

Rening av metanol för användning som fordonsbränsle

Anna von Schenck, Mikael Jansson och Pierre Ljungquist

Rening av metanol för användning som fordonsbränsle

Cleaning of methanol for transportation use

Anna von Schenck, Mikael Jansson och Pierre Ljungquist
STFI-Packforsk

Projekt S5-628

Abstract

In this study a techno-economic analysis has been performed on the possibility of separating malodours sulphur compounds from the methanol obtained in the condensate after the evaporation in the kraft pulping process. The application for the clean methanol should be as transportation fuel. Two cases have been simulated in the simulation model Hysys, Case 1 using only distillation and Case 2 where distillation has been complemented with chemicals to further reduce the organic sulphur content. An economical analysis has been performed and it has been showed that the production cost for the cleaned methanol is in the range 2.7-4.2 SEK/l methanol.

Sammanfattning

I detta projekt har möjligheten att rena metanol från kondensatet som erhålls efter indunstningen i en sulfatmassaprocess från illaluktande svavelföreningar undersökts. Applikationen för den renade metanolen är som fordonsbränsle, företrädesvis för de interna transporterna. Bakgrunden är det intresse som finns för alternativa drivmedel som idag är högaktuell mot bakgrund av EUs biodrivmedelsdirektiv.

I forskningsuppgiften har ingått litteratursökning av tidigare liknande studier som utförts och vilka separationsmetoder som lämpar sig för denna applikation. Metanol har de senaste åren stått tillbaka som drivmedel till förmån för etanol. Litteratursökningar visar dock att under slutet av -70 talet och början av -80 talet genomfördes en del studier på metanol som drivmedel till följd av det höga bensinpris som då rådde pga oljekrisen.

En studie utförd av Alvfors et al [7] redovisar resultat från en pilotanläggning där den ovannämnda metanolen destillerats för att renas från svavelföreningar i syfte att kunna användas som fordonsbränsle. Denna metod ansågs som den mest intressanta att studera vidare. Svavelföreningarna i metanolen måste ner på PPB nivå för att inte lukta vilket visade sig vara svårt med endast destilleringsförfaranden, Fall 1. I ett patent [9] föreslås en utfällning av svavelföreningarna genom tillsats av H_2SO_4 , NaOH och H_2O_2 , vilka alla redan är kemikalier som används inom massaprocessen. Resultatet blev då att metanolen kunde renas helt från svavelföreningarna. Denna metod betecknas i studien Fall 2. En ekonomisk analys har utförts på de två fallen. Tre olika möjligheter att producera den energimängd som krävs i destillationsförfarandena har undersökts. I det första antagandet har lågtrycksånga (3 bar) tagits från en kondensator och kostnaden blir därmed den förlorade elintäkten, i det andra antagandet produceras lågtrycksångan genom ett extra barkintag till barkpannan och i det tredje antagandet används varmvatten (85°C) där så är möjligt. Dessa parametrar visar sig dock vara rätt obetydliga för den slutliga produktionskostnaden som för Fall 1 är 4,2 SEK/l och för Fall 2 2,7 SEK/l. Det som gör Fall 2 mer lönsamt är det högre metanolutbytet som kan erhållas, 89% i Fall 2 jämfört med 57% i Fall 1.

För att avgöra om denna rening av metanol är lönsam eller inte får produktionskostnaden ställas i relation till det bensin alt. dieselpri som råder. Det är här viktigt att påpeka att viss modifiering av motorn krävs för användning av metanol, det är dock känd teknik. Vidare är energiinnehållet i metanolen endast hälften av energiinnehållet i bensin. En produktionskostnad på 2,7 SEK/l metanol visar dock på att det skulle kunna vara lönsamt, främst för interna transporter, att använda denna metanol istället för dagens diesel. Vid försäljning externt tillkommer distributionskostnader dessutom finns idag ingen marknad för metanol som drivmedel i Sverige.

Resultaten i denna studie är översiktliga och mer detaljerade studier där förhållanden på enskilda bruk tas till hänsyn bör utföras. Studien torde vara intressant för företag inom massa- och pappersindustrin men även för Energimyndigheten.

Nyckelord: Metanol, Sulfatprocessen, Destillation, Biobaserade drivmedel

Executive Summary

In this project the possibility of cleaning methanol from malodours sulphur components obtained from the condensate in the evaporation plant of a kraft pulping process has been studied. The use of the cleaned methanol should be as transportation fuel, primarily as fuel for the internal transports but might also be able to be exported.

The background to this idea is the increased interest for alternative transportation fuels that today is an important issue due to the biobased fossil fuel directive from the EU.

A literature survey has been performed to find possible separation technologies that might be suitable to use and also to find out if similar studies have been performed in the past.

Methanol has lately played a secondary role as transportation fuel compared to ethanol. However, the literature survey showed that in the late seventies, studies were performed on using methanol as a transportation fuel when the price of gasoline increased rapidly as a consequence of the oil crisis. However, when the oil prices decreased again the interest for using methanol as a transportation fuel also decreased.

The methanol can rather easy be used in today's vehicles to replace both gasoline and diesel, just small changes are needed. The energy content in methanol is however about 50% of the energy content in gasoline or diesel so rather big volumes are needed.

In this study, laboratory analysis was made on methanol samples from Södra Cell Värö. The samples were analyzed with Gas chromatography and Mass spectrometry. A rather large number of compounds were detected. The identified compounds are summarized in Table 1 below.

Table 1. Summary of identified compounds in the methanol fraction

<i>Compound</i>	<i>g/L</i>
Methanol	610
Ethanol	30
Terpentines	7.6
Hydrogen sulphide	0.06
Methylmercaptane	1.1
Dimethylsulphide	1.1
Other sulphur compounds	2.5
Others	1.5

The threshold values for the most important organic sulphur compounds that had to be reach to eliminate the malodour are on PPB level and showed in Table 2.

Table 2. Threshold values in air

Sulphur compounds	PPB in volume
Dihydrogen sulphide, H_2S	5
Methylmercaptane, CH_3SH	5
Dimethylsulphide, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$	50
Dimethyldisulphide, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$	100

In a study by Alvfors et al [7] a distillation process was tested in a pilot plant to examine the possibility of cleaning the methanol from a kraft pulp process from the malodorous sulphur components. However, the results from this study showed that not as low threshold values as needed could be reached.

In this study the above mentioned study was used as a basis in computer simulations in the modelling program Hysys.

First, a stripper column was used followed by 2 distillation stages as shown in Figure 2.

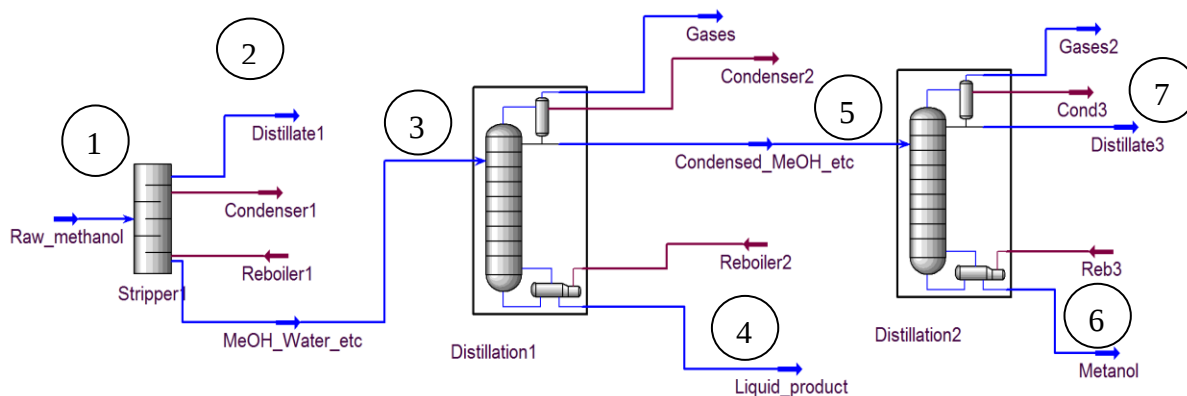


Figure 2. Figure of Hysys model for Case 1.

The content of the sulphur compounds in stream 6 (in Figure 2 above) is showed in Table 5.

Table 5. The sulphur compounds in stream 6.

Stream	Compound	6 PPB in volume
Methylmercaptane	CH_4S	0
Hydrogen sulphide	H_2S	0
Dimethylsulphide	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	0.00007
Dimethyldisulphide	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$	340
Thiolane	$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$	0
Diethyldisulphide	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2$	0
1 Undecanethiol	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{S}$	0

As can be seen in Table 5, the content of dimethyldisulphide is still above the threshold value in air.

This distillation process was therefore combined with an idea presented in a patent from Kemi Oy [9] where chemicals were added to the methanol. In this patent the sulphur compounds were separated from the methanol by adding sodium hydroxide, sulphuric acid and hydrogen peroxide to the methanol. All these chemicals are already known to the kraft pulping process.

The process figure of this second case is shown in Figure 3.

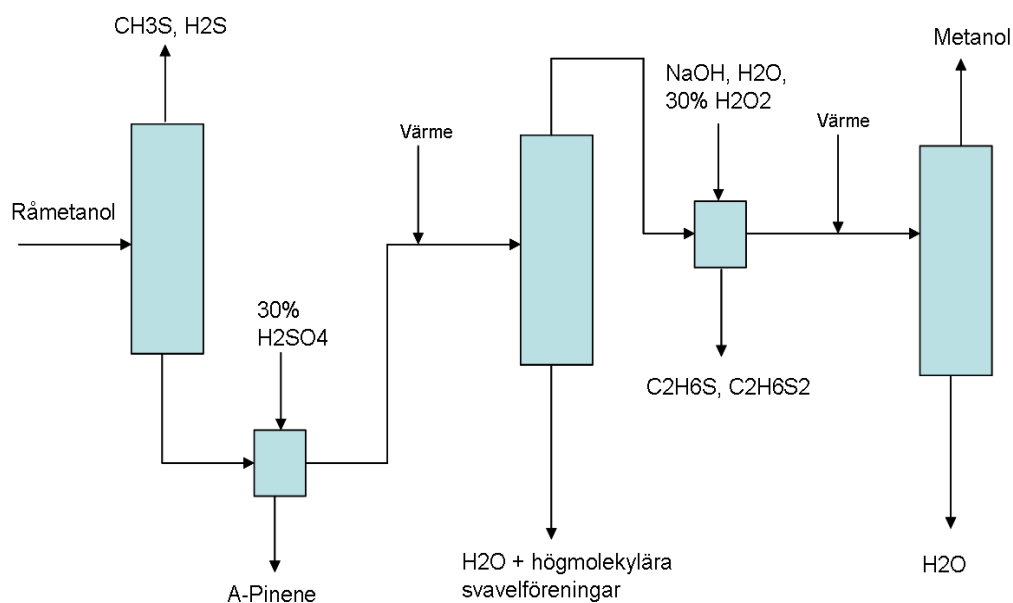


Figure 3. A process figure of Case 2

In this case the cleaned methanol obtained after the third distillation stage had such low levels of the organic sulphur contents that they were all below the threshold values in air.

An economic study was performed on these two cases. Since a distillation process is used in both cases, there was an energy demand that had to be covered. The operating costs for three different alternative ways of generating this energy were studied. In case a) a condensing turbine is supposed to be used in the pulp mill for power production. In this case, low pressure steam (3 bars) was used for heating in the distillation process and the cost of that steam is the lost income from the power production. In case b) the steam needed is instead produced by an extra intake of bark to the bark boiler. In case c) warm water (85°C) is supposed to be available and used in the stages were possible, some steam also has to be used and is then produced from extra intake of bark.

In Table 9 the process parameters for the cases are summarized.

Table 9. The process parameters

<i>Process parameters</i>	<i>Unit</i>	<i>Case 1a</i>	<i>Case 1b</i>	<i>Case 1c</i>	<i>Case 2a</i>	<i>Case 2b</i>	<i>Case 2c</i>
Methanol after cleaning	MWh/year	18 700	18 700	18 700	28 600	28 600	28 600
Steam consumption	MWh/ton cleaned MeOH	8.0	8.0	0	3.4	3.4	2.4
Power loss in condensing turbine	MWh/ton cleaned MeOH	0.72	0	0	1.7	0	0
Extra bark	MWh/ton cleaned MeOH	0	9.7	0	0	4.2	3.0
Consumption of warm water	MWh/ton cleaned MeOH	0	0	8.0			1.0
H ₂ SO ₄	kg/ton cleaned MeOH	0	0	0	200	200	200
NaOH	kg/ton cleaned MeOH	0	0	0	3	3	3
H ₂ O ₂	kg/ton cleaned MeOH	0	0	0	30	30	30

The prices used for the operating costs are showed in Table 10.

Table 10. The prices used in the economic calculations

Parameters	Unit	Price
Fuel to lime kiln (oil)	SEK/MWh	360
Power	SEK/MWh	450
Green certificate	SEK/MWh	200
Bark	SEK/MWh	100
Heat	SEK/MWh	180
H ₂ SO ₄ (100%)	SEK/t	380
NaOH (100%)	SEK/t	2000
H ₂ O ₂ (100%)	SEK/t	4000
Maintenance	% of investment	2

The capital costs are showed in Table 11.

Table 11. Capital costs for the methanol cleaning process

Process parameters	Unit	Price Case 1	Price Case 2
Stripper column	kSEK	645	645
Distillation column 1& 2	kSEK/ unit	2519	2519
Condensor 1	kSEK	269	269
Condensor 2 & 3	kSEK/unit	90	90
Pump 1,2,3 & 4	kSEK/unit	58	58
Heat exchangers 1 & 2	kSEK/unit	0	154
Distillaton tank	kSEK	692	692
Others	% of investment	10	10
Total investment	MSEK	7.8	8.1

The production costs for the studied cases are shown in Table 12.

Table 12. Production costs

		Case 1a	Case 1b	Case 1c	Case 2a	Case 2b	Case 2c
Operating costs	SEK/kg cleaned MeOH	5.1	5.0	5.4	3.2	3.2	3.2
Allocated capital costs	SEK/kg cleaned MeOH	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
Production cost	SEK/kg cleaned MeOH	5.3	5.3	5.7	3.4	3.4	3.4
Production cost	SEK/l cleaned MeOH	4.2	4.2	4.5	2.7	2.7	2.7

The economic calculations show that the operating costs, differing between the cases a,b and c, are not that conclusive for the production cost as the yield of methanol that can be achieved. In Case 2 where the chemicals are added the yield of methanol increases from 57% in Case 1 to 89% and this give a production cost of methanol in Case 2 of 2.7 SEK/l compared to 4.2 SEK/l in Case 1. The calculated production costs are showing

that this methanol could compete as a transportation fuel with the today used fossil diesel for the internal transports. The amounts of diesel used for internal transports at Södra Cell Värö is 460 m³ diesel/year. This study shows that it could be possible to produce about 5 800 m³ methanol/year in Case 2 which would also make it possible to replace some of the diesel used for incoming transports to the pulp mill, which required about 4 200 m³ diesel/year. However, it is here important to point out that the energy content in methanol is 22 MJ/kg and the energy content in diesel is 45 MJ/kg. Therefore the produced methanol could replace about 3000 m³ of the diesel used.

In this study methanol samples from Södra Cell Värö was analyzed and the analyzed composition was used for the further calculations. However, the simulations and the economic calculations were made on a general basis and could be used for other mills. This study is giving a first indication that cleaning the methanol from a kraft pulping process for further use as transportation fuels can be of interest.

Key words: Methanol, Kraft pulping process, Distillation, Biobased transportation fuels

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	BAKGRUND	1
1.2	BESKRIVNING AV FORSKNINGSSOMRÅDET	1
1.3	FORSKNINGSUPPGIFTEN OCH DESS ROLL INOM FORSKNINGSSOMRÅDET	2
1.4	MÅL OCH MÅLGRUPP	2
2	ANVÄNDNING AV METANOL SOM BRÄNSLE	3
2.1	HANTERING OCH GIFTIGHET	3
2.2	METANOL I FORDON	4
2.3	BIODRIVMEDELSDIREKTIVET -5,75% BIODRIVMEDEL ÅR 2010	4
2.4	MARKNADSPRIS PÅ METANOL	4
3	ANALYS AV INNEHÅLL I METANOL FRÅN INDUNSTNINGEN	6
4	SCREENINGSTUDIE AV SEPARATIONSMETODER SAMT BESTÄMNING AV RENHETSKRAV	8
5	BERÄKNINGAR I HYSYS	10
5.1	INLEDANDE TEXT OCH FÖRUTSÄTTNINGAR	10
5.2	FALL 1 TRE OLIKA DESTILLATIONSFÖRFARANDEN UTAN TILLSATS AV KEMIKALIER	11
5.3	FALL 2. TRE OLIKA DESTILLATIONSFÖRFARANDEN MED TILLSATS AV KEMIKALIER	14
6	RESULTAT -SYSTEMSTUDIE.....	18
6.1	FÖRUTSÄTTNINGAR OCH ANTAGANDEN	18
6.2	BERÄKNING AV PRODUKTIONSKOSTNADEN	20
7	RESULTATANALYS	21
8	SLUTSATSER.....	23
9	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING.....	24
10	FÖRSLAG TILL FORTSATT FORSKNINGSPÅRBEJDE	25
11	LITTERATURREFERENSER	26

Bilagor

Bilaga 1: Resultat av analys utförd på råmetanolen från Södra Cell Värö

1 Inledning

Detta är en teknisk-ekonomisk studie som analyserat möjligheten att rena metanol från kondensat som erhålls vid sulfatprocessen vid massatillverkning till fordonsbränsle.

1.1 Bakgrund

Metanol blev efter 1970-talets oljeshock ett av huvudspåren för alternativt fordonsdrivmedel. Intresset för drivmedlet svalnade sedan, främst till följd av låga priser på konventionella drivmedel. Frågan om alternativa drivmedel för fordon är dock idag högaktuell, inte minst mot bakgrund av EU's mål om 10% biodrivmedel till 2020. Det finns dock ett stort antal olika alternativa drivmedel att välja bland och många parametrar att väga in när detta val ska göras. Intresset kring metanol jämfört med etanol har dock varit relativt svalt pga aspekter som giftighet, brandrisk, att metanol är korrosivt mot vissa material samt dess relativt låga energitäthet.

I en nyligen sammanställd rapport av Ecotrafic ERD3 AB för Näringsdepartementet (21 augusti 2007) [1] kommer dock författarna fram till att flera av de ovan angivna problemen går att lösa med relativt enkla medel varför det finns en öppning för metanol, vid sidan om etanol, som alternativt drivmedel i fordon.

Inom massaindustrin erhålls metanol som en biprodukt i industningen, volymen är ca 13-16 l metanol/ton massa. Räknat på den totala massaproduktionen i Sverige/år skulle detta motsvara en produktionspotential på ca 135 000 m³ metanol/år. (Denna siffra kan jämföras med etanolproduktionen i Sverige som är ca 70 000 m³/år). Idag eldas metanolen i mesugn, vilket i viss utsträckning kan ersätta fossil olja eller i destruktionsugn eller i sodapannan, vilket ger ånggenerering och möjlighet till elproduktion.

Teoretiskt skulle denna metanol kunna användas som drivmedel. Metanolen från industningen innehåller dock flera illaluktande svavelföreningar såsom t ex metylmerkaptan, dimetylsulfid och dimetyldisulfid. Metanolen måste därför först renas från dessa om användning som drivmedel ska komma ifråga.

1.2 Beskrivning av forskningsområdet

STFI-Packforsk har lång erfarenhet av systemstudier över massaprocessen, material- och energibalanser kopplade till ekonomi. Vi jobbar idag mycket intensivt på forskning kring högre utnyttjande av vedråvaran vid massaframställning, bla genom sk bioraffinaderier där flera olika komponenter hos veden och barken tas till vara för olika applikationer. Vi har under en längre tid haft fokus på att dels energieffektivisera i tillverkningsprocessen men även att få fram bränslen (såsom lignin, etanol, metanol, DME osv) samt ökad elproduktion för export.

Det finns även en grupp inom STFI-Packforsk som arbetar med kemiska analyser som dels utfört analys av den aktuella metanolen men även bidragit med expertkunskap vad gäller möjliga reningstekniker.

1.3 Forskningsuppgiften och dess roll inom forskningsområdet

I denna studie görs en översiktlig bedömning om möjligheten att rena metanol från kondensatet från indunstningen i en sulfatprocess. Målet är att undersöka om metanolen kan renas från organsika svavelföreningar så pass väl att den kan användas som drivmedel för transporter. Det är idag högaktuellt att finna nya biobaserade drivmedel för att minska de fossila koldioxidutsläppen och detta kan vara en möjlighet för massabruken att i första hand ersätta den fossila diesel som används för de interna transporterna med metanol som erhålls som biprodukt i massaprocessen.

Idag används främst etanol som alternativt drivmedel på den svenska marknaden men metanol har egentligen samma möjlighet att ersätta de fossila drivmedlen.

1.4 Mål och målgrupp

Studien har utförts på uppdrag av Värmeforsk. Den anses också kunna vara av intresse för enskilda massabruk, Energimyndigheten samt drivmedelsleverantörer.

2 Användning av metanol som bränsle

Biodrivmedel kan användas antingen i ren form eller i form av låginblandning i fossilt drivmedel. Som låginblandning av metanol avses ofta 3 volymsprocent metanolinblandning i bensin (M3) vilket tillåts enligt bränsledirektivet 98/70/EG. Vid användning av rent biodrivmedel krävs specialanpassning av produktion och distribution samt att dedikerade fordon tas fram. Låginblandning (5%) av etanol används redan idag i Sverige i bensinen.

De alternativa drivmedel som idag är intressanta är metanol, etanol, metan, DME, RME, Fischer-Tropsch diesel och för framtiden ev. vätgas i bränsleceller.

Metanol är en av de kemikalier som har störst produktion i världen, total världsproduktion år 2002 var 38 miljoner ton [2]. Detta gör att erfarenhet finns för hantering av ämnet. Metanol produceras idag i huvudsak från naturgas men kan även produceras från biogas eller fasta råvaror såsom ved eller kol.

Metanol som bränsle har flera fördelar och i en rapport från Vägverket, 2002 [3] har slutsatsen dragits att metanol och etanol från celluloseråvara är de främsta kandidaterna bland alternativdrivmedel för bensinersättning. Nackdelarna med metanol är giftighet, att metanol i vissa sammanhang kan ge explosiva blandningar av luft och metanolånga, metanol är korrosivt, har ett lågt energiinnehåll och blandningar av bensin och metanol är inte alltid stabila utan kan fass separera. Det finns dock tekniska lösningar på de flesta av dessa problem.

Metanol som bränsle är idag inte vanligt förekommande men har tidigare varit aktuellt i bl a Sverige, USA och Japan (särskilt i samband med oljekrisen på 1970-talet) [4]

2.1 Hantering och giftighet

Hantering av metanolbränslen innebär en del moment som medför fara för brand och explosion, t ex vid spill, förångning av bränslet, faror för antändning i slutna utrymmen såsom en bränsletank. Metanol i låginblandning (3% i bensin) anses dock inte påverka brand- eller explosionsrisken hos bensinen.

Metanol klassificeras av Kemikalieinspektionen [5] som giftigt vid inandning, förtäring samt hudkontakt. För att nå toxiska nivåer vid hudkontakt krävs dock att en relativt stor hudyta exponeras och tiden för exponering vid mindre spill är oftast relativt kort pga att metanolen avdunstar snabbt från hudens yta. Inandning av ånga från metanolspill kan vara svår att upptäcka då gränsen för att känna doften av metanol är reellt hög.

Metanol är enligt kemikalieinspektionen ej klassificerat som miljöfarligt. Metanol som idag tillverkas av fossila råvaror sker ofta på plaster långt från marknaden.

Transporterna sker då såväl genom sjötransport, tågtransport samt lastbilstransport.

Metanol är fullt löslig i vatten. Spill sprids därför på samma sätt som vatten och spädes snabbt till låga koncentrationer. Metanol i vatten är inte giftigt i koncentrationer lägre än 1 % och är biologiskt nedbrytbart. Den akut toxiska effekten berör därför endast det närmaste området kring ett spill.

2.2 Metanol i fordon

Metanol har använts tidigare i fordon på flertal platser i världen och innebär inget nytt för bilindustrin tekniskt.

De svenska erfarenheterna av metanol som drivmedel började efter oljekrisen. Under början av -80 talet gjordes försök med 1000 M15 bilar (15% metanolinblandning i bensin) och 19 pumpstationer. Under försöket sjönk dock oljepriset och fokus ändrades. Det blev istället aktuellt att använda M100 (100% metanol) i fordon som ambulanser, brandkår, försvar och polis. Volvo och Saab var engagerade i försöken och tog fram metanolkompatibla bilar. Då oljepriset fortsatte att gå ner försvann dock intresset för metanol som drivmedel även för denna tillämpning.

Energiinnehållet i metanol är ca hälften av energiinnehållet i bensin. Volymen av bränsle för samma energimängd ökar därför. I ottomotorer som anpassas för drift på alkohol (såsom metanol och etanol) kan dock energiutbytet ökas. Den volym bränsle som krävs kommer dock ändå förbli högre än för bensin.

Metanol i en dieselmotor kräver tillsats av en tändförbättrare i bränslet. Detta beroende på att metanol har ett lågt cetantal, vilket är ett mått på tändvillighet. Tillsats av tändförbättrare finns i bruk idag för etanoldrivna bussar i flera svenska städer.

Skadliga emissioner när metanol används som bränsle är generellt mycket låga. Problem kan uppstå vid kallstart (neråt -25°C) då formaldehyd kan bildas.

2.3 Biodrivmedelsdirektivet -5,75% biodrivmedel år 2010

En viktig drivkraft för att introducera ett ”nytt” biodrivmedel som metanol på den svenska marknaden vore om det kunde bidra till att Sverige (och även EU) når det frivilliga målet i biodrivmedelsdirektivet. I detta direktiv har Sverige som mål att ersätta bensin och diesel som används i transportsektorn idag med 5,75% (på energibas) till 2010 med biodrivmedel. I en statlig utredning som gjordes 2004 [6] ansågs att för att uppnå detta mål 2010 så ser man som de viktigaste faktorerna en 5% inblandning av RME i diesel samt att antalet bilar som körs på E85 och biogas ökar. Potentialen att producera DME och metanol från svartlut diskuterades också i utredningen och togs med som en trolig utveckling i basscenariot. Sannolikheten för en inhemsk produktion av metanol före 2010 anses dock inte rimlig idag utan skulle metanol användas för att nå målet på 5,75 % är import från Tyskland det mest troliga. I Tyskland finns redan idag en anläggning för produktion av biobaserad metanol. Även Nederländerna har framskridna planer på produktion av biobaserad metanol.

2.4 Marknadspris på metanol

Energimyndigheten lät år 2000 utföra en kostnadsberäkning på en biomassa/ved baserad metanolfabrik för produktion av ca 25 000 ton metanol/h (ca 65 ton torr biomassa/h alt 125 ton/h med 50% fukthalt) [1]. Den produktionskostnad som räknades fram blev 2,8 SEK/l metanol vilket motsvarar 5,6 SEK per bensinekvivalent. Världsmarknadspriset på naturgasbaserad metanol har sedan mitten av 2002 och fram till 2005 legat på ca 1,45

SEK/l. Från 2005 fram till idag har dock priset ökat till ca 2,8 SEK/l. Detta visar att biobaserad metanol idag skulle kunna vara konkurrenskraftig. Det troliga är dock att världsmarknadspriset på metanol kommer att sjunka den närmaste framtiden.

3 Analys av innehåll i metanol från indunstningen

En metanolfraktion från Södra Cell Värö analyserades kvantitativt med hänseende på organiskt material med gaskromatografi-masspektrometri (GC/MS).

De identifierade organiska föreningarna, förutom metanol och etanol, var terpenier (mono-, seskvi- och diterpenier) och svavelföreningar, se Bilaga 1

Analys av halten metanol och etanol gjordes på en gaskromatograf (GC) med flamjonsdetektor (FID)

Analys av de lättflyktiga föreningarna (svavelväte, metylmerkaptan och dimetylsulfid) utfördes med headspace-GC/MS.

Tabell 1. Summering av identifierade föreningar i metanolfraktionen

Table 1. Summary of identified compounds in the methanol fraction

<i>Förening</i>	<i>g/L</i>
Metanol	610
Etanol	30
Terpenier	7,6
Svavelväte	0,06
Metylmerkaptan	1,1
Dimetylsulfid	1,1
Övriga svavelföreningar	2,5
Övrigt	1,5

Figur 1. Totaljonskromatograf (TIC) på metanolfraktion från Södra Cell Värö

Figure 1. Total ion chromatograph (TIC) of the methanol fraction from Södra Cell Värö

4 Screeningstudie av separationsmetoder samt bestämning av renhetskrav

Litteratursökning har utförts för att se om tidigare studier utförts på rening av metanol från massabrukens kondensat.

Alvfors et al [7] har studerat möjligheten att rena metanol från svavelföreningar genom ett destillationsförfarande. Destillation innebär att genom upphettning skilja olika ämnen i en blandning från varandra. Då olika ämnen har olika kokpunkt upphettas blandningen till den lägre av kokpunkterna. Ångfasen kommer då att till största delen bestå av de mest lättflyktiga ämnena. Sedan kyls ångan av i en kondensor och övergår till en koncentrerad vätska av ämnet (destillatet). Ångstrippern körs med ett högt värde på återflödesförhållandet för att endast lättflyktiga föreningar och ej metanolen skall drivas av. Resultat från experimentella körningar i försöksutrustningen visar att det är möjligt att driva av svavelföreningar i den föreslagna metoden. Denna studie ansågs mest intressant att titta närmare på och har legat till grund för de simuleringar som utförts i simuleringsprogrammet Hysys. Mer detaljer kring denna metod ges i kapitel 5.

Andra föreslagna förfaranden finns för kemisk rening av metanol avskild från sulfatmassaprocessen. T ex i ett svenskt patent från Aktiebolaget Cellulosa från 1920 [8] avskiljs de i metanolen befintliga svavelföreningarna genom att metanolen under hög temperatur leds genom ett kopparoxidskikt. I det ovan nämnda svenska patentet nämns också ett tyskt patent där avluten behandlas med barium- strontium-/eller kalciumhydroxid före avskiljningen av kondensatet. Dessa kemikalier är dock både dyra och för massaindustrin relativt främmande . Dessa patent studeras därför ej närmare i denna studie.

I ett annat patent från Kemi Oy [9] utförs istället den kemiska reningen med för cellulosaprocessen redan kända kemikalier, vilket är viktigt för processens kemikaliebalans. Det metanolhaltiga kondensatet behandlas med natriumsulfathaltig restsyra, svaveldioxid eller 15-30% svavelsyra som vanligen finns att tillgå i sulfatprocessen. I denna behandling avskiljs de i vatten olösliga terpenerna till en separat fas samtidigt som de i metanolen upplösta illaluktande ammonium- och aminföreningarna utfaller som sulfatsalter. För avlägsnandet av flyktiga komponenter kan gasblåsning genom vätska tillämpas. Terpentinskiktet avskiljes och vattenlösningen filtreras för avskiljning av fällningen. Den erhållna, i det närmaste luktfria vattenhaltiga metanollösningen kan destilleras för koncentrerings av metanolen. De återstående svavelföreningarna avlägsnas ur metanolen i det föreslagna förfarandets andra skede, i vilket metanollösningen görs alkalisk t ex med natriumhydroxid eller vitlut varefter väteperoxid eller natriumhypoklorit tillsättes som oxidationsmedel. Vid den därpå följande destillationen för koncentrerings av det reade metanolen stannar svavelföreningarna kvar i bottenprodukten. Denna metod har studerats närmare i kombination med det destillationsförfarande som redovisas av Alvfors et al [7] då det visade sig svårt att komma till tillräckligt låga svavelhalter genom enbart destillationsförfarande. En närmare beskrivning ges i kapitel 5.

Litteratursökning utfördes även på vilka gränsvärden för lukt som gäller för de aktuella svavelföreningarna i luft. Det är väldigt låga halter som kan tillåtas, alla i PPB-halter räknat i volym. Vi har valt att gå efter de riktvärden som anges i Tabell 2 nedan och är hämtade från en studie utförd av A.H Lundberg Inc –Process Engineers [10] där strippning av kondensat för att få bort svavelföreningar studerats. Dessa värden är i överensstämmelse även med andra källor [11,12]

Tabell 2. Gränsvärden för lukt i luft, PPB i volym [10]

Table 2. Threshold values in air, PPB in volume [10]

<i>Svavelförening</i>	<i>PPB i volym</i>
Divätesulfid, H_2S	5
Metylmerkaptan, CH_3SH	5
Dimetylsulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$	50
Dimetyldisulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$	100

5 Beräkningar i Hysys

5.1 Inledande text och förutsättningar

En sammanställning av analysresultaten för råmetanolen gjordes och huvuddelen av de identifierade föreningarna infördes i simuleringsprogrammet Hysys. I Hysys register fanns inte alla de identifierade föreningarna tillgängliga vilket gjorde att större delen av de högmolekylära svavelföreningarna fick ersättas med en i Hysys specifik och tillgänglig högmolekylär svavelförening. En del av de identifierade terpenerna fick uteslutas från modellen pga att de varken fanns i Hysys register eller gick att ersätta med andra föreningar. De terpenerna med störst volym i kondensatet fanns dock med i Hysys register och innefattade bl a α -Pinene, delta-3-Carene och β -Phellandren. Modellens komplexitet reducerades också väsentligt med färre studerade föreningar. Ingående råmetanol till modellen bestod av ca 64,2 vikts% metanol, 23,4 vikts% vatten, 0,4 vikts% svavelföreningar, 0,7 vikts% terpenar och 11,3 vikts% övriga föreningar. Övriga föreningar var bl a etanol och aceton.

Tabell 3 sammanfattar specifikt flödet på de ingående föreningarna. Densiteten för blandningen analyserades och användes för att räkna om de ingående föreningarnas sammansättning från mg/ml till mg/g. Därefter beräknades flödet i enheten kg/h för de olika föreningarna med hjälp av Södra Cell Värös årliga massaproduktion (396 000 ADt/år) samt med vetskapen om att metanolvolymen i kondensatet var 16 l metanol/ ton massa. Det antogs i beräkningarna att processen var igång 361 d/år enligt uppgift från Södra Cell Värö.

Tabell 3. Råmetanolens sammansättning i mg/ml omräknat till mg/g och därefter till modellens ingående flöde i kg/h. Flödet beräknades med hjälp av Södra Cell Värös årliga massaproduktion och metanolvolymen i kondensatet

Table 3. The composition of the methanol flow into the simulation model

Råmetanolens Innehåll av Föreningar	Kemisk formel	Sammansättning analysdata mg/ml	Sammansättning Dens. = 0.89 g/ml mg/g	Flöde Råmetanol kg/h
Metanol	CH ₃ OH	570	642	599
Vatten	H ₂ O	208	234	218
Terpener				
p-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	0,32	0,36	0,33
Delta-3-Carene	C ₁₀ H ₁₆	2,35	2,64	2,47
D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	0,40	0,45	0,42
B-Phellandren	C ₁₀ H ₁₆	0,20	0,23	0,21
α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	2,67	3,00	2,80
Svavelföreningar				
Metylmerkaptan	CH ₄ S	1,14	1,28	1,20
Svavelväte	H ₂ S	0,06	0,07	0,06
Dimetylsulfid	C ₂ H ₆ S	1,09	1,23	1,15
Dimetyldisulfid	C ₂ H ₆ S ₂	0,10	0,11	0,10
Thiolane	C ₄ H ₈ S	0,02	0,02	0,02
Dietyldisulfid	C ₄ H ₁₀ S ₂	0,10	0,11	0,10
1 Undecanethiol*	C ₁₁ H ₂₄ S	1,31	1,48	1,38
Övrigt				
Aceton	C ₃ H ₆ O	50	56,3	53
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	50	56,3	53
Metylbenzen	C ₇ H ₈	0,01	0,01	0,01
1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	0,02	0,02	0,02
CumHyPeroxid	C ₉ H ₁₂ O ₂	0,02	0,02	0,02
Totalt			1000	932,8

* Flödet motsvarar alla identifierade svavelföreningar med en molekylvikt överstigande 122 g/mol

Två fall studerades för rening av den i Tabell 3 presenterade råmetanolen. Modellen för första fallet, Fall 1, bestod av tre olika destillationsförfaranden utan tillsats av kemikalier. Det andra fallet, Fall 2, innehöll också tre destillationsförfaranden med skillnaden att där sattes det till kemikalier i enlighet med ett studerat patent [9].

5.2 Fall 1 Tre olika destillationsförfaranden utan tillsats av kemikalier

Utifrån Alvfors et al [7] framgick det att råmetanol kunde renas genom två destillationsförfaranden. Först med ett ångstrippningssteg med ett högt återflödesförhållande och därefter med ett destillationssteg. Till att börja med tillämpades en liknande reningsmetodik i Hysys. Den ingående råmetanolen, med sammansättningen enligt Tabell 3, skickades först till en stripperkolonn. Stripperkolonnen bestod av femtio bottnar i enlighet med ovan nämnda referens. Råmetanolen tillfördes stripperkolonnen kokvarm och bottenprodukten lämnade kolonnen kokvarm. Ett högt återflödningsförhållande sattes i kolonnen (ca 1,2 gånger minsta beräknade återflödningsförhållandet) vilket resulterade i att ca 99,9% av

ingående metanol stannade kvar i bottenprodukten samtidigt som all vätesulfid (H_2S) och metylmerkaptan (CH_4S) kunde drivas av.

Den bottenprodukt som lämnar första steget tillförs det efterföljande destillationssteget kokvarmt och innehåller icke avdrivna svavelföreningar, metanol, vatten, terpen, etanol och aceton. Sextioåtta bottenar ansattes i destillationskolonnen i enlighet med referensen. Värdet på återflödningsförhållandet antogs vara detsamma som i strippern dvs ett relativt högt återflödningsförhållande. Huvudsyftet med destillationskolonnen var att koncentrera upp metanolen samtidigt som högmolekylära svavelföreningar och vatten stannar kvar i bottenprodukten. Simuleringarna visade att ca 74% av ingående metanol drivs av med destillatet i toppen.

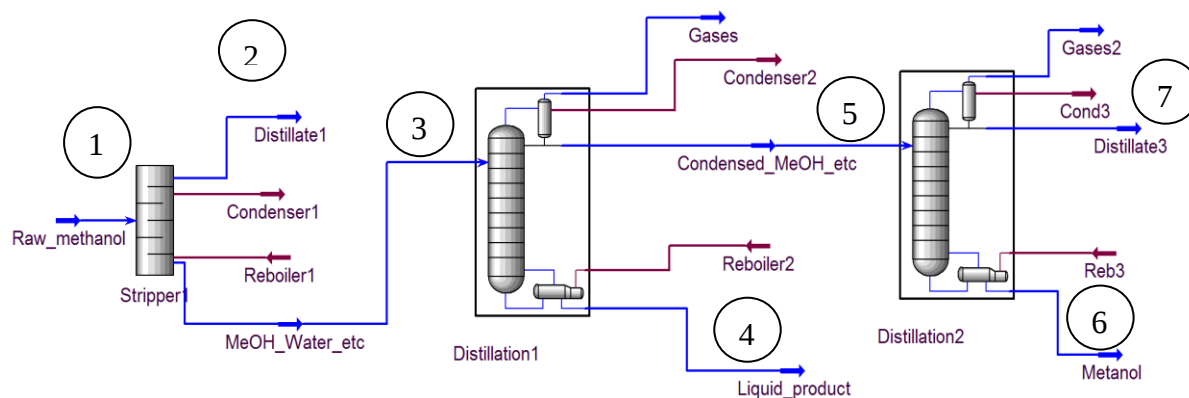
Maximalt kunde 84 % av den till första destillationskolonnens ingående metanol koncentreras upp men då krävdes orimligt många bottenar samt att återflödningsförhållandet var närmare 15 gånger högre än ursprungsvärdet. Fler antal bottenar ger ökad initial kostnad och ett högre återflödningsförhållande ökar ångbehovet. Simuleringarna visade att fallet då 74 % av ingående metanol koncentrerades upp var mer rimligt ur en ekonomisk aspekt och användes därför i modellen.

För att metanolen inte ska lukta och därmed kunna användas som drivmedel måste föreningar som svavelväte (H_2S), metylmerkaptan (CH_4S), dimetylsulfid ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$) och dimetyldisulfid ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$) ner på PPB nivåer. Utifrån beräknade resultat i Hysys konstaterades det att det inte gick att sänka volymnivåerna på $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ och $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$ under luktgränsen med endast två destillationssteg. Föreningarna H_2S och CH_4S kunde däremot helt avskiljas från metanolen redan i det första steget.

Ytterliggare ett destillationssteg användes i ett försök att sänka volymnivåerna av $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ och $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$. Efter det andra destillationsförfarandet skickades destillatet som innehöll koncentrerad metanol, aceton, små mängder etanol, en del terpen samt de för höga volymnivåerna av svavelföreningarna $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ och $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$ till en tredje destillationskolonn. Det ansattes även sextioåtta bottenar i den tredje och sista destillationskolonnen och om samma återflödningsförhållande används som i de tidigare kolonnerna erhöles ca 59 % av den ingående metanolen sett från den tredje kolonnen.

Totalt erhöles ca 44 % renad metanol sett från ingående råmetanol till första kolonnen. Detta ansågs ganska lågt och därför ökades återflödningsförhållandet i den tredje kolonnen 2,3 gånger vilket resulterade i att ångbehovet ökade med ca 33 % i den tredje kolonnen men totalutbytet blev desto högre, 57 %. Resultatet blev att det utvanns 57 % (341 kg metanol/h) av ingående råmetanol innehållande en $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ koncentration under luktgränsvärdet dvs under 50 PPB. För $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$ blev koncentrationen ~340 PPB (se Tabell 4) vilket var något högre än den i Tabell 2 redovisade luktgränsen på 100 PPB.

I Figur 2 visas Hysysmodellen för Fall 1 och i Tabell 4 sammanfattas det totala massflödet samt massflöde för de viktigaste föreningarna i enlighet med nummerordningen i Figur 2.



Figur 2. Processbild från Hysysmodell förr Fall 1

Figure 2. Process figure from Hysys model for Case 1

I tabell 4 nedan visas massflödet för de viktigaste strömmarna i Figur 2.

Tabell 4. Totalt massaflöde samt massflödet för de viktigaste föreningarna i enlighet med nummerordningen i Figur 2

Table 4. Total mass flow and the mass flow of the most important compounds as shown in Figure 2.

Ström		1 kg/h	2 kg/h	3 kg/h	4 kg/h	5 kg/h	6 kg/h	7 kg/h
Totalflöde		932	1,65	930,4	431,2	499,2	342,1	157,1
Metanol	CH ₃ OH	599	0,38	598,6	155	443,6	342	101
Vatten	H ₂ O	218	0,003	218	218	0	0	0
Metylmerkaptan	CH ₄ S	1,2	1,2	0	0	0	0	0
Svavelväte	H ₂ S	0,06	0,06	0	0	0	0	0
Dimetylsulfid	C ₂ H ₆ S	1,15	0,0015	1,15	0	1,15	0	1,15
Dimetyldisulfid	C ₂ H ₆ S ₂	0,1	0	0,1	0,041	0,059	0,0001	0,059
Thiolane	C ₄ H ₈ S	0,02	0	0,02	0,02	0	0	0
Dietyldisulfid	C ₄ H ₁₀ S ₂	0,1	0	0,1	0,1	0	0	0
1 Undecanethiol	C ₁₁ H ₂₄ S	1,38	0	1,38	1,38	0	0	0

I Tabell 5 har svavelföreningarna i den renade metanolen (ström 6 i Tabell 4) räknats om till PPB volym. Värden under 10^{-6} PPB har satts till 0 i tabellen.

Tabell 5. Innehåll av svavel i den renade metanolen i enheten PPB volym

Table 5. The sulphur content in the cleaned methanol in PPB volume

Ström	Förening	6 PPB i volym
Metylmerkaptan	CH ₄ S	0
Svavelväte	H ₂ S	0
Dimetylsulfid	C ₂ H ₆ S	0,00007
Dimetyldisulfid	C ₂ H ₆ S ₂	340
Thiolane	C ₄ H ₈ S	0
Dietyldisulfid	C ₄ H ₁₀ S ₂	0
1 Undecanethiol	C ₁₁ H ₂₄ S	0

I Tabell 5 visas att alla svavelföreningar i ström 6 ligger under gränsvärdet utom dimetyldisulfid (C₂H₆S₂).

För energiförbrukningen har det antagits att kylbehovet för att kondensera ut destillaten finns att tillgå i bruket. Totala energiförbrukningen blir därför enligt Tabell 6 endast energiåtgången för återloppskokarna.

Tabell 6. Energiförbrukningen i återloppskokarna i Fall 1.

Table 6. The energy use in the reboilers in Case 1.

Energiåtgång	MWh/ton renad metanol
Återloppskokare 1	1,54
Återloppskokare 2	4,06
Återloppskokare 3	2,35
Totalt	7,95

5.3 Fall 2. Tre olika destillationsförfaranden med tillsats av kemikalier

I Fall 2 är stripperförfarandet detsamma som för Fall 1. Bottenprodukten lämnar strippern kokvarm och innan den går till destillationstornet behandlas bottenprodukten med 30 % -ig svavelsyra. Svavelsyran gör så att α -Pinene kan avskiljas samt så att diverse kväveföreningar faller ut som sulfatsalter som sedan kan filtreras av. I denna studie ingick ingen undersökning om att analysera och därefter försöka rena råmetanolen från diverse kväveföreningar. Efter tillsatsen av svavelsyran separeras α -Pinene bort från bottenprodukten. Svavelsyran tillsätts vid 25°C och bottenprodukten förvärms till koktemperatur innan den går in i destillationskolonnen.

I Fall 2 ökar utbytet av metanol i det andra destillationssteget jämfört med Fall 1 pga att α -Pinene separerats från bottenprodukten, se vidare diskussion kring detta nedan.

Ungefär 91 % av ingående metanol återfinns i destillatet dvs kan drivas av i toppen på kolonnen då sextioåtta bottnar används och återflödningsförhållandet sätts till hälften av det som används i strippen, dvs ett relativt lågt återflödningsförhållande, vilket minskar ångförbrukningen.

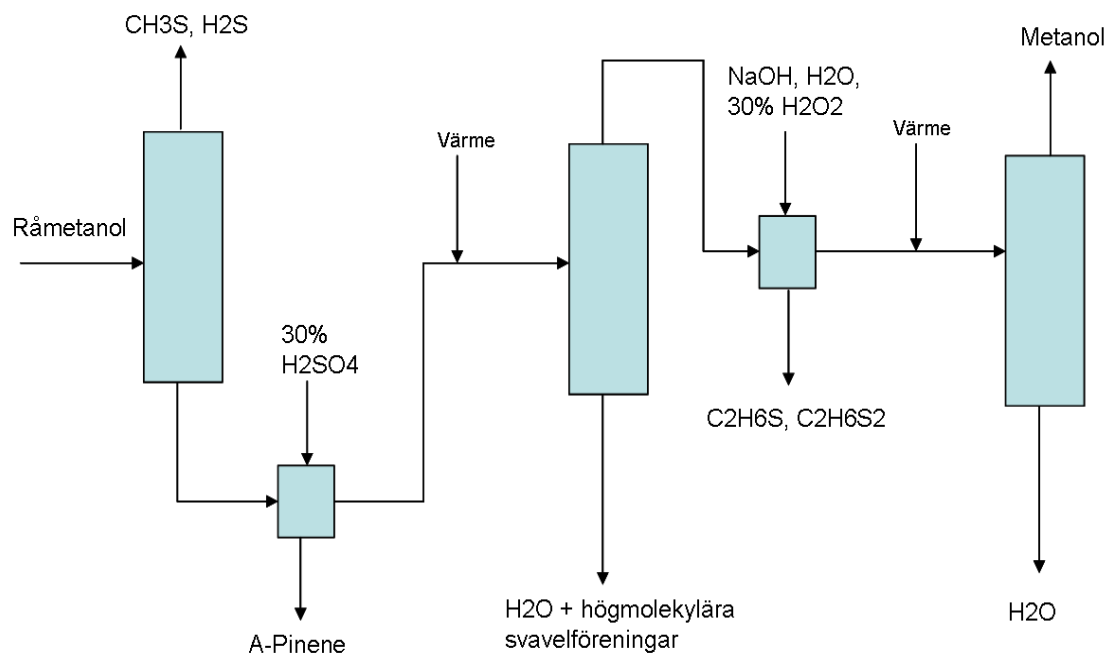
I nästa steg behandlas de kvarvarande svavelföreningarna i destillatet med kemikalier. Destillatet behandlas med NaOH, 30 % -ig H_2O_2 samt med vatten. De kvarvarande svavelföreningarna ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$) avskiljs från blandningen. Blandningen förvärms därefter till kokpunkten och skickas till en tredje och sista destillationskolonn. Genom att sätta till kemikalier ändras egenskaperna hos de kvarvarande svavelföreningarna vilket gör att deras kokpunkt höjs. De kvarvarande svavelföreningarna kommer därför att stanna kvar i botten i den sista kolonnen medan metanolen kan drivas av i toppen. Syftet i enlighet med patentet för sista destillationskolonnen är att koncentrera upp metanolen. De kvarvarande svavelföreningarna har en förhöjd kokpunkt och stannar därför i botten. Utbytet i sista kolonnen ökade markant för Fall 2 jämfört med Fall 1 pga att de kvarvarande svavelföreningarnas kokpunktbetingelser ändrats med tillsatsen av kemikalier. Ungefär 98 % av ingående metanol till tredje destillationskolonnen återfinns i destillatet, dvs kunde drivas av i toppen på kolonnen.

Slutresultatet blev att ca 89 % (533 kg metanol/h) av den till första kolonnen ingående metanolen återfås renad efter tredje destillationssteget.

Beräkningarna i Hysys visade att terpenen α -Pinene hade relativt stor inverkan på metanolutbytet i det andra destillationssteget. Genom att jämföra Fall 1 utan kemikalier och Fall 2 där man med hjälp av kemikalier filtrerar av α -Pinene innan andra destillationssteget blev metanolutbytet högre för Fall 2 jämfört med Fall 1. Genom olika simuleringsförsök framgick det alltså att borttagandet av terpenen α -Pinene ökade metanolutbytet i andra destillationssteget. Detta beror förmodligen på att kokpunkten på metanolblandningen ändras då denna terpen separerats bort. Det kan även finnas en svaghet i modelleringsprogrammet Hysys vad gäller de binära bindningar som uppstår mellan olika komponenterna vilket skulle kunna ge ett något högre metanolutbyte i detta steg än möjligt. Vidare analys krävs för att få en exakt förklaring till detta. Det är dock ej endast denna separation av α -Pinene i andra destillationssteget som står för hela det ökade metanolutbytet i Fall 2 jämfört med Fall 1 utan även i det tredje destillationssteget sker en högre grad av separation för Fall 2. Anledningen till detta är att kokpunkten för dimetyldisulfid ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$) ligger nära metanolens kokpunkt. Då dimetyldisulfiden destilleras bort i den tredje kolonnen för Fall 1 följer stora delar av metanolen med vilket gör att förlusten av metanol blir hög. I Fall 2 används kemikalier vilket gör att egenskaperna hos de kvarvarande svavelföreningarna, dimetylsulfid och dimetyldisulfid ändras. Kokpunkten höjs för kvarvarande svavelföreningar vilket gör att de stannar kvar i botten medan större delen av metanolen kan drivas av i toppen. Utbytesförlusten i den tredje kolonnen blir således mindre för Fall 2 jämfört med Fall 1.

Svavelsyran som används i detta fall kan eventuellt ersättas av restsyra från t ex klordioxidtillverkningen. Vidare är det inte omöjligt att den NaOH som krävs kan ersättas med vitlut som också finns att tillgå i bruket. Vad beträffar tillsatsen av H_2O_2 bör den nog ses som en kemikalie bruket måste köpa in och kommer därmed att påverka de rörliga kostnaderna se vidare kapitel 7.

I Figur 3 visas en förenklad bild av hur Hysys modellen för Fall 2 ser ut och i Tabell 7 och 8 sammanfattas kemikaliebehovet samt energibehovet.



Figur 3. Förenklad översiktsbild av Hysysmodellen för Fall 2

Figure 3. Process Figure of the Hysys model in Case 2

I Tabell 7 nedan visas kemikaliebehovet i enlighet med det ovan nämnda patentet.

Tabell 7. Kemikaliebehovet för Fall 2

Table 7. Chemical use in Case 2

Kemikalieförbrukning	kg/ton renad metanol
H_2SO_4 , 100% -ig	200
NaOH	3
H_2O_2	30

I Tabell 8 nedan visas energiförbrukningen i stripperkolonnen samt i de två destillationskolonnerna.

Tabell 8. Energiförbrukningen i återloppskokarna och förvärmarna för Fall 2

Table 8. Energy use in the reboilers and the preheater in Case 2

<i>Energiåtgång</i>	<i>MWh/ton renad MeOH</i>
Återloppskokare 1	0,99
Förvärmare 1	0,03
Återloppskokare 2	1,67
Förvärmare 2	0,01
Återloppskokare 3	0,68
Totalt	3,4

6 Resultat -Systemstudie

En kostnadsanalys av metanolreningen har utförts. De två olika fallen har utvärderats. De har dessutom delats upp i Fall 1a, 1b och 1c samt Fall 2a, 2b och 2c. Skillnaden mellan fallen är kostnaden för den energi som används vid destilleringen. I Fall a antas att en kondensator finns och att elproduktionen minskar då viss del av ångan istället används till metanolreningen. I Fall b produceras istället denna ångmängd genom att extra bark köps in för den extra mängden ånga som metanolreningen kräver. I Fall c antas att varmvatten (85°C) finns tillgängligt och kan användas för uppvärmning. En kostnad på värmen har satts till 180 SEK/MWh vilket anses motsvara den intäkt som en fjärrvärmeleverans annars skulle ge. I Fall 1 kan all uppvärmning ske med värme men i Fall 2 kan endast det första steget (stripperknnen) använda varmvatten. I de två följande destillationsstegen krävs högre temperatur. Ångan har där antagits produceras från extra barkintag enligt Fall b.

6.1 Förutsättningar och antaganden

Produktionskostnad för metanolen har beräknats baserat på driftkostnader samt kapitalkostnader. Det är förstås flera processparametrar och ekonomiska antaganden som kommer påverka den slutliga produktionskostnaden.

I Tabell 9 redovisas de antagna processparametrarna som använts i kostnadsanalysen. Massaproduktionen är som nämnts tidigare baserat på Södra Cell Värös årsproduktion 396 000 ADt/år. De övrig processparametrarna är de som räknats fram genom Hysys simuleringarna beskrivna i kapitel 5.

Tabell 9. Processparametrar för de olika fallen

Table 9. Process parameters for the different cases

Processparametrar	Enhet	Fall 1a	Fall 1b	Fall 1c	Fall 2a	Fall 2b	Fall 2c
Metanol efter rening	MWh/år	18 700	18 700	18 700	28 600	28 600	28 600
Ångförbrukning	MWh/ton renad MeOH	8,0	8,0	0	3,4	3,4	2,4
Elförlust i kondensturbin	MWh/ton renad MeOH	0,72	0	0	1,7	0	0
Extra bark	MWh/ton renad MeOH	0	9,7	0	0	4,2	3,0
Varmvatten-förbrukning	MWh/ton renad MeOH	0	0	8,0			1,0
H ₂ SO ₄	kg/ton renad MeOH	0	0	0	200	200	200
NaOH	kg/ton renad MeOH	0	0	0	3	3	3
H ₂ O ₂	kg/ton renad MeOH	0	0	0	30	30	30

För att beräkna driftkostnader har de priser som redovisas i Tabell 10 antagits. I beräkningarna har ingen kostnad för driftpersonal inkluderats då det anses rimligt att nuvarande driftpersonal på bruket kan sköta även metanolreningsanläggningen.

Tabell 10. Antagna priser i kostnadsberäkningarna

Table 10. Prices used for the economic calculations

Parameter	Enhet	Pris
Bränsle till meassugn (olja)	SEK/MWh	360
El	SEK/MWh	450
Gröna elcertifikat	SEK/MWh	200
Bark	SEK/MWh	100
Värme	SEK/MWh	180
H ₂ SO ₄ (100%)	SEK/t	380
NaOH (100%)	SEK/t	2000
H ₂ O ₂ (100%)	SEK/t	4000
Underhåll	% of investment	2

Investeringskostnaderna har beräknats utifrån de priser som använts i Alvfors et al [7] och sedan räknats upp med hjälp av prissindex för respektive processutrustning enligt Chemical Engineering [13]. Detta ansågs vara det mest rimliga då liknande processutrustning har använts i simuleringarna som i denna studie. Att få priser direkt från leverantörerna på processutrustning är väldigt svårt då det varierar från fall till fall.

I Tabell 11 redovisas de antagna investeringskostnaderna för de olika processtegen. Ingen kostnad för montage har tagits med i beräkningarna då denna kan variera kraftigt från fall till fall.

Tabell 11. Investeringskostnad för utrustningen som krävs för metanolreningen

Table 11. Capital cost for the methanol cleaning process

Processparametrar	Enhet	Pris Fall 1		Pris Fall 2
Stripperkolonn	kSEK	645		645
Destillationskolonn 1& 2	kSEK/ enhet	2519		2519
Kondensor 1	kSEK	269		269
Kondensor 2 & 3	kSEK/enhet	90		90
Pump 1,2,3 & 4	kSEK/enhet	58		58
Värmeväxlare 1 & 2	kSEK/enhet	0		154
Destillationstank	kSEK	692		692
Oförutsedda utgifter	% av investering	10		10
Total investering	MSEK	7,8		8,1

6.2 Beräkning av produktionskostnaden

För att beräkna produktionskostnaden antas en annuitetsfaktor på 0,1 (baserat på 5% kalkylränta och 8 års avskrivningstid). Drifttiden är satt till 8 664 h/år (361 d/år och 396 000 ADt/år). Detta ger en metanolproduktion på ca 2 958 ton metanol/år (3 744 m³ metanol/år) i Fall 1. I Fall 2 då kemikalier tillsätts ökar metanolutbytet samtidigt som en renare metanol erhålls. Produktionen av metanol blir då ca 4 619 ton metanol/år (5 847 m³ metanol/år). I Tabell 12 nedan redovisas driftkostnaderna, de allokerade kapitalkostnaden samt den slutliga produktionskostnaden för metanolen i varje fall.

Tabell 12. Produktionskostnad

Table 12. Production cost

		Fall 1a	Fall 1b	Fall 1c	Fall 2a	Fall 2b	Fall 2c
Driftkostnader	SEK/kg renad MeOH	5,1	5,0	5,4	3,2	3,2	3,2
Allokerade kapitalkostnader	SEK/kg renad MeOH	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
Produktionskostnad	SEK/kg metanol	5,3	5,3	5,7	3,4	3,4	3,4
Produktionskostnad	SEK/l metanol	4,2	4,2	4,5	2,7	2,7	2,7

7 Resultatanalys

Enligt uppgifter från Södra [14] så förbrukar de interna transporterna på Södra Cell Värö ca 460 m³ diesel/år, intransporter till bruket ca 4 200 m³ diesel/år och uttransporter ca 7 700 m³ diesel/år. Resultaten från denna studie visar att det är möjligt att producera 5 846 m³ renad metanol/år (Fall 2). Energiinnehållet i diesel är ca 45 MJ/kg och för metanol ca 22 MJ/kg. I en grov uppskattning kan antas att dubbla mängden metanol krävs för att ersätta en given mängd diesel. Detta skulle innebära att den renade metanolen skulle kunna ersätta ca 3 000 m³ diesel vilket alltså skulle motsvara hela den förbrukning som åtgår till interna transporter men även hälften av den som t ex intransporterna till bruket står för.

Den produktionskostnad som räknats fram för reningen av metanol är lägre för Fall 2 där kemikalier används för att fälla ut alla svavelföreningar. Detta beror på att ett högre metanolutbyte erhålls i detta fall. Driftkostnaderna samt investeringskostnaderna är ungefär lika i de båda fallen. I Fall 1 åtgår en större mängd ånga än i Fall 2 men det kompenseras av den kostnad för kemikalier som finns i Fall 2 men ej i Fall 1. De kemikalier som används är ju av massaindustrin redan kända, H₂SO₄, NaOH och H₂O₂ och det torde inte innebära något hinder att använda dessa. Som nämnts i kapitel 5 borde det även kunna vara möjligt att minska kemikaliekostnaden genom att istället för färsk svavelsyra t ex använda sesquisulfat och istället för natriumhydroxid använda vitlut.

En känslighetsanalys där kostnaden för H₂SO₄ och NaOH i Fall 2 satts till 0 SEK visar dock att produktionskostnaden endast sänks marginellt från 2,7 till 2,6 SEK/l metanol.

I beräkningarna har antagits att metanolen idag används som bränsle i mesaugnen och måste därför erättas med eldningsolja om den istället tas till rening för användning av fordonsbränsle. Hänsyn har här tagits till att den metanol som idag eldas i mesaugnen innehåller ca 30% vatten och en del av dess energiinnehåll alltså går åt till att avdunsta vattnet vilket inte är fallet då eldningsolja istället används. Oljeprisets inverkan på den slutliga produktionskostnaden har undersökts. En halvering av priset på olja, från 360 SEK/MWh till 180 SEK/MWh ger en produktionskostnad på 2,7 resp 1,7 SEK/l metanol i Fall 1 och 2. En 50% ökning av oljepriset till 540 SEK/MWh ger produktionskostnader på 5,8 respektive 3,7 SEK/l metanol. I detta sammanhang ska ju också påpekas att bensinpriset följer oljepriset. I ett scenario där ett bruk skulle använda den renade metanolen till sina egna fordon så kan ju en ökad produktionskostnad för metanolen ändå göra detta alternativ intressant om även drivmedelskostnaderna för transporterna går upp. Idag är fossil eldningsolja det mest vanligt förekommande bränslet till mesaugnen. Det finns ju dock redan idag biobränsle som alternativ i form av t ex förgasad bark och kommer säkert framöver även finnas fler möjliga biobränslen, t ex lignin. Det bör också nämnas att all metanol ej går att rena och den metanol som finns kvar i destillatet efter sista destillationssteget skulle i princip kunna användas som bränsle. Vatteninnehållet är dock relativt stort och den måste i sådana fall först indunstas vilket ju också kräver energi. Alternativet är att skicka denna rest till en destruktionsugn.

Användning av ånga eller varmvatten för den uppvärmningen som krävs i destillationsprocessen har inte så särskilt stor inverkan på den slutliga produktionskostnaden. Det kommer förmodligen variera från bruk till bruk vad som finns tillgängligt och lämpar sig bäst för denna applikation.

Om annuitetsfaktorn sätts till 0,4 (motsvarande 10% kalkylränta och 3 års avskrivningstid) istället för 0,1 så ökar produktionskostnaderna till 3,1 SEK/l metanol för Fall 1 och 4,8 SEK för Fall 2.

8 Slutsatser

De framräknade produktionskostnaderna för metanolen i Fall 2 där kemikalier används som komplement till destillationen är i samma storleksordning som de som redovisats tidigare för en biobränslebaserad metanolproduktionsanläggning. Detta visar att den skulle kunna vara konkurrenskraftig på en marknad för biobränslebaserad metanol.

Att sälja den renade metanolen på marknaden skulle medföra extra distributionskostnader och i dagsläget finns ju ingen marknad för metanol som drivmedel i Sverige. En användning av den renade metanol för de interna transporterna skulle dock kunna vara ett intressant alternativ. Viss modifiering av nuvarande motorer krävs men som nämnts i kapitel 3 så finns redan idag dieselmotorer i många stadsbussar som går på etanol. Energiinnehållet i metanolen är ju dock lägre än i bensin så en produktionskostnad på 2,7 SEK/l metanol bör jämföras med en dieselskostnad på ca 5,5 SEK/l vilket dock fortfarande är under dagens prisläge för dieseln, ca 12-13 SEK/l

9 Rekommendationer och användning

Detta bör ses som en första studie på möjligheten att rena metanolen i kondensatet från ett sulfatkok. Beräkningar av processparametrar (material- och energibalanser) samt den ekonomiska kalkylen (drift- och investeringskostnader) är relativt grova men visar ändå på en möjlig potential att detta skulle kunna vara lönsamt då metanolen används för de interna transporterna.

Metanolprover från Södra Cell Värö har analyserats och dess sammansättning har använts vid simuleringarna av reningsprocessen i Hysys. Förenklingar av sammansättningen av råmetanolen har dock fått göras som påpekats i kapitel 5 då det påträffades väldigt många föreningar varav ett stort antal också var oidentifierbara, se Bilaga 1.

Denna studie kan ligga till grund för fortsatt arbete inom området men en mer detaljrik studie bör göras för varje enskilt bruk som är intresserad av denna möjlighet att använda metanolen som drivmedel. Även om metanolproverna kommer från Södra Cell Värö bruk så har systemanalysen gjorts på allmän basis. Varje bruk är ju unikt vad gäller sammansättningen av råmetanolen, energibalanser mm.

10 Förslag till fortsatt forskningsarbete

I den analys som utfördes på råmetanolen från Södra Cell Värö var det de illaluktande svavelföreningarna som i första hand skulle detekteras. Försök utfördes även på att försöka bestämma den totala kvävehalten. Resultatet visade på en totalkvävehalt på 130 mg/l. Den använda analysmetoden är dock helt ny och de resultat som erhöles kan därför inte ännu anses vara fullt tillförlitliga men ger en grov uppskattning.

En hel del terpenier, se Bilaga 1, finns i metanolen. Vissa av dessa kan ha ett värde för den kemiska industrin då de har mycket karakteristiska luktegenskaper. I Fall 2 där kemikalier används för utfällning av svavelföreningarna avskiljs α -pinene efter stripperkolonnen. Det skulle kunna vara intressant att undersöka dess renhet och möjliga tillämpningsområden.

11 Litteraturreferenser

- [1] Ecotraffic ERD³ AB (Serves C.; Henke M.; Ahlvik P.) och Atrax AB (Rehnlund P.) "Användning av metanol som drivmedel i fordon" En rapport för Näringsdepartementet, september 2007.
- [2] www.senternovem.nl, 2008
- [3] Ecotraffic ERD³ AB (Ahlvik P.; Brandberg Å.) "Med hållbarget i tankarna –introduktion av biodrivmedel" En rapport för Vägverket, juni, 2002
- [4] www.methanol.org
- [5] www.kemi.se
- [6] www.regeringen.se Statlig utredning (SOU 2004:133) "Slutbetänkande av utredningen om förnyelsebara fordonsbränslen: Introduktion av förnybara fordonsbränslen, , 2004
- [7] Alvfors P.; Fernlund J.; Kemisk apparatteknik, KTH "Utvinning av metanol från sulfatmassatillverkning", oktober, 1978
- [8] Rinman E.L., Aktiebolaget Cellulosa "Sätt att rena svavelhaltig metylalkohol", Svenskt patent nr 55998 , 1920
- [9] Suokas E. m fl; Kemi Oy, Finskt patent 52710, "Förfarande för rening av ur kondensat från sulfatcellulosaprocessen avskiljd metanol", 1977
- [10] www.ahlundberginc.com/foul_condensate/stripping.htm
- [11] www.ytv.fi
- [12] www.geocities.com
- [13] www.che.com
- [14] Åsa Forss, Personlig kontakt, Södra

Bilagor

Bilaga 1: Resultat från analysen på råmetanolen från Södra Cell Värö

Scan	Svavelförening	Cas #	Summaformel	mw	g/L
207	1-propene, 1-(methylthio)-	52195-40-1	C4 H8 S1	88	0,019
248	Disulfide, dimethyl	624-92-0	C2 H6 S2	94	0,097
350	Svavelförening bp 75			108	0,486
389	Svavelförening bp 89			122	0,439
667	Ethane, 1,2-bis(methylthio)-	6628-18-8	C4 H10 S2	122	0,099
710	Cyclopenta[c]thiopyran, octahydro-	54004-37-4		142	0,009
750	4-methyl-1-methylthiopentan-2-one			146	0,024
838	Svavelförening bp 75				0,009
985	Svavelförening bp 75				0,223
1082	Svavelförening bp 75			168	0,059
1096	Disulfide, methyl 1-methyl-1-(methylthio)ethyl-	69078-84-8			0,281
1133	Svavelförening bp 75				0,046
1173	Svavelförening bp 89				0,019
1210	2-(2,2-dimethylcyclopropyl) thiophene				0,011
1753	Disulfide, bis [1-(methylthio)ethyl]	69078-77-9		214	0,032
1763	Svavelförening bp 139				0,005
1804	Svavelförening bp 75				0,012
1835	Svavelförening bp 75				0,051
1840	Disulfide, bis[1-(methylthio)ethyl]	69078-77-9		214	0,087
1923	Svavelförening bp 89				0,257
1948	Svavelförening bp 89				0,010
1956	Svavelförening bp 89				0,016
1976	Svavelförening bp 89				0,010
1979	Svavelförening bp 89				0,010
2059	Svavelförening bp 89				0,007
2132	Mintsulfide		C15 H24 S1	236	0,015
2197	Svavelförening ?			210	0,027
2247	Svavelförening ?			210	0,023
2423	Disulfide, bis [1-(methylthio)ethyl]	69078-77-9		214	0,010
2435	Svavelförening bp 75			214	0,010
2461	Svavelförening bp 75				0,003
2468	Svavelförening bp 75				0,007
2477	Svavelförening bp 89				0,016
2489	Svavelförening bp 89				0,006
2502	Svavelförening bp 89				0,012
2506	Svavelförening bp 89				0,003
2522	Svavelförening bp 75				0,003
2533	Svavelförening bp 89				0,007
Totalt svavelföreningar, g/L					2,46

Scan	Terpener	Cas #	Summaformel	mw	g/L
454	alpha-Thujene	2867-05-02	C10 H16	136	0,030
471	alpha-Pinene	80-56-8	C10 H16	136	2,666
504	Camphene	79-92-5	C10 H16	136	0,114
542	Sabinene	3387-41-5	C10 H16	136	0,076
556	beta-Pinene	127-91-3	C10 H16	136	0,112
566	beta-Myrcene	123-35-3	C10 H16	136	0,110
590	mono-terpen		C10 H16	136	0,159
595	terpen alkohol		C10 H18 O1	154	0,067
613	delta-3-Carene	13466-78-9	C10 H16	136	2,347
629	alpha-Terpinene	99-86-5	C10 H16	136	0,050
635	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	535-77-3	C10 H14	134	0,023
648	p-Cymene	99-87-6	C10 H14	134	0,317
655	Limonene	5989-27-5	C10 H16	136	0,398
662	beta-Phellandrene	555-10-2	C10 H16	136	0,202
679	gamma-terpinene	99-85-4	C10 H16	136	0,017
703	delta-3-Carene	13466-78-9	C10 H16	136	0,010
716	gamma-Terpinene	99-85-4	C10 H16	136	0,065
765	mono-terpen		C10 H16	136	0,043
775	alpha-Terpinolene	586-62-9	C10 H16	136	0,359
792	D-Fenchone	4695-62-9	C10 H16 O1	152	0,055
859	Fenchyl alcohol	1632-73-1	C10 H18 O1	154	0,007
930	Camphor	464-48-2	C10 H16 O1	152	0,013
945	mono-terpen		C10 H16	136	0,011
996	Terpinene-4-ol	562-74-3	C10 H18 O1	154	0,061
1012	(-)-alpha- terpineol	10482-56-1	C10 H18 O1	154	0,064
1030	Terpineol	98-55-5	C10 H18 O1	154	0,078
1314	terpen		C10 H16	136	0,018
1397	alpha-Ylangene	14912-44-8	C15 H24	204	0,012
1411	alpha-Copaene	3856-25-5	C15 H24	204	0,010
1471	Isolongifolene	1135-66-6	C15 H24	204	0,024
1492	Junipene	475-20-7	C15 H24	204	0,021
1527	Calarene	17334-55-3	C19 H30 O1	272	0,009
1573	Valencene	46030-07-3	C15 H24	204	0,002
1594	mono-terpen		C10 H16	136	0,006
1617	alpha-amorphene	23515-88-0	C15 H24	204	0,011
1665	alpha-Muurolene	31983-22-9	C15 H24	204	0,017
1673	gamma-Salinene	515-17-3	C15 H24	204	0,005
1702	delta-Cadinene	483-76-1	C15 H24	204	0,019
1713	Sesq. terpen		C15 H24	204	0,006
1823	Germacrene D-4-ol				0,003
Totalt mono-, seskvi- och diterpener, g/L					7,62

Scan	Övriga organiska föreningar	Cas #	Summaformel	m w	g/L
240	1H-pyrrole, 1-methyl-	96-54-8			0,042
263	Benzene, methyl-	108-88-3	C7 H8	92	0,013
273	Unknown			100	0,004
301	Unknown			110	0,008
323	1,4-hexadiene, 2,5-dimethyl-	927-97-9		110	0,004
331	1H-pyrrole, 2,4-dimethyl-	625-82-1			0,007
368	1-hexanol	111-27-3	C6 H14 O1	102	0,020
399	2-heptanone	110-43-0	C7 H14 O1	114	0,017
413	Unknown				0,008
421	1,2,3,5-tetramethylcyclohexane	24612-70-2		140	0,004
463	Guajacol			124	0,005
576	Unknown			140	0,225
726	Ethanone, 1-(1-cyclohexen-1-yl)-	932-66-1		124	0,013
757	Unknown				0,081
801	Unknown				0,132
817	Unknown			138	0,073
853	4-piperidinone, 2,2,6,6-tetramethyl-	826-36-8		140	0,016
883	Unknown				0,079
916	Benzene, 1,2-dimethoxy-	91-16-7	C8 H10 O2	138	0,015
925	Unknown				0,018
965	Unknown				0,037
1042	2-methyl-3-(2-thienyl) propanal	63362-01-6		154	0,037
1061	5,6-dihydro-2,4,6-trimethyl-4H-1,3,5-dithiazine	638-17-5			0,042
1066	Unknown				0,014
1121	Unknown				0,057
1204	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	2785-89-9	C9 H12 O2	152	0,020
1236	Benzene, 1-methoxy-4-(1-propenyl)-	104-46-1		148	0,010
1342	Unknown				0,056
1361	Unknown				0,047
1373	Unknown				0,010
1417	Unknown				0,032
1431	Unknown				0,012
1446	1-(1-cyanocyclopentyl) pyrrolidine				0,003
1457	Unknown				0,017
1507	Unknown				0,012
1555	6-isopropyl-3-methyl-2-cyclohexen-1-one	54193-86-1			0,007
1600	Unknown				0,007
1624	Benzene, 1-methyl-4-(1,2,2-trimethylcyclopentyl)-	16982-00-6		202	0,003
1646	Butylated hydroxytoluene	128-37-0	C15 H24 O1	220	0,017
1693	Unknown				0,008
1738	Unknown				0,018
1867	Unknown			240	0,057
2043	Unknown			254	0,003
2052	Unknown			254	0,004

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk forskning och utveckling. Forskningsprogrammet är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem.

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED
STATENS ENERGIMYNDIGHET

VÄRMEFORSK SERVICE AB
101 53 Stockholm
Tel 08-677 25 80
Fax 08-677 25 35
www.varmeforsk.se

Beställning av trycksaker
Fax 08-677 25 35