Först och främst skiljer de sig åt vad gäller storlek och kapacitet. De stora kolonnerna i simuleringen är också på ett helt annat sätt rustade för att man ska kunna styra olika processparametrar såsom temperatur, flöden och tryck. Ytterligare en viktig aspekt som skiljer simulering från labb är kolonnens material och konstruktion. Glaskolonnen som användes på labb var varken isolerad eller försedd med avancerad design, exempelvis ett bestämt antal bottnar och kanaler för återflöde. Detta leder överlag till stora energiförluster och en mindre effektiv separation, samt sämre kontroll.

4.2 Slutsats

Biooljans egenskaper undersöktes genom litteratur, och en uppskattning av dess komponenter presenterades. Däremot är den inte med säkerhet bestämd, utan enbart uppskattad. För att återvinna lösningsmedel i det delsystem inom bioraffinaderi som studerades, valdes destillation som den metod med högst potential. Både simulering och laborativ verifikation har använts för att djupgående utforska möjligheter och utmaningar.

Det system som designades i simulering bestod av totalt fyra destillationskolonner, två för separation av etanol och butanol, samt två för upprensning av etanol via extraktiv destillation och återvinning av azeotropbrytare.

Första separationen av etanol kräver hög effekt och stora investeringar, särskilt vid högre etanolhalt. Separationen av butanol är oberoende av koncentrationen etanol men bedöms vara tekniskt utmanande, vilket innebär höga investeringskostnader även för denna enhet.

Kolonner för extraktiv destillation av etanol samt återvinning av azeotropbrytare kräver mindre energi och kapitalkostnader jämfört med de två första kolonnerna. Detta tyder på att en investering på enbart en kolonn, utan att använda sig av extraktiv destillering, inte skulle ge en avsevärt lägre kapitalkostnad, om alls lägre. Vidare skulle denna kolonn ha problem att ta sig förbi den azeotropa sammansättningen och uppnå önskad renhet.

Renhetskraven som sattes för lösningsmedel och azeotropbrytare har vägts mot kostnader och förluster. Trots vissa skillnader mellan simulering och labb, särskilt vad gäller skala och utrustning, kan konstateras att återvinning av de båda lösningsmedlena är möjlig med hjälp av destillation. Vidare rekommenderas att i bästa mån använda så lite lösningsmedel som möjligt, eftersom detta genererar både en lägre investeringskostnad och lägre driftkostnader.

Sammanfattningsvis har arbetet bidragit till att uppfylla syftet att ge underlag för design av delsystem inom bioraffinaderiet för val av den mest optimala metoden för återvinning av lösningsmedel. Genom att väga tekniska, ekonomiska och operativa faktorer har en väg mot effektivare och mer hållbara bioraffinaderier identifierats.

4.3 Möjligheter till vidareutveckling

För ämnet finns en mängd åtgärder för att vidareutveckla och förfina inför en eventuell implementering av processen. I stora drag syftar dessa åtgärder till att öka förståelsen för biooljans komponenter och dess beteende samt att förbättra den laborativa processens effektivitet och skalbarhet.

För det första är det av stor vikt att genomföra en grundlig analys av biooljans komponenter och deras fysikaliska beteenden. Genom att kartlägga dessa egenskaper kan man förstå hur biooljan interagerar med olika processparametrar och därmed öka förutsättningarna, både för simuleringsresultat och

implementering av processen i verkligheten. Detta kan innefatta studier kring komposition, molekylär struktur, viskositet och reaktivitet, vilket i sin tur kan vägleda inför vidare simuleringar och processdesign.

För det andra kan den valda metoden för optimering ändras och utvecklas. I detta fallet har parametrarna undersökts en i taget, vilket begränsas då de undersöks enskilt. Små antydanden till samverkan kan fås ut då samma parameter testas igen, vid nya inställningar. En metod som däremot kan testa flera parametrar, och eventuellt flera torn samtidigt, kan fånga upp sådana trender med högre precision. Detta kan leda till att nya, bättre, processinställningar erhålls.

För det tredje bör ytterligare metoder och tekniker undersökas för separation av lösningsmedel från biooljan, både i simulering och labb. Som nämdes i diskussionen bör en anläggning med kopplat membran och destillation testas, tillsammans med andra möjliga kombinationer, för att möjligen hitta bättre metoder för att återvinna lösningsmedel.

För det fjärde är det viktigt att skala upp den laborativa processen för att bättre efterlikna verkliga förhållanden. Genom att arbeta med större volymer och använda mer avancerade destillationskolonner kan man få en mer realistisk bild av hur processen fungerar i industriell skala. Detta kan även hjälpa till att identifiera eventuella utmaningar och flaskhalsar och möjliggöra vidare optimering innan implementering i full skala.

Tillsammans kan framtida arbeten mot dessa mål ge en bättre helhetsbild om hur biooljan beter sig tillsammans med de två lösningsmedlen, samt hur olika modeller av destillationstorn hanterar blandningarna. Med fler djupgående analyser av systemet bör mer effektiva lösningar anpassas till systemet. Denna första studie kan dock agera underlag för framtida studier, och ge en fingervisning mot potentiella lösningar.

Referenser

Al-Malah, K. (2016) 'Aspen Plus: Chemical Engineering Applications', pp. 15-22.

Aldén, B. (2010) *Förädling av skogens biprodukter till pellets, torrefierat bränsle och pyrolysolja*, SCA Forest Products. Available at: http://www.ecotraffic.se/media/5586/9_2010_skogens_biprodukter.pdf.

Alveteg, M. (2019) *Handbook : physical properties, correlations and equations in chemical engineering*. Last modification march 13, 2019 edn.: Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Lund University.

AmarEquipment (2024) *Stirred Pressure Autoclave Reactor*. Amar Equipment: Amar Equipment. Available at: <https://amarequip.com/stirred-pressure-autoclave-reactor> (Accessed: 1/5 2024).

Arun, J., Gopinath, K. P., SundarRajan, P., Malolan, R. and AjaySrinivaasan, P. (2020) 'Hydrothermal liquefaction and pyrolysis of *Amphiroa fragilissima* biomass: Comparative study on oxygen content and storage stability parameters of bio-oil', *Bioresource Technology Reports*, 11, pp. 100465.

Aspen Plus V14 (2024) 'Component database' [Components] (Accessed: 1/5).

Bensaid, S., Conti, R. and Fino, D. (2012) 'Direct liquefaction of ligno-cellulosic residues for liquid fuel production', *Fuel*, 94, pp. 324-332.

Blackman, A. and Gahan, L. R. (2014) *Aylward and Findlay's SI chemical data*. 7. edn.: John Wiley & Sons.

Botshekan, M., Moheb, A., Vatankhah, F., Karimi, K. and Shafiei, M. (2022) 'Energy saving alternatives for renewable ethanol production with the focus on separation/purification units: A techno-economic analysis', *Energy*, 239, pp. 122363.

Byluppala, H. (2010) *Process design and simulation for extraction of milk fat using liquid propane*. Oklahoma State University.

Chacón-Parra, A., Lewis, D. and van Eyk, P. (2021) 'The effect of ethanol as a homogeneous catalyst on the reaction kinetics of hydrothermal liquefaction of lipids', *Chemical Engineering Journal*, 414, pp. 128832.

Charik, F. Z., Achiou, B., Belgada, A., Elidrissi, Z. C., Ouammou, M., Rabiller-Baudry, M. and Younssi, S. A. (2022) 'Optimal preparation of low-cost and high-permeation NaA zeolite membrane for effective ethanol dehydration', *Microporous and Mesoporous Materials*, 344, pp. 112229.

Chen, C., Zhu, J., Jia, S., Mi, S., Tong, Z., Li, Z., Li, M., Zhang, Y., Hu, Y. and Huang, Z. (2018) 'Effect of ethanol on Mulberry bark hydrothermal liquefaction and bio-oil chemical compositions', *Energy*, 162, pp. 460-475.

Chen, L., Feng, Q., Huang, S., Lin, Z., Li, J. and Tian, X. (2020) 'A grafted-liquid lubrication strategy to enhance membrane permeability in viscous liquid separation', *Journal of Membrane Science*, 610, pp. 118240.

Cho, C. H., Oh, K. Y., Yeo, J. G., Kim, S. K. and Lee, Y. M. (2010) 'Synthesis, ethanol dehydration and thermal stability of NaA zeolite/alumina composite membranes with narrow non-zeolitic pores and thin intermediate layer', *Journal of Membrane Science*, 364(1), pp. 138-148.

Dessie, W., Luo, X., He, F., Liao, Y., Duns, G. J. and Qin, Z. (2023) 'Lignin valorization: A crucial step towards full utilization of biomass, zero waste and circular bioeconomy', *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 51.

Dimitriadis, A. and Bezergianni, S. (2017) 'Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, pp. 113-125.

ECHEMI (2024) *Ethylene glycol Market Price & Analysis*. ECHEMI. Available at: https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Seven2471-ethylene-glycol-eg.html#internationalPriceList (Accessed: 23/2 2024).

Edling Hultgren, A. 14/3 2024. *RE: Veckovis avstämning*.

Egan, B. Z., Lee, D. D. and McWhirter, D. A. (1988) 'Solvent extraction and recovery of ethanol from aqueous solutions', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27(7), pp. 1330-1332.

Energy Institute (2023a) *Primary energy consumption worldwide from 2000 to 2022 (in exajoules)*. Statista: Statista Inc. Available at: <https://www.statista.com/statistics/265598/consumption-of-primary-energy-worldwide/> (Accessed: 19/1 2024).

Energy Institute (2023b) *Share of fossil fuels in primary energy consumption worldwide from 1965 to 2022*. Statista: Statista Inc. Available at: <https://www.statista.com/statistics/1302762/fossil-fuel-share-in-energy-consumption-worldwide/> (Accessed: 27/2 2024).

Eurostat (2024) 'Share of energy from renewable sources'. Available at: <https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/bookmark/8bba0581-1282-4f1f-8a77-bd49c0a31049?lang=en> (Accessed: 29/4/2024).

Fernandes, P. and Cabral, J. M. S. (2007) 'Phytosterols: Applications and recovery methods', *Bioresource Technology*, 98(12), pp. 2335-2350.

Galbe, M. and Wallberg, O. (2019) 'Pretreatment for biorefineries: a review of common methods for efficient utilisation of lignocellulosic materials', *Biotechnology for Biofuels*, 12(1), pp. 294.

- Gomar Madriz, L. E., Luna, J., Serna-González, M., Hernández-Castro, S. and Montoya, A. (2016) 'Dehydration of Ethanol by PSA Process with Pressure Equalization Step Added', *Bioethanol*, 2.
- Groot, W. J., Soedjak, H. S., Donck, P. B., van der Lans, R. G. J. M., Luyben, K. C. A. M. and Timmer, J. M. K. (1990) 'Butanol recovery from fermentations by liquid-liquid extraction and membrane solvent extraction', *Bioprocess Engineering*, 5(5), pp. 203-216.
- Gui, T., Zhang, F., Li, Y., Cui, X., Wu, X., Zhu, M., Hu, N., Chen, X., Kita, H. and Kondo, M. (2019) 'Scale-up of NaA zeolite membranes using reusable stainless steel tubes for dehydration in an industrial plant', *Journal of Membrane Science*, 583, pp. 180-189.
- Ha, S. H., Mai, N. L. and Koo, Y.-M. (2010) 'Butanol recovery from aqueous solution into ionic liquids by liquid-liquid extraction', *Process Biochemistry*, 45(12), pp. 1899-1903.
- Halder, N., Goyal, D. and Aneja, R. K. (2023) 'Bioprospecting Microalgae from Sewage Water: Assessment of Biochemicals for Biomass Utilization', *Molecular Biotechnology*, pp. 1-23.
- Hamzah, A. B. and Nasir, S. 'Pervaporation through NaA Zeolite Membranes-A', *Foreword by the Rector of Brawijaya University*.
- Hansen, C. (2012) 'Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition', pp. 546.
- Hasegawa, Y., Abe, C., Nishioka, M., Sato, K., Nagase, T. and Hanaoka, T. (2010) 'Formation of high flux CHA-type zeolite membranes and their application to the dehydration of alcohol solutions', *Journal of Membrane Science*, 364(1), pp. 318-324.
- Haydary, J. (2018) 'Economic Evaluation', *Chemical Process Design and Simulation*, pp. 263-281.
- Haynes, W. M. (2014) *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition* Hoboken: CRC Press Hoboken. Available at: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1631986>.
- Huang, H.-J., Ramaswamy, S., Tschirner, U. W. and Ramarao, B. V. (2008) 'A review of separation technologies in current and future biorefineries', *Separation and Purification Technology*, 62(1), pp. 1-21.
- Jaime, J. A., Rodríguez, G., Betancourt, J. A. and Gil, I. D. (2023) 'Optimization and experimental validation of an extractive distillation system with solvents mixture as separating agent', *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 189, pp. 109387.
- Jeong, J.-s., Jeon, H., Ko, K.-m., Chung, B. and Choi, G.-W. (2012) 'Production of anhydrous ethanol using various PSA (Pressure Swing Adsorption) processes in pilot plant', *Renewable Energy*, 42, pp. 41-45.

- Karlsson, H. T. (1997) *Projekteringsmetodik, LTH*.
- Kerton, F. M. and Marriott, R. (2013) *Alternative solvents for green chemistry. RSC Green Chemistry series: 20* 2nd edn.: Royal Society of Chemistry.
- Khalekuzzaman, M., Fayshal, M. A. and Adnan, H. M. F. (2024) 'Production of low phenolic naphtha-rich biocrude through co-hydrothermal liquefaction of fecal sludge and organic solid waste using water-ethanol co-solvent', *Journal of Cleaner Production*, 436, pp. 140593.
- Khedkar, M. A., Nimbalkar, P. R., Gaikwad, S. G., Chavan, P. V. and Bankar, S. B. (2020) 'Solvent extraction of butanol from synthetic solution and fermentation broth: Batch and continuous studies', *Separation and Purification Technology*, 249, pp. 117058.
- Kondo, M., Komori, M., Kita, H. and Okamoto, K.-i. (1997) 'Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane', *Journal of Membrane Science*, 133(1), pp. 133-141.
- Kosinkova, J., Ramirez, J. A., Nguyen, J., Ristovski, Z., Brown, R., Lin, C. S. K. and Rainey, T. J. (2015) 'Hydrothermal liquefaction of bagasse using ethanol and black liquor as solvents', *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 9(6), pp. 630-638.
- Lee, S. and Shah, Y. T. (2012) *Biofuels and bioenergy. processes and technologies. Green chemistry and chemical engineering* : Taylor & Francis.
- Manninen, A. M., Tarhanen, S., Vuorinen, M. and Kainulainen, P. (2002) 'Comparing the Variation of Needle and Wood Terpenoids in Scots Pine Provenances', *Journal of Chemical Ecology*, 28(1), pp. 211-228.
- Maxwell, C. (2024) *Cost Indices . Towering Skills: Towering Skills*. Available at: <https://toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/> (Accessed: 1/5 2024).
- Mekala, M., Neerudi, B., Are, P. R., Surakasi, R., Manikandan, G., Kakara, V. R., Dhumal, A. A. and Pasha, S. K. K. (2022) 'Water Removal from an Ethanol-Water Mixture at Azeotropic Condition by Adsorption Technique', *Adsorption Science & Technology*, 2022, pp. 8374471.
- Mike (2024) *Ethanol price index . Business Analytiq*. Available at: <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/ethanol-price-index/> (Accessed: 26/2 2024).
- Minton, P. E. (1986) *Handbook of Evaporation Technology*. Elsevier Science.
- Molnsätra Gård (2024) *Täckbark 10-40, Lösvikt . Molnsätra Gård*. Available at: https://molnsatra.se/produkt/24-tackbark_1040_m3_losvikt (Accessed: 26/2 2024).
- Nakamura, T., Alcántara-Ávila, J. R. and Cabrera-Ruiz, J. (2022) 'Synthesis of extractive distillation structures for the purification of ethanol', in Montastruc, L.N., Stephane (ed.) *Computer Aided Chemical*

Engineering : Elsevier, pp. 853-858.

Nasralla, S. (2023) *Renewables growth did not dent fossil fuel dominance in 2022, report says* . Reuters. Available at: <https://www.reuters.com/business/energy/renewables-growth-did-not-dent-fossil-fuel-dominance-2022-statistical-review-2023-06-25/> (Accessed: 19/1 2024).

Neves, C. M. S. S., Granjo, J. F. O., Freire, M. G., Robertson, A., Oliveira, N. M. C. and Coutinho, J. A. P. (2011) 'Separation of ethanol–water mixtures by liquid–liquid extraction using phosphonium-based ionic liquids', *Green Chemistry*, 13(6), pp. 1517-1526.

Nghiem, N. P., Kim, T. H. and Yoo, C. G. (2022) *Biomass Utilization: Conversion Strategies*. 1st 2022. edn.: Springer International Publishing.

Offeman, R. D., Stephenson, S. K., Robertson, G. H. and Orts, W. J. (2005) 'Solvent Extraction of Ethanol from Aqueous Solutions. I. Screening Methodology for Solvents', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(17), pp. 6789-6796.

Okamoto, K.-i., Kita, H. and Horii, K. (2001) 'Zeolite NaA Membrane: Preparation, Single-Gas Permeation, and Pervaporation and Vapor Permeation of Water/Organic Liquid Mixtures', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(1), pp. 163-175.

Poling, B. E. (2004) *The properties of gases and liquids*.

Pruksathorn, P. and Vitidsant, T. (2009) 'Production of pure ethanol from azeotropic solution by pressure swing adsorption', *Korean Journal of Chemical Engineering*, 26(4), pp. 1106-1111.

RISE Research Institution of Sweden (2024) *Vad är ett bioraffinaderi?* RISE. Available at: <https://www.ri.se/sv/berattelser/vad-ar-ett-bioraffinaderi> .

Robin, S. (2016) *Chemical Process Design and Integration*. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley.

Rodrigues, A. M., Mendes, M. D., Lima, A. S., Barbosa, P. M., Ascensão, L., Barroso, J. G., Pedro, L. G., Mota, M. M. and Figueiredo, A. C. (2017) 'Pinus halepensis, Pinus pinaster, Pinus pinea and Pinus sylvestris Essential Oils Chemotypes and Monoterpene Hydrocarbon Enantiomers, before and after Inoculation with the Pinewood Nematode *Bursaphelenchus xylophilus*', *Chemistry & Biodiversity*, 14(1), pp. e1600153.

Salem, M. Z. M., Ali, H. M. and Basalah, M. O. (2014) 'Essential oils from wood, bark, and needles of *Pinus roxburghii* Sarg. from Alexandria, Egypt: Antibacterial and antioxidant activities', *BioResources*, 9(4), pp. 7454-7466.

Shao, S., Liu, L. and Li, X. (2023) 'Production of solid fuel in the vacuum distillation of bio-oil', *Fuel Processing Technology*, 242, pp. 107618.

Smallwood, I. M. (1993) *Solvent recovery handbook*. British Library Cataloguing in Publication Data, p. 230, 243, 365.

Suryawanshi, P. G., Das, S., Borugadda, V. B., Goud, V. V. and Dalai, A. K. (2020) 'Process Improvements and Techno-Economic Feasibility of Hydrothermal Liquefaction and Pyrolysis of Biomass for Biocrude Oil Production', in Nanda, S.N.V., Dai-Viet Sarangi, Prakash Kumar (ed.) *Biorefinery of Alternative Resources: Targeting Green Fuels and Platform Chemicals*. Singapore: Springer Singapore, pp. 221-248.

Takegami, S., Yamada, H. and Tsujii, S. (1992) 'Dehydration of water/ethanol mixtures by pervaporation using modified poly (vinyl alcohol) membrane', *Polymer journal*, 24(11), pp. 1239-1250.

Tgarguifa, A. and Abderafi, S. 'A comparative study of separation processes for bioethanol production'. *2016 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, 14-17 Nov. 2016, 890-895.

United Nations *GLOBAL ISSUES - Population*. United Nations. Available at: <https://www.un.org/en/global-issues/population> (Accessed: 19/1 2024).

United Nations 2023. COP28 Agreement Signals “Beginning of the End” of the Fossil Fuel Era. United Nations Climate Change.

Vane, L., Alvarez, F., Namboodiri, V. and Abar, M. (2022) 'Ethanol dehydration performance of three types of commercial-grade zeolite permselective membranes', *J Chem Technol Biotechnol*, 97(8), pp. 1966-1977.

Vane, L. M. (2005) 'A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes', *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(6), pp. 603-629.

Vane, L. M. (2019) 'Review: Membrane Materials for the Removal of Water from Industrial Solvents by Pervaporation and Vapor Permeation', *J Chem Technol Biotechnol*, 94(2), pp. 343-365.

Vane, L. M. (2020) 'Review of Pervaporation and Vapor Permeation Process Factors Affecting the Removal of Water from Industrial Solvents', *J Chem Technol Biotechnol*, 95(3), pp. 495-512.

Wagemann, K. and Tippkötter, N. (2019) 'Biorefineries: A Short Introduction', in Wagemann, K.T., Nils (ed.) *Biorefineries*. Cham: Springer International Publishing, pp. 1-11.

Yahaya, A., Ursel, H. and Idris, M. B. (2020) 'Lignin Hydrothermal Liquefaction into Bifunctional Chemicals: A Concise Review', in Venko, B. (ed.) *Biorefinery Concepts, Energy and Products*. Rijeka: IntechOpen, pp. Ch. 5.

Yanniotis, S., Skaltsi, S. and Karaburnioti, S. (2006) 'Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures', *Journal of Food Engineering*, 72(4), pp. 372-377.

Zhang, J. and Zhang, Y. (2014) 'Hydrothermal Liquefaction of Microalgae in an Ethanol–Water Co-Solvent To Produce Biocrude Oil', *Energy & Fuels*, 28(8), pp. 5178-5183.

Populärvetenskaplig sammanfattning

Destillation: Nyckeln för hållbara bioraffinaderier?

I jakten på hållbara energilösningar har biobränslen seglat upp som en lovande kandidat. Att producera dem hållbart och effektivt är dock inte utan sina utmaningar. Ett avgörande steg i en ny lovande process är användningen och återvinningen av de stora mängder lösningsmedel som används, vilket kan ha avgörande ekonomiska och miljömässiga fördelar. I ett nyligen genomfört examensarbete har man undersökt just detta, med fokus på destillation som nyckeln för återvinning av etanol och butanol vid tillverkning av bioolja från bark.

Flera olika metoder för att tillverka biobaserad olja har föreslagits med åren. Dessa oljor har alla samma syfte, att ersätta och komplettera nutidens dominanta fossila energikällor. Beroende på val av råvara och produktionsmetod får oljan olika egenskaper och fördelar. Bark och andra skogsbaserade råvaror är intressanta ur ett svenskt perspektiv och ger i det här fallet en bioolja som kräver en rigorös användning av lösningsmedel i tillverkningen. För att oljan ska bli ekonomiskt gångbar behöver dessa återvinnas i största möjliga mån.

De två lösningsmedlen som hanteras är etanol och butanol. Dessa är två ofärgade och klara vätskor med kokpunkter likt vatten. Biooljan däremot är en trögflytande och mörk vätska, som enbart innehåller ett fåtal ämnen med kokpunkt vid vattnets kokpunkt eller lägre. En separation av dessa framstår därför som tämligen enkel, med tanke på de fysikaliska skillnaderna. Främst tre metoder undersöktes, och dessa åsökte att separera utifrån löslighet, molekylstorlek samt kokpunkt. Dessa var vätske-vätske-extraktion, membranseparation respektive destillation.

Destillation är en välkänd process inom kemiteknik, där olika ämnen separeras från varandra genom upphettning och ångbildning följt av kondensation. Genom att utnyttja denna metod, bekräftade både simuleringar och experiment att båda lösningsmedel effektivt kunde separeras från barkbaserad bioolja.

Biooljan innehåller även lite vatten, vilket fördelar sig i både biooljan och etanolen efter destillation. Detta leder till att etanolen späds ut med vatten varje varv som den återcirkuleras. Detta löses genom ytterligare en kolonn där en ytterligare komponent, etylenglykol, tillsätts som förenklar separationen.

Simuleringarna resulterade i ett system med fyra destillationstorn, ett för separation av etanol från biooljan, ett för separationen av butanol från biooljan, ett för upprening av etanol från den första kolonnen, samt ett för upprening av etylenglykol från vatten i den fjärde kolonnen. Med hjälp av dessa fyra destillationstorn kan biooljan separeras från båda lösningsmedel med ungefär 0,5 % förlust. Även lösningsmedlen erhåller små förluster under separationen.

Sammanfattningsvis visar denna studie på destillationens potential som en central komponent för återvinning av lösningsmedel inom bioraffinaderier. Med fortsatt forskning och utveckling kan denna metod ytterligare förbättra processens hållbarhet och ekonomiska lönsamhet, vilket i slutändan kan leda till en mer hållbar och effektiv produktion av biobränslen.