



## HOVEDOPPGAVE 1989

<b>TITTEL:</b> Økonomisk optimalisering av etanol- produksjon ved satsvis destillasjon av fermenteringsprodukter	<b>EMNEORD :</b> Batch destillasjon Simulering Optimalisering
<b>FORFATTER:</b> Siri Bakke	<b>UTFØRT I TIDEN:</b> 05.09 - 20.12 1989
<b>FAGLÆRER:</b> Professor Sigurd Skogestad	<b>ANT. SIDER:</b> Hovedrapp. : 59 Bilag : 36
<b>EKSTRAKT AV ARBEIDET:</b>  <u>FORUTSETNINGER OG ARBEIDSMÅL:</u>  Målsettingen med oppgaven er å undersøke om en optimalisering basert på økonomiske kriterier gir samme driftsmetode som det en forventer fra erfarne tommelfingerregler.  <u>KONKLUSJONER OG ANBEFALINGER:</u>  Det er utarbeidet en optimal løsning for drift av etanolproduksjonen.  Anlegget vil ikke lønne seg med de kriterier som er benyttet i denne oppgaven.	
JEG ERKLÆRER AT ARBEIDET ER UTFØRT SELVSTENDIG OG I SANSVAR MED HØGSKOLENS EKSAMENSREGLEMENT.  DATO OG UNDERSKRIFT: 20.12.89 <i>Siri Bakke</i>	

# Hjemmebrenning – næringsvei og totalforbud

ble groingen stoppet ved at kornet ble tørket. Siden ble det malt, og satt til gjæring i vann. Enzymene i maltet spal-ter stivelsen til sukker.

Slåsing og fyll ble etterhvert et så stort problem at brennevinsproduksjo-nen ble forbudt i 1756. Bøndene protes-terte vilt. På Hedmarken og i Trønde-lagsbygdene var hjemmebrenning blitt en viktig næringsvei. Det var en lønn-som måte å utnytte kornet på, for bren-nevinet ble solgt til god pris på marke-dene. På midten av 1700-tallet kom po-teten til Norge, og fra rundt år 1800 ble den brukt i brennevinsproduksjon. Det ble billigere enn kornbrennevin.

I 1816 kom en ny lov som ga eiere eller brukere av faste eiendommer med skatteansvar tillatelse til hjemmebren-ning. Brennevin var ikke bare en del av kostholdet, men bidro også til omset-ning av korn og poteter – het det i lo-ven. I 1833 var ca 10.000 brennerier re-gistrert her i landet. Men prisen på kje-lene ble etterhvert satt så høyt at vanlig hjemmebrenning ikke lønte seg. I 1850 var det ca 40 registrerte brennerier. Brenningen ble i denne perioden til in-dustri.

## Forbudstiden

I årene 1917 til 1927, var all framstil-ling, innførsel og salg av brennevin for-budt. I den perioden økte hjemmebren-ningen voldsomt, og det ble en smug-ling og gauking som aldri før. Folk lærte å brenne sprit av sukker og sirup. Bare apotekene kunne selge brennevin mot resept. Det fortelles at en lege i Kristiania skrev ut over 48.000 resepter på ett år.

Under andre verdenskrig førte rasjo-nering på sukkeret til mindre hjemme-brenning. Folk begynte å brenne på korn igjen. I etterkrigstiden ble det brent endel på potetmel. Melet ble blandet i vann og deretter tilsatt malt. Blandingen ble varmet opp slik at sti-velsen etterhvert gikk over til sukker.

I 1964 kom loven om tilvirkning av alkohol som forbyr hjemmebrenning. Loven gjelder også i dag.

## Hedmark og Trøndelag

Hver nordmann drikker ca 7 liter ren alkohol i løpet av et år. Den siste un-

dersøkelsen fra 1985 viser at i under-kant av 10 % - eller ca 0,7 liter – av totalforbruket er hjemmebrent. I Hed-mark og Trøndelag drikker folk så mye hjemmebrent at det drar landsgjen-nomsnittet betydelig opp.

– Undersøkelsene er basert på inter-vjuer, og det ligger en viss usikkerhet i tallene. Vi tror likevel de gir et noen-lunde korrekt bilde. Hjemmebrentfor-bruket har det holdt seg ganske stabilt de siste årene, gått litt opp og ned. Det virker som det er prisnivået på polvarer som påvirker hjemmebrenningen mest, sier *Sturla Nordlund* ved Statens insti-tutt for alkohol- og narkotikaforskning.

Ingen blir vel fornærmet når vi sier at hjertet av norsk brennevinsbrenning ligger på Løten i Hedmark. Herfra stammer en av Norges mest kjente eks-portartikler, Linie Aquavit. Og hvor el-lers har man et stedsnavn som heter Brenneriroa. Løtensokningen *Odd M. Sværven* har forøvrig skrevet en utmer-ket bok om akevittens historie.

## Lovlig brenneri

Løitens Brænderi ble startet i 1855, og er i dag Løtens eneste *lovlige* bren-neri, som det blir understreket fra lo-kalt og kompetent hold. Brenneriet lager råsprit fra poteter, og denne sprit-ten videreføres på Vinmonopolet. Men det er ingen ekspansiv bedrift Tek-nisk Ukeblad besøker. Her er tanken med lagringskapasitet på fem millioner liter fra 1930. Det nyeste produksjons-utstyret er fra 1960. Bare 2-3 mennesker jobber i dag med spritproduksjon.

– I dag er det ikke noe særlig butikk å drive brenneri. Så det er planer om å starte et akevittmuseum på Løten med brenneriet i full sving samtidig, forteller produksjonssjef *Peder Soug*. Det er bare seks lovlige brennerier igjen i Nor-ge.

På Løitens Brænderi er man veldig opptatt av å bruke alt. Et viktig bipro-dukt er dranken, dvs det som er igjen i kjelen etter første brenning. Dranken skal være alkoholfri og blir brukt som kufor på Løten. Men en gang sovnet kyrne på båsen. Dyrlegen kunne bare fastslå at den eneste kuren mot denne helt ukjente sovesyken, var å la kyrne

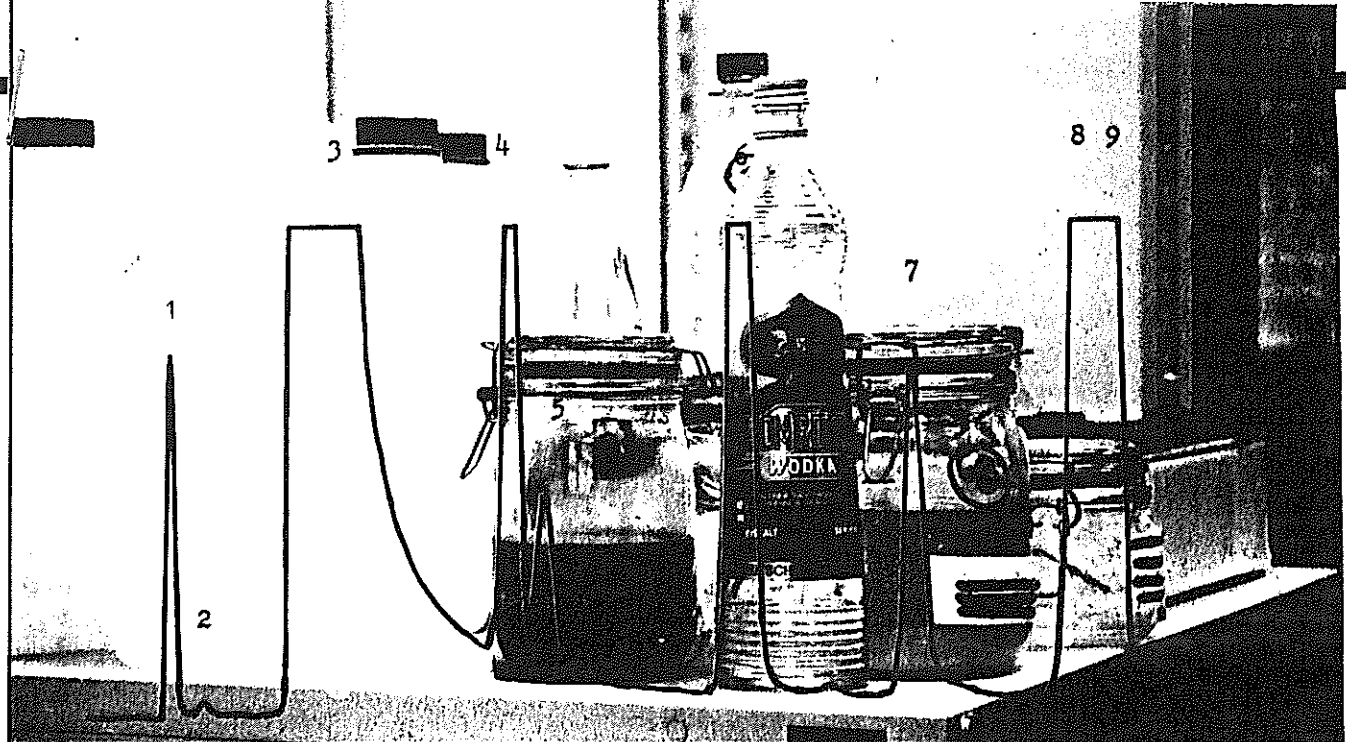
ligge i ro til de ble edru. På grunn av en feil var det nemlig fortsatt en viss alko-holprosent i dranken etter brenningen. Soug understreker at dette har lite med dopet kjøttfarse å gjøre.

## Separator

Både hjemmebrent-apparatene og -prosessen har utviklet seg en del opp gjennom tidene. Fantasien har vært på topp. På Helgeland var det like før krig-en var en smarting som tenkte som så at når det gikk an i skille fløten fra mel-ka med en separator, så måtte det gå an å skille spriten fra satsen på samme måte. Han fylte sats i separatorbehol-deren og startet separeringen. Men hvor mye han enn separerte – noe sprit kom det ikke. Han klødde seg i huet og satte farten på maks. Og endelig skjed-de det noe. Hele separatoren gikk i luf-ta. Separatorkula for tvers gjennom ta-ket, slo av en takbjelke og fortsatte gjennom kjøkkenloftet. Senere ble den funnet på mørkeloftet.

Satsen er i prinsippet en billig vin. Al-koholen utskilles senere ved destilla-sjon. Den enkleste satsen består bare av sukker og gjær. Men det finnes omtrent like mange måter å sette sats på som det finns hjemmebrennere, og de tilsetter alt fra ketchup til appelsinjuice. Gjæra spiser opp sukkeret og danner kullsyre og alkohol. En sats satt på vanlig bake-gjær kan gjæres til 14 % alkoholin-nhold.

Gjæra må ha god tilgang på oksygen for å kunne forøke seg raskt. Nitrogen og fosfor må også til. Hvis ikke dannes forurensninger og fuseloljer. Fuselolje er fellesnavnet på biprodukter og se-kundære og tertiære alkoholer (høyere alkoholer). Målet er at satsen skal være krystallklar når den tappes over på des-tillasjonsapparatet. Destillasjonen fore-går ved at satsen varmes opp til koke-punktet, og så kjøles alkoholdampen ned slik at spriten kommer flytende. Al-kohol har lavere kokepunkt enn vann, vel 78 grader Celsius. Alkohol har også lavere frysepunkt enn vann, og noen har forsøkt å fryse satsen for så å helle av alkoholen etter at vannet i satsen er frosset. Men da får du også fuselalko-holene med på kjøpet.



Den røde grafen viser en mislykket hjemmebrent. Den sterke kjemikalie-lukten river i nesa. Og smaken er enda verre. Men det er ikke dokumentert at den er farligere for helsa. Bildet viser et utvalg av beslaglagt hjemmebrent, sats og «jukse-vodka», dvs hjemmebrent blandet med vann.

De forskjellige stoffene som grafen angir er:

1 Acetaldehyd 280 mg/l, 2 Metanol 10 mg/l, 3 Etanol ca 90 %, 4 1-propanol 570 mg/l, 5 Etylacetat 240 mg/l, 6 Isobutanol 1235 mg/l, 7 Eddiksyre 1065 mg/l, 8 Aktiv Amylalk., 9 Isoamylalkohol 1940 mg/l. (Foto: gmh)

# Like mye fusel i whisky

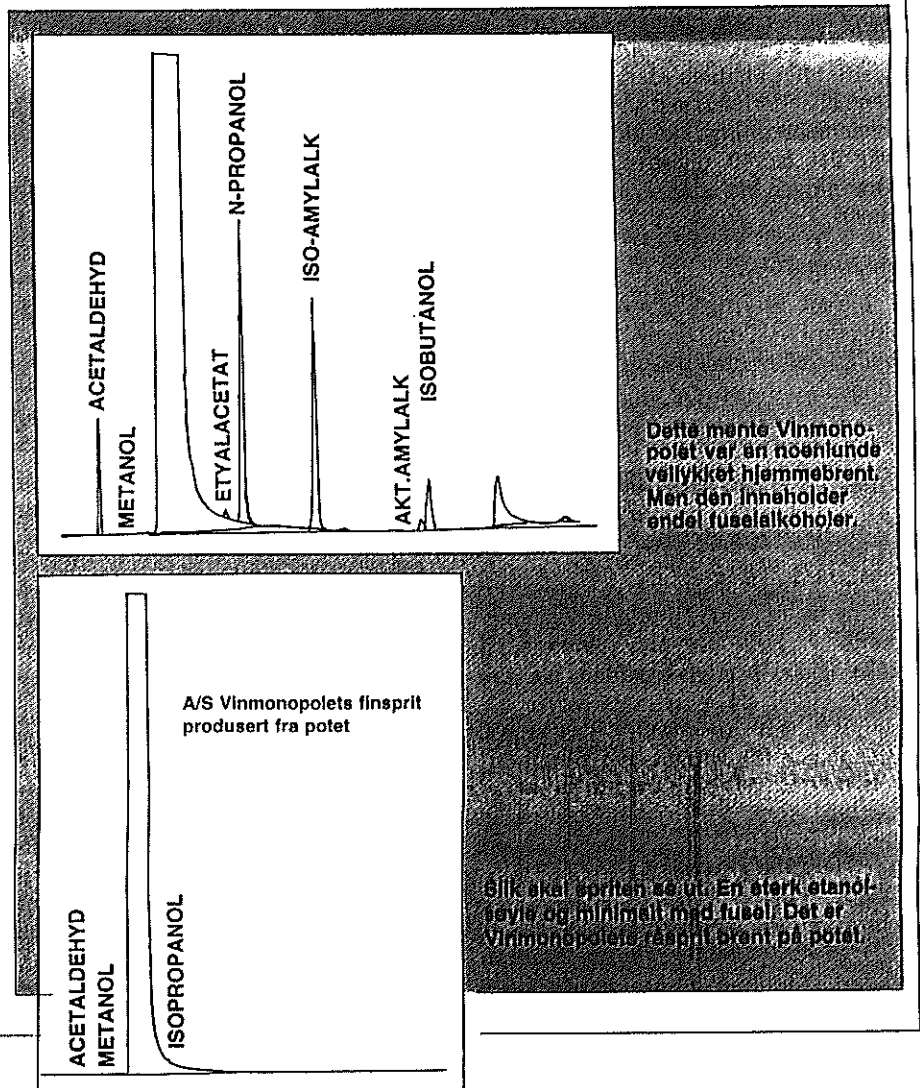
Vinmonopolet analyserer ofte hjemmebrent beslaglagt av politiet. Teknisk Ukeblad fikk med seg analysene av en relativt vellykket hjemmebrent, en totalt mislykket og Vinmonopolets egen råsprit. Målet for all brenning, er å få til et brennevin som inneholder mest mulig etanol og minimalt med fusel – eller på fint kalt høyere alkoholer.

Vinmonopolet mener at brennevin som inneholder mye fusel, utgjør en tøffere belastning på levera. Og konkluderer derfor med at hjemmebrent er mer skadelig for helsa enn Vinmonopolets egen råsprit.

– Det er ren ønsketenkning fra Vinmonopolets side, sier Jørg Mørland ved Rettstoksikologisk Institutt til Teknisk Ukeblad.

– Så vidt jeg vet foreligger ingen forskningsresultater som viser at hjemmebrent med et visst innsalg av høyere alkoholer er mer helseskadelig enn ren etanol. Figuren viser at det tross alt er over 400 ganger så mye etanol i hjemmebrenten som noe annet stoff. Det er den høye konsentrasjonen av etanol som er uheldig for helsa, sier han.

Mørland har også tittet på endel analyser av whisky: – Det viser seg at at endel whiskytyper, som for eksempel bourbon, inneholder omtrent like mye fuselalkoholer som den dårlige hjemmebrenten figuren viser. Det samme gjelder en tung Jamaica-rom, sier han. ●



6.oktober, 1990

## SENSUR

Hovedoppgave: Økonomisk optimalisering av etanolproduksjon ved satsvis destillasjon av fermenteringsprodukter.

Student: Siri Bakke

### Generelt

Kandidaten har tatt for seg et stort og komplisert problem, som man ikke under noen omstendigheter kunne forvente at hun skulle klare å løse helt og fullt. Problemstillingen omfatter såvidt forskjellige fagområder som: Optimalisering, numeriske beregninger og laboratoriearbeide. I og med den store fagspredningen kan man ikke forvente noen dyptgående analyse av de enkelte delproblemer og rapporten må nødvendigvis bli noe overfladisk. I tillegg kom også en del (kjente men ei så kjære) problemer som: Hva er allerede kjent fra litteraturen, hvorfor regner BASIS feil og hvilke kolonneparametre (GC) skal man velge. Slike problemer sluker mye tid og er av en sånn art at kandidaten ikke kan lastes for de mangler de måtte medføre i rapporten.

SAMMENDRAG og INNLEDNING er gjort unna på en enkel og grei måte. PRINSIPP er også bra, men diskusjonen av REFLUKSSTRATEGIER er noe mangelfull. Det må da finnes et utall av ulike reguleringsmuligheter? Det samme gjelder også ØKONOMISK OPTIMALISERING. Jeg ser blant annet ikke helt klart hva som var tenkt å være fri variable og hva som skulle betraktes som problemparametre. EKSPERIMENTELT er forsåvidt greit, men jeg savner noen kommentarer til figur 5.1, 5.2, 5.3 og 5.4. Likeledes burde analysene av Trønder-HB gjort under UKA

vært viet mer oppmerksomhet.

Kapittel 6 UTFØRELSE AV BEREGNINGER og kapittel 7 BEREGNINGSRISULTATER er mindre bra: Er tabell 6.1 et utdrag (omregnet) fra 5.1? I såfall skulle dette vært dokumentert. Omregningene gjort i tabell 6.2 og tildels tabell 6.3 er gjort med tap av signifikante siffer og sier ikke så mye. Dessuten er alle data gitt på total mol (el. vekt) basis, mens det vel hadde vært av interesse å fått vite noe om konsentrasjonen på etanol basis. Da kunne man ha sammenlignet fødesammensetningene til henholdsvis 1. og 2. gangs brenning og dannet seg et bilde av kolonnenens separasjonsevne.

Tabell 6.1 fortjener en kommentar: Det er kun acetaldehyd, EtOAC og isoamylalk. som viser noen signifikant konsentrasjonsforskjell mellom 1. og 2. gangs brenning!! Siden straffepreisen er desidert høyest for acetaldehyd og EtOAC er det økonomisk gunstig å fjerne disse først. Dette kan gjøres ganske enkelt ved å koke satsen under total reflux en 30 min. og så dumpe kondensattanken, før selve brenningen tar til. Dvs. det er kun nødvendig med 2. gangs brenning dersom innholdet av isoamylalk. er for høyt!

Tabell 7.1 og 7.2 er i forbausende god overensstemmelse med de eksperimentelle resultatene i tabell 5.1 og 6.1. Slikt bør påpekes!

Simuleringstilfellene i tabell 7.4 ga skuffende lite variasjon i konsentrasjonen av sporstoffene. Det virker i det hele tatt som om fremgangsmåten under brenningen har mindre betydning for resultatet (forutsetter selvsagt at skaleringen av BASIS resultatene er vettug). Dette hadde også fortjent en kommentar.

I lys av det som er blitt sagt ovenfor er diskusjonen litt tam. Kandidaten burde ha utnyttet sine resultater på en bedre måte, rapporten inneholder i det hele tatt en masse latent informasjon som bare venter på å komme frem. Jeg kan heller ikke si meg helt enig i konklusjonen (punkt 3) siden 2. gangs brenning kanskje er (økonomisk) unødvendig.

I tillegg til disse generelle kommentarene har jeg en hel rekke detaljbemerkninger. En god del av disse er av språklig karakter, noe man egentlig

skal være forsiktig med. Normalt lar jeg da også språk være språk og fag være fag, men i dette tilfellet er det såvidt mange trykkfeil i teksten og ellers slurvete språkbruk at det har gått ut over lesbarheten. F.eks. på side 37 er det 5 trykkfeil "entapier", "komponentbiblotek", "Viriallikningen", "set punkt" og "tempertur"

### Er dette virkelig tilfelle?

s.01 avsnitt 6: "Det mest optimale er å operere med liten refluks, og lav dest.hast. i begynnelsen og slutten av destillasjonen"?

s.06 avsnitt 5: "Da dampen har høyere konsentrasjon av flyktige komponenter enn væsken, får væsken og dermed destillatet lavere konsentrasjon av flyktigste komponent"?

s.16 avsnitt 1: "Kromatografi betyr separasjon av væsker som blir fordampet". Hva da med HPLC?

s.28 avsnitt 8: "Destillatmengden ble regulert ved hjelp av kondensator-temperaturen"?

s.48 avsnitt 3: "Høyere refluksforhold i 1. og til dels i 2. destillasjon, dvs. kortere destillasjonstid"?

### Lite eksakt eller også dårlig språkbruk

s.03 avsnitt 3: "Zymase opptrer bare på få typer av sukker".

s.04 avsnitt 2: "Fusel alkoholer inneholder høyt kokende fraksjoner".

s.08 avsnitt 1: "Denne sammenhengen indikerer grunnlaget i enhver kalkulering av batch destillasjon".

s.10 avsnitt 1: "Produksjonen blir da bedre enn spesifikasjonen .....".  
"Endring i fraksjon skjer når det .....".

s.11 avsnitt 1: "Batch destillasjon har blitt sett på som et matematisk system .....".

s.13 avsnitt 2: "...., blir brukt for kalkuleringer ved konstant refluks."

s.15 avsnitt 2: "Væske "hold up" i systemet har ikke lik sammensetning som i kokeren, men systemet har høyere konsentrasjon av lette komponenter".  
Spørsmål: Er ikke kokeren en del av systemet? Finnes det ikke et norsk ord for "hold up"?

s.15 avsnitt 2: "Videre vil material "hold up" i kolonnen bli samlet i .....".

- s.16 avsnitt 2: "...., utfører kalkulasjoner, .....".
- s.17 avsnitt 2: "Kolonnnetemperaturen er kontrollert slik at separasjonen vil oppstå ved en reproduserbar temperatur".
- s.18 avsnitt 1: "... forårsaker en strøm som strømmer gjennom en målende motstand".
- s.26 figur 4.2: Hva menes med "minimum antall teoretiske trinn"?
- s.37 avsnitt 2: "Programmet modellerer endringene i sammensetningsdynamikken gjennom kolonnen".
- s.37 avsnitt 4: "Den andre virialkoeffisienten .....".
- s.44 avsnitt 2: "...., og at sannsynligheten for eksplosjon vil skje etter ti år .....".

### Småfeil & manglende logikk

- s.05 avsnitt 2: Figur 3.1 forutsetter 1 bar totaltrykk. Ved lavere trykk forsvinner azeotropen, hvilket betyr at 100% EtOH kan fremstilles ved vakuumdestillasjon!
- s.15 avsnitt 2: "Er ikke alle de omtalte effektene av væske "hold up" et resultat av massebalansen? En annen ting er at "hold up" slett ikke behøver å bety noe negativt. F.eks. vil Raschig-ringer gi flere teoretiske trinn nær "flooding" (et annet godt norsk ord) enn hva er tilfelle for en lavere belastning.
- s.23 avsnitt 2: Først blir det sagt at optimal strategi er best for vanskelige separasjoner (opptil 40% mer profitt). Dernest slås det full retrett idet man hevder at en vanskelig separasjon kan gi 25% mer profitt, mens en enkel separasjon helt opp i 100% !!!
- s.28 avsnitt 7: Hvordan kan man unngå "flooding" ved å benytte små batcher? Da har jeg mer tro på å isolere kolonnen, noe som iallfall teoretisk vil gi et mer effektivt refluxprofil.
- s.28 avsnitt 8: "Satsen ble destillert gjennom kolonnen, ....." . Hvor ellers?
- s.37 likn. 6.1: Hvor kommer  $D_{\min}$  fra?
- s.40 tab. 6.2: Omregningene fra mengder til fraksjoner er gjort med tap av signifikante siffer! Det samme gjelder til en viss grad også tabell 6.3.
- s.41 avsnitt 1: Hvorfor er  $Q_1 < Q_2$ ? Logisk sett burde jo varmetapet være mindre ved 2.gangs brenning siden både koker- og kolonnnetemperatur er lavere enn hva er tilfellet for 1.gangs brenning.

s.56 avsnitt 1: BASIS er vel egnet for EtOH-vann, men ikke for EtOH-vann-fusel. Det <sup>væ</sup>er sporstoffene som utgjorde et problem.

s.56 avsnitt 3: Jeg er ikke enig i denne konklusjonen, se innledningen. En annen ting er dette med reflux (hva er forresten refluxforhold?) og destillasjonshastighet. Hadde ikke kokeren en konstant ytelse på 2 kW? I såfall er ikke dest.hast. og reflux uavhengige størrelser.

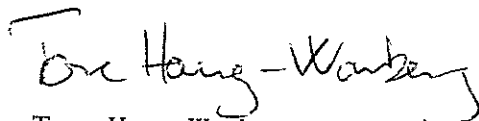
### Mangler

s.11 avsnitt 1: Det ville vært av interesse å få vite *litt* mer om hva som menes med et optimalt profil all den tid oppgaveteksten lyder: "Økonomisk optimalisering ....".

s.22 avsnitt 2: Hva går Pontrygains maksimumprinsipp ut på?

Karakterforslag: 1.75-2.00.

NTH, 6.oktober 1990

  
Tore Haug-Warberg



## SYMBOLLISTE

$A_i$	: Areal for komponent $i$ (fra GC-utskrift)
$B$	: Fødemengde i koker (mol)
$B_0$	: Initiell fødemengde (mol)
$B_f$	: Endelig fødemengde (mol)
$B_c$	: Kombinert fødemengde ved bruk av "off-spec" (mol)
$B_i$	: Bunnprodukt for komponentet $i$ (mol)
$C_i$	: Kostfaktorer (kr)
$D$	: Destillatmengde (kg, mol)
$D_i$	: Destillatstrøm for komponent $i$ (mol/h)
$F_{ra}$	: Mengde råmaterialer (kg)
$F_i$	: Total batch/føde mengde for destillasjon $i$ (kg, mol)
$G_i$	: Mengde av komponent $i$ (gram)
$G_{12}, G_{21}$	: NRTL parametre (cal/mol)
$h_i$	: "Hold up" pr. trinn for destillasjon $i$ (ml)
$H_i$	: Kolonne "hold up" for destillasjon $i$ (ml)
$\Delta H_i$	: Fordampningsvarme for komponent $i$ (KJ/mol)
$K$	: Kontrollforsterkning (mol/h-°C)
$k_i$	: Teoretisk responsfaktor for komponent $i$
$K_i$	: Eksperimentell responsfaktor for komponent $i$
$L$	: Væskemengde i kolonnen (mol)
$m_i$	: Masse for komponent $i$ (g, kg)
$M_r[i]$	: Molvekt for komponent $i$ (g/mol)
$n$	: Antall teoretiske trinn
$n_i$	: Mol/tidsenhet for komponent $i$ (mol/min, mol/s)
$P$	: Profitt (kr/100 liter sats)
$P_D$	: Destillatpris (kr/kg)
$P_{av}$	: Avskrivning (kr/h)
$P_{en}$	: Energikostnader (kr/h)

$P_{op}$  : Operatørkostnader (kr/h)  
 $P_{ri}$  : Risikotilegg (kr/h)  
 $P_{96}$  : Pris på 96 % etanol (kr/kg)  
 $P_i$  : "Straffepris" for komponent i (kr/kg)  
 $Q_i$  : Oppkok for destillasjon i (KW)  
 $r$  : Reflukstid (h)  
 $R$  : Refluksforhold  
 $t_i$  : Destillasjonstid for tidsrom i (h)  
 $t_f, t_v$  : Fast og varibelt tidsforbruk (h)  
 $t_s$  : Tid for oppstart (h)  
 $t_{tot}$  : Totalt tidsforbruk (h)  
 $T_{m\ddot{a}lt}$  : Målt temperatur ( $^{\circ}C$ )  
 $T_{set}$  : Set punkt temperatur ( $^{\circ}C$ )  
 $\delta T$  : Temperaturdifferanse ( $^{\circ}C$ )  
 $V$  : Damp mengde (mol)  
 $V_i$  : Dampstrøm for destillasjon i (mol/h, ml/min)  
 $Vol_i$  : Volum for destillat i  
 $w_i$  : Vekt % av komponent i  
 $x_i$  : Molfraksjon av komponent i, i væskefasen  
 $x_0$  : Initiell molfraksjon  
 $x_f$  : Endelig molfraksjon  
 $x_B$  : Molfraksjon av bunnprodukt  
 $x_D$  : Molfraksjon av destillat  
 $x_{BC}$  : Molfraksjon av kombinert fødemengde  
 $Y$  : Molfraksjon i dampfasen  
 $\alpha$  : Relativ flyktighet  
 $\alpha_{12}$  : NTTL-parameter (cal/mol)  
 $\tau$  : Oppholdstid i kolonnen (s)  
 $\rho_i$  : Tetthet av komponent i (g/ml)

# INNHALDSFORTEGNELSE

	<b>Side:</b>
<b>1. SAMMENDRAG</b> .....	1
<b>2. INNLEDNING</b> .....	2
<b>3. PRINSIPP</b> .....	3
3.1 Fermentering.....	3
3.1.1 Etanol og fermenteringskjemi.....	3
3.2.1 Etanol fra sukrose.....	4
3.2 Batch destillasjon.....	6
3.2.1 Bruk av batch destillasjon.....	6
3.2.2 Enkel batch destillasjon.....	6
3.2.3 Batch destillasjon med rektifikasjon.....	8
3.2.4 Refluksstrategier.....	9
3.2.5 Batch rektifikasjon med konstant refluks.....	12
3.2.6 Batch rektifikasjon med varierende refluks.....	14
3.3 Effekt av væske "hold up".....	15
3.4 Gasskromatografi (GC).....	16
3.4.1 Introduksjon.....	16
3.4.2 Grunnleggende begreper.....	17
3.4.3 Temperaturer i GC-systemet.....	17
3.4.4 FID-detektor.....	18
3.4.5 Kvalitativ analyse.....	19
3.5 Optimalisering og objektfunksjon.....	19
3.6 Økonomisk optimalisering.....	21
3.6.1 Generelt.....	21
3.6.2 Profittfunksjon.....	22
3.7 Objektfunksjon for etanolproduksjon.....	23
<b>4. EKSPERIMENTELT</b> .....	25
4.1 Apparatur.....	25
4.1.1 Destillasjonsapparat.....	25
4.1.2 Gasskromatograf (GC).....	27
4.2 Uførelse.....	28
4.2.1 Fremstilling av fermenteringsprodukter.....	28
4.2.2 GC-analyse.....	29
4.2.3 Estimering av kolonneparametre.....	30

	<b>Side:</b>
<b>5. EKSPERIMENTELLE RESULTATER</b> .....	31
5.1 Analysedata fra destillasjon.....	31
5.2 GC-analyser.....	34
5.3 GC-analyser av etanol-vann blandinger fra UKA.....	35
5.4 Estimering av kolonneparametre.....	36
5.4.1 Minimum antall teoretiske trinn.....	36
5.4.2 Kolonne "hold up".....	36
<b>6. UTFØRELSE AV BEREGNINGER</b> .....	37
6.1 Prrogrammer.....	37
6.1.1 Generelt om BASIS.....	37
6.1.2 Generelt om LOTUS.....	38
6.2 Oversikt over beregninger.....	39
6.2.1 Destillatsammensetning for blandeprøvene .....	39
6.2.2 Sammensetning av fødeblanding til 1.destillasjon	40
6.2.3 Sammensetning av fødeblanding til 2.destillasjon	40
6.2.4 Oppkok og dampstrøm.....	41
6.2.5 "Hold up".....	42
6.2.7 Kostnader til objektfunksjonen.....	43
6.2.8 Tidsforbruk.....	45
<b>7. BEREGNINGSRISULTATER</b> .....	46
7.1 Simulering av eksperimentelt.....	46
7.2 Simuleringsresultater.....	48
7.3 Optimaliseringsresultater.....	50
<b>8. DISKUSJON</b> .....	52
8.1 Eksperimentelle resultater.....	52
8.2 Simulering med BASIS.....	53
8.3 Objektfunksjonen.....	54
8.4 Optimaliseringsresultater.....	54
8.5 Forslag til videre arbeid.....	55
<b>9. KONKLUSJON</b> .....	56
<b>10. LITTERATURHENVISNINGER</b> .....	57
<b>11. BILAGSOVERSIKT</b> .....	59

## 1. SAMMENDRAG

Oppgaven omhandler økonomisk optimalisering av etanolproduksjon ved satsvis destillasjon av fermenteringsprodukter.

Det ble først foretatt eksperimentelt arbeid for å få kjennskap til prosessen som omhandler etanolproduksjon, og for å skaffe data til simuleringene. Produktene fra destillasjonene ble videre analysert på gasskromatografi (GC), for identifikasjon av fermenteringproduktene. Ti komponenter pluss vann har blitt identifisert. Fødeblandningene har blitt definert ved hjelp av GC-resultater.

Estimering av minimum antall teoretiske trinn og kolonne "hold up" ble også utført eksperimentelt.

De eksperimentelle dataene fra destillasjonene og GC-analysene ble så tilpasset simuleringstøyet BASIS. Da det ble oppdaget feil i den numeriske beregningen av de små konsentrasjonene i BASIS, er det vanskelig å få sammenlignbare resultater av disse komponentene. Konsentrasjonene ble derfor korrigert.

En objektfunksjon (profittfunksjon) har blitt utarbeidet for å kunne optimalisere den eksperimentelle etanolproduksjonen økonomisk. Her er det tidsforbruket som er den dominerende parameteren.

Det ble sett på fire simuleringstilfeller til objektfunksjonen. Det mest optimale er å operere med liten refluks, og lav destillasjonshastighet i begynnelsen og slutten av destillasjonen. Dette blir gjort for å få til en bedre separasjon (mindre bi-produkter).  
Bruk av "Set Destillate Controller" er mer optimalt enn manuell destillasjon.

Med den eksperimentelle apparaturen og de fastsatte kostnadene benyttet i denne oppgaven vil ikke etanolproduksjonen lønne seg.

Hvis en derimot tar utgangspunkt i polets salgspriser eller benytter apparatur med større kapasitet, vil anlegget lønne seg.

## **2. INNLEDNING**

Destillasjon er en separasjonsteknikk med svært lange tradisjoner. Fremgangsmåten er enkel, og har vært kjent og anvendt lenge før vår tidsregning (bl.a. av egyptere og arabere). En fransk professor i medisin var oppfinner av det første apparat til vin destillasjon på 1200 tallet (Munkebo 1974). Han kalte væsken "livets vann". En elev av den franske professoren oppdaget at en kunne destillere vinsprit flere ganger, og han fikk en veldig sterk væske han kalte "brennende ånd".

I starten var anvendelsen av "livets vann" rent medisinsk, men det vart ikke lenge før det ble funnet ut at den kunne drikkes for fornøvelsens skyld. Etterhvert ble metodene for fremstilling av brennevin alment kjent, slik at oppskrifter og gode råd gikk i arv gjennom generasjonene.

Slik har hjemmedestillasjonens/brenningens kunst utviklet seg i mange land. I Norge er også hjemmebrenning en utprøvet og populær prosess. Det er derfor interessant å sammenlikne erfaringsgrunnlaget for hjemmebrenning med moderne destillasjonsteknikker i industrien. For eksempel å finne ut hvorvidt det for eksempel lønner seg å destillere (brenne) to ganger. Slik kan en sette hjemmebrenningen i en vitenskapelig sammenheng.

Målsettingen med oppgaven er å undersøke om en optimalisering basert på økonomiske kriterier gir samme driftsmetode som det en forventer fra etablerte tommelfingerregler.

### 3. PRINSIPP

#### 3.1 FERMENTERING

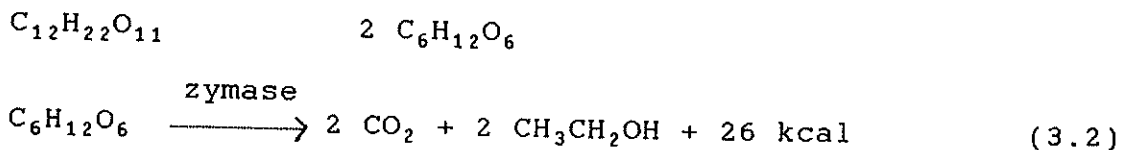
##### 3.1.1 Etanol og fermenteringskjemi

Fermenteringsprosessene som omfatter brødbaking, vinlegging og brygging er blant de eldste kjemiske kunstner. I 1810 oppdaget Gay Lussac den generelle likningen for nedbryting av sukker til etanol og karbondioksid. Louis Pasteur demonstrerte senere at det kreves gjær til fermenteringen (Pava et al., 1982).

I mange år mente forskere at omsetningen fra sukker til etanol og karbondioksid bare var knyttet til gjærcellenes livsprosess. I 1897 demonstrert Buchner at alkoholfermenteringen ikke er relatert til de levende cellene, men at gjærens fermenteringsaktivitet skyldes aktive katalysatorer av biokjemisk opprinnelse; nemlig enzymet zymase (Kaudy, 1987). Zymase er et komplekst enzym som katalyserer et spesifikt trinn i fermenteringssekvensen.

Enzymene har en spesiell opptreden; da et gitt enzym innvirker på en gitt forbindelse. Zymase opptrer bare på få typer av sukker.

Hovedkilden til sukker for fermentering er ulike typer stivelse og melasse-rester fra sukkerforedling. I USA er det korn (mais) som er hovedtypen av stivelsestypene. Ved tillaging av alkohol fra korn, blir kornet malt og kokt til mesk. Enzymet diastase blir tilsatt i form av malt. Blandingen blir holdt på 40°C til all stivelsen har blitt omdannet til sukkeret maltose ved hydrolyse av eter og acetalbindinger. Denne løsningen kalles brygg. Brygget blir så avkjølt til 20°C og fortynnet med vann til ti prosent maltose, og en ren gjærkultur blir tilsatt, vanligvis saccharomyces cereviase (bakegjær). Gjærcellene utskiller to enzymesystemer: maltase, som konverterer maltose til glukose, og zymase som konverterer glukose til etanol og karbondioksid. Disse organismene er i stand til å vokse, og effektivt fermentere etanol ved pH verdier mellom 3.5-6.0 og ved temperaturer fra 28°C-35°C (Rehm, 1983). Produksjonen av etanol er en anaerob prosess. Reaksjonslikningene er gitt nedenfor:



Ull  
korn  
↓  
brygging

Hvert gram glukose vil gi teoretisk utbytte på 0.511 gram etanol (Maiorell, 1985). I praksis vil en få 90-95 % av teoretisk utbytte.

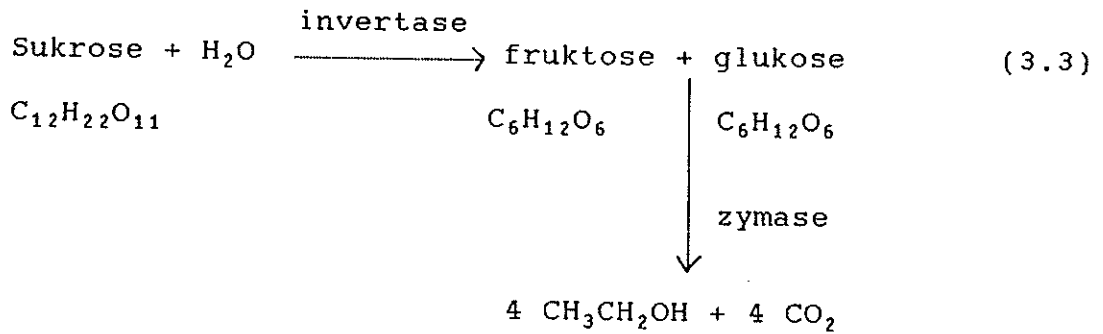
Etter 40-60 timer er fermenteringen fullstendig, og produktet kan destilleres av for å fjerne alkoholen fra det faste stoff. Destillatet blir fraksjonert ved hjelp av en effektiv kolonne. En liten mengde acetaldehyd (kokepunkt 21°C) destilleres av først og blir etterfulgt av 95 % alkohol. Fusel alkoholer inneholder høyt kokende fraksjoner, og inneholder tyngre alkoholer som 1-propanol, isobutanol, isoamyl alkohol og isopentanol. Den eksakte sammensetningen av fuselalkoholene avhenger av hvilken type materiale som blir fermentert. Disse høyere alkoholene blir ikke dannet ved fermenteringen av glukose, men de oppstår fra ulike aminosyrer som stammer fra proteiner som er tilstede i råmaterialet og i gjæren. Disse fuselalkoholene forårsaker den velkjente hodepinen ved drikking av alkoholholdige varer (Rose, 1985).

Industriell alkohol er etanol som brukes til andre formål enn drikkevarer. Industriell alkohol er verdifull som løsningsmiddel, bakteridrepende middel, antifrost middel, drivstoff og som kjemisk råmateriale (Maiorell, 1985). Mesteparten av den kommersielle alkoholen blir denaturert for å unngå skatteavgifter, som gir det største bidraget til prisen på brennevin. Denatureringen gjør at alkoholen ikke kan drikkes. Forskjellen i prisen på skattepliktig og skattefri alkohol er 20 \$ pr. gallon (Pava et al., 1982). Før de effektive syntetiske prosesser ble oppdaget var hovedkilden til industriell alkohol fermentert melasse (ikke krystalliserbare rester fra foredling av rørsukker = sukrose). Det meste av den industrielle alkoholen i USA blir nå produsert fra etylen; et produkt fra "cracking" av petroleums-hydrokarboner. Ved reaksjon med konsentrert svovelsyre blir etylen omdannet til etyl hydrogen sulfat, som blir hydrolysert til etanol ved fortykning med vann.

### 3.1.2 Etanol fra sukrose

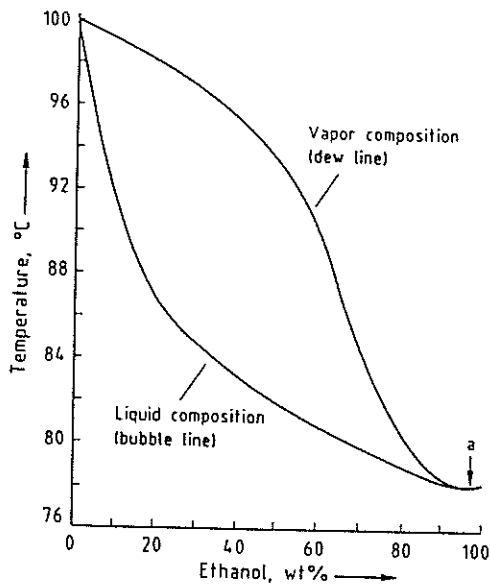
Sukrose (vanlig sukker) kan like godt som maltose brukes som startmateriale for å lage etanol. Sukrose er et disakkarid med formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Enzymet invertase katalyserer hydrolysen av sukrose. Zymase blir brukt for å konvertere sukker til etanol og karbondioksid. Denne reaksjonen er gitt i likning (3.3) på neste side.





Pasteur observerte at vekst og fermentering ble fremskyndet ved å tilsette små mengder av mineralsalter til ernæringsmediet (Pava et al., 1982). I kommersielle prosesser blir ikke karbondioksiden spilt bort, men blir konvertert til tørr-is.

Fermenteringen blir bremsset av etanol, og det er ikke mulig å lage blandinger som inneholder mer enn 10-15 % etanol (på vektbasis) ved denne metoden. Etanol og vann danner en azeotropisk blanding bestående av 95 vekt % etanol (96 vol % og 89 mol %) (kokepunkt 78.1°C) (Pava et al., 1982), se figur 3.1). Dette er den mest konsentrerte etanolen som kan bli dannet ved fraksjonering av fortynnede etanol-vann blandinger. } Fortsett  
1 bar!



Figur 3.1: Kokepunktsdiagram for etanol-vann blanding.  
a) Azeotropisk punkt ved 1 bar!

## 3.2 BATCH DESTILLASJON

### 3.2.1 Bruk av batch destillasjon

Kontinuerlig destillasjon har vært den mest benyttede separasjonsprosess i den kjemiske industrien. Batch destillasjon, som er en separasjonsprosess for spesifikke mengder av en væskeblanding til produkter, blir mye brukt i laboratorier og i små produksjonseenheter som må betjene mange blandinger. Batch destillasjon er i prinsippet mye enklere enn kontinuerlig destillasjon.

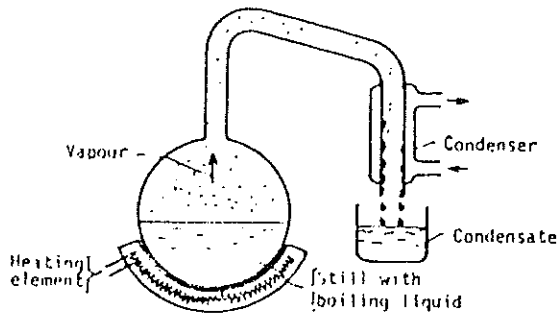
I mange industrier er batch destillasjon en foretrukket type prosess, basert på økonomi og tekniske kriterier. Batch destillasjon har en fremtredende fordel fremfor kontinuerlig destillasjon, da en kolonne kan separere en blanding bestående av hvilket som helst antall komponenter til rene komponenter. For å oppnå samme resultat med ett kontinuerlig destillasjons system, kreves  $n-1$  kolonner for et system bestående av  $n$  komponenter (Rose, 1985).

En annen fordel med batch destillasjon er at kolonnen er mer fleksibel enn en kontinuerlig kolonne. Batch destillasjon kolonner er også mer egnet som utstyr for rensing og løsningsmiddel-gjenvinning i fabrikker hvor det forekommer flere destillasjonsanlegg (Rose, 1985).

Valget mellom batch og kontinuerlig destillasjon bør avgjøres på grunnlag av enkle økonomiske og tekniske kriterier, bestemt fra tilfelle til tilfelle.

### 3.2.2 Enkel batch destillasjon

Figur 3.2 viser prinsippet for et enkelt batch destillasjonsanlegg med koker, kondensator og produkttank. Kolonnen har ingen plater eller fyllegmer, og opererer uten reflux. Fødingen (en blanding) fylles opp i kokeren og varmes til damp i stigende grad. Dampen kondenseres og samles i serier av fraksjoner. Dette ene fordampningstrinnet kalles også Raleighs destillasjon (Rose, 1985). Dampen som avgis fra væsken er til enhver tid i likevekt med med væsken i kokeren. Da dampen har høyere konsentrasjon av flyktige komponenter enn væsken, får væsken og dermed destillatet lavere konsentrasjon av flyktigste komponent.



Figur 3.2: Enkel batch destillasjon

Ved en gitt tid er det  $B$  mol væske med molfraksjon  $x_B$  i kokeren. En liten mengde  $\Delta V$ , vil fordampe med sammensetning  $y$ . Massebalanse i kokeren gir:

$$-y\Delta V = d(Bx) = xdB + Bdx \quad (3.4)$$

Siden  $-\Delta V = \Delta B$  blir

$$y\Delta B = xdB + Bdx \quad (3.5)$$

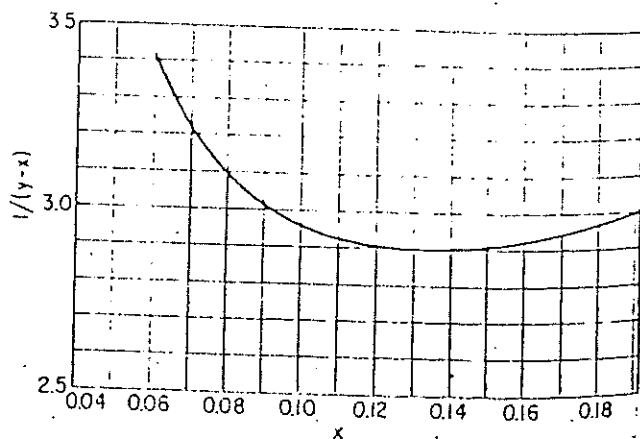
Ved omgjøring og integrasjon av likning (3.5) fremkommer:

$$\frac{B_0}{B_f} = \int_{x_0}^{x_f} \frac{dx}{y - x} \quad (3.6)$$

hvor indeksene 0 og f indikerer initiell og endelig sammensetning.

Denne basislikningen representerer enkel batch destillasjon.

Likning (3.6) (Raleighs likning) kan integreres grafisk ved å plote  $1/(y - x)$  mot  $x$ , og måle arealet under kurven mellom grensene  $x_0$  og  $x_f$ , se figur 3.3.



Figur 3.3: Grafisk integrasjon av Raoult's likning

Hvis en antar idealitet med konstant relativ flyktighet  $\alpha$ , kan sammenhengen som definerer relativ flyktighet:

$$\alpha = \frac{y/x}{(1-y)/(1-x)} \quad (3.7)$$

innsettes i likning (3.6), og integreres direkte til:

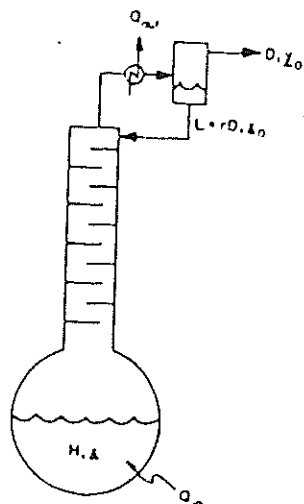
$$\ln \frac{B_f}{B_0} = 1/(1-\alpha) \ln \frac{x_f(1-x_0)}{x_0(1-x_f)} + \ln \frac{(1-x_0)}{(1-x_f)} \quad (3.8)$$

Denne sammenhengen indikerer grunnlaget i enhver kalkulering av batch destillasjon.

Teorien ovenfor ble utviklet av Smoker og Rose (1940).

### 3.2.3 Batchdestillasjon med rektifikasjon

Da separasjonen fra et enkelt likevektstrinn som regel ikke er tilstrekkelig, er det vanlig å legge inn et antall trinn ved innsetting av en rektifikasjonskolonne mellom koker og kondensator. Et slikt anlegg består av koker, rektifikasjonskolonne, kondensator, reflukstank og produkttanker (se figur 3.4).



Figur 3.4: Skjematisk tegning av batch destillasjons anlegg med rektifikasjon

For å få en indikasjon på refluksmengden og for å bedre kolonnedriften, blir temperaturen på destillatet regulert slik at reflukstemperaturen er lik eller nær kolonnetemperaturen.

Under drift fylles blandingen i kokeren og systemet bringes til likevekt under total reflux. En fraksjon av toppkondensatet tas ut kontinuerlig i henhold til destillasjonens refluxsprogram.

Under destillasjonen avtar konsentrasjonen av flyktigste komponent i destillatet, slik at destillasjonen avsluttes når en har oppnådd ønsket sammensetning.

Batchdestillasjon med rektifikasjon kan bli kontrollert ved ulike refluxstrategier.

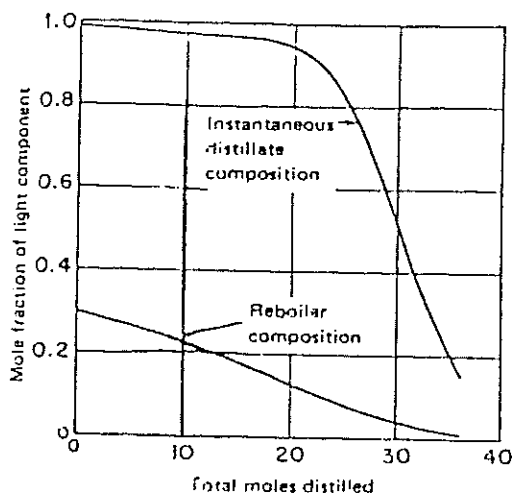
### 3.2.4 Refluxstrategier

For en enkel produktfraksjon finnes det flere mulige refluxstrategier.

*men  
vel her  
et av  
under-  
reflux,  
opprens*

### Konstant reflux

Ved konstant reflux blir refluxen holdt på en konstant verdi under hele destillasjonen. Produksjonen blir da bedre enn spesifikasjonen i begynnelsen, og under spesifikasjonen på slutten av destillasjonen (Rose, 1985). Endring i fraksjon skjer når det kumulative innholdet i produkttanken har nådd spesifikasjonen (Perry, 1984). Figur 3.5 viser variasjonen i destillatsammensetningen når kokersammensetningen endres ved konstant reflux. For en binær destillasjon blir destillatet sendt til en produkttank, mens det intermediære produkt blir destillert av, inntil den spesifikke koker sammensetningen er nådd. Som regel blir det intermediære produkt tilsatt neste batch. For en multikomponent blanding kan to eller flere produkter bli tatt ut (produktkutt).



Figur 3.5: Variasjon i destillat og koker sammensetningen ved konstant reflux

### Variabel reflux (konstant toppsammensetning)

Når det er ønskelig med konstant toppsammensetning, det vil si at produksjonen hele tiden er på spesifikasjonen, må refluxmengden økes under destillasjonen. Produkttanken blir skiftet ut når refluxmengden har steget til en verdi som gjør destillasjonen uøkonomisk. Refluksen blir da redusert, og det blir tatt ut et intermediært produkt som ovenfor. Denne teknikken kan også utvikles for multikomponente blandinger (Perry, 1984).

Det finnes flere muligheter ved f.eks. å feyle opp  
konstante eller varierte destillat (distillat) innholdet

### Matematisk optimalt profil

Ved valg av matematisk optimalt profil, kan en bruke dette som et veiledende operasjonsprinsipp. Batch destillasjon har blitt sett på som et matematisk system, og dette har ført til mange studier hvor optimal reflux/batchtid eller optimal reflux/konsentrasjons profiler har blitt lokalisert ved bruk av Pontrygain maksimumsprinsipp (Bryson, 1969).

En fjerde refluxstrategi er å bruke en syklisk prosedyre med periodisk destillatavtrekk som modell for kolonnen. Dette er beskrevet i Gorak und Nowicki (1988).

*For alle dumping av reflux  
(se simulering)*

### Valg av strategi

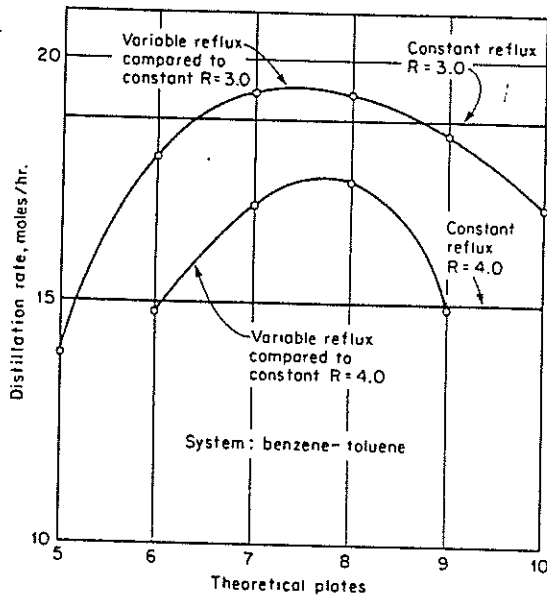
Valg av strategi avhenger av destillasjonssystemets karakteristikk, produktspesifikasjoner og foretrukket strategi.

Konstant refluxstrategi er langt fra optimalt. Strategien med å endre refluxmengden for å opprettholde spesifikasjonen, ligger få prosent fra det teoretiske optimum bestemt av Pontrygain (Rose, 1985). Men da må det finnes et godt estimat for maksimal refluxmengde ved endring av fraksjonene. Til dette kreves det komplekse beregninger.

Konstant refluxstrategi er enklest og greiest å implementere. For små systemer vil dette bli rimeligere enn å skulle installere kontrollutstyr for å opprettholde konstant produktkvalitet.

En generell tommelfingerregel er å ta av den intermediære fraksjon raskt, ved en forholdsvis lav og konstant reflux.

Hvilken modus som er best er avhengig av hvilke stoffer som skal separeres og antall trinn i kolonnen. Figur 3.6 viser sammenlikning av driftsmodi for en batch kolonne.



Figur 3.6: Sammenlikning av driftsmodi for en batch kolonne

### 3.2.5 Batch rektifikasjon med konstant reflux

Ved å bruke samme argument som ved utviklingen av likningen for enkel batch destillasjon, utviklet Smoker og Rose (1940) en analog likning:

$$\ln \frac{B_0}{B_f} = \int_{x_B}^{x_D} \frac{dx_B}{x_D - x_B} \quad (3.9)$$

Den gjennomsnittlige destillat sammensetningen,  $\bar{x}_D$ , er gitt av massebalansen i likning (3.10):

$$x_D(B_0 - B_f) = B_0 * x_{B0} + B_f * x_{Bf} \quad (3.10)$$

der  $B_0$  (mol) er initiell føde og  $B_f$  (mol) er slutføden.



Tiden som kreves for å samle  $(B_0 - B_f)$  mol er gitt av den molare strøm rundt kolonnen:

$$V = (R + 1) * D \quad (3.11)$$

$$D = V / (R + 1)$$

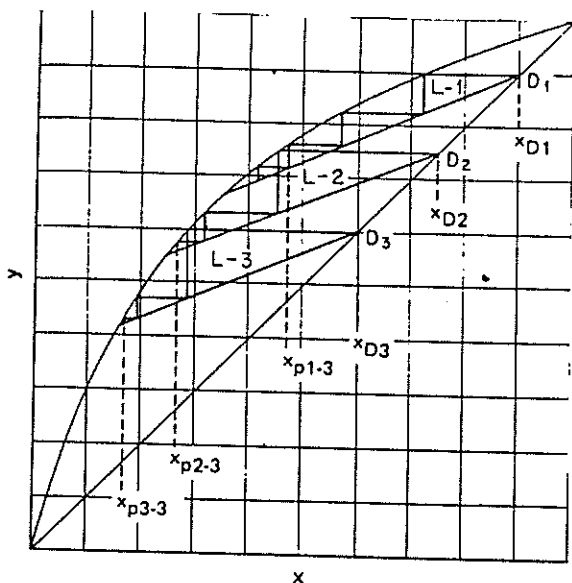
der  $V$  er dampstrøm (mol),  $R$  er refluxforhold og  $D$  er destillatstrøm (mol), slik at tiden  $t$ , for batch destillasjonen blir:

$$t = \frac{(B_0 - B_f) * (R + 1)}{V} \quad (3.12)$$

Utviklingen av likningene ovenfor er gitt av Block (1961).

Likevektsdiagrammet, gitt i figur 3.7, blir brukt for kalkuleringer ved konstant reflux. Det tegnes inn driftslinjer med konstante  $L/V$  forhold som krysser diagonalen ( $y=x$ ) og likevektskurven, i forhold til det valgte refluxforhold. Antall teoretiske trinn blir tegnet inn for å finne likevektssammensetningen. I figur 3.7 blir driftslinjen L-1 trukket opp fra punktet  $D_1$ , med destillat sammensetning  $x_{D1}$ . Likevektssammensetningen i kokeren blir da lik  $x_{B1-3}$  for tre teoretiske trinn. Tilsvarende får en for to teoretiske, der destillat sammensetningen er  $x_{D2}$  og sammensetningen i kokeren  $x_{B2-3}$  osv.

Likning (3.10) blir brukt for å finne den gjennomsnittlige destillat sammensetningen. Dette blir en iterativ beregning, for å finne den  $B$  som korresponderer til destillat sammensetningen.



Figur 3.7: Grafisk beregningsmetode ved konstant reflux

### 3.2.6 Batchrektifikasjon med varierende reflux

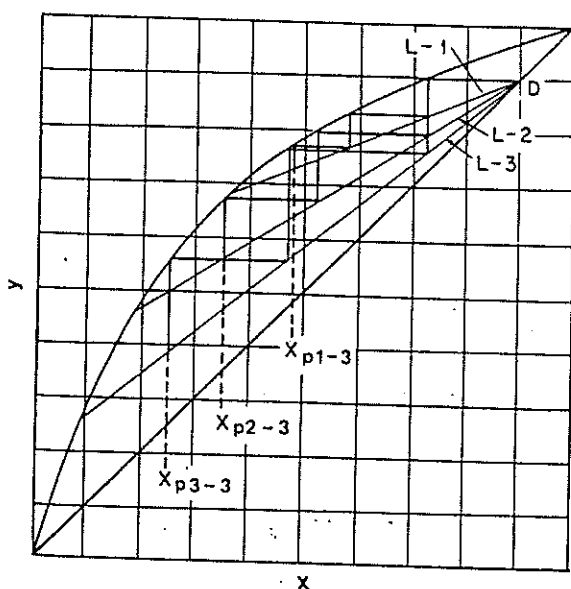
For batch destillasjon med varierende reflux (konstant toppsammensetning) utviklet Bogart (1937) følgende likning for destillasjonstiden  $t$ , med antagelsen om neglisjerbart kolonne "hold up" :

$$t = \frac{B_0 \cdot (x_D - x_{B0})}{V} \int_{x_{Bf}}^{x_{B0}} \frac{dx}{(1 - 4V)(x_D - x)^2} \quad (3.13)$$

Mengden destillat  $D$ , kan da finnes ved hjelp av massebalansen i likning (3.14):

$$D = B_0 - B_f = \frac{B_0 \cdot (x_{B0} - x_B)}{x_D - x_B} \quad (3.14)$$

Likevektsdiagrammet i figur 3.8 blir brukt for beregninger med varierende reflux. Driftslinjer med ulike vinkelkoeffisienter ( $L/V$ ) blir tegnet inn fra punktet  $x_D$ . Etterhvert som destillasjonen går fremover, og bunnproduktet får lavere konsentrasjon av flyktigste komponent, må refluxen økes.



Figur 3.8: Grafisk beregning ved varierende reflux

### 3.3 EFFEKT AV VÆSKE "HOLD UP"

En viktig forskjell mellom batch og kontinuerlig prosesser er effekten av væske "hold up" i systemet, både i kolonne og kondensator. Da et kontinuerlig system er i stasjonær tilstand, har ikke "hold up" noen effekt på analysen. I batch destillasjon endres sammensetningen med tiden, og væske "hold up" i systemet sinker materialet. Dette begrenser graden av sammensetningsendringer i systemet.

En annen effekt av væske "hold up" i batch systemer er tilknyttet materialbalansen. Væske "hold up" i systemet har ikke lik sammensetning som i kokeren, men systemet har høyere konsentrasjon av lette komponenter. I følge massebalansen får da kokeren lavere konsentrasjon av lette komponenter enn det som forventes fra analyser som neglisjerer "hold up". Dette betyr at separasjonen blir vanskeligere på grunn av væske "hold up", og mot slutten av destillasjonsfraksjonen får denne effekten en viktig betydning.

Videre vil material "hold up" i kolonnen bli samlet i intermediære fraksjoner for resirkulering, mot slutten av produktfraksjonen. Væske "hold up" øker den intermediære fraksjonen, og reduserer utbytte av rene produkter pr. syklus.

Av de tre effektene av væske "hold up" har det en gang blitt rapportert at den forsinkede effekten av "hold up" i profilet har en positiv effekt på driften i kolonnen. Det vil si at separasjonen blir enklere enn det som forventes for analyser som neglisjerer "hold up". Dette er ikke en tydelig konklusjon, da antagelsen om at positiv "hold up" effekt vil oppheve de andre ugunstige effektene, bare gjelder hvis det kan bevises ved omfattende simulering (Rose, 1985).

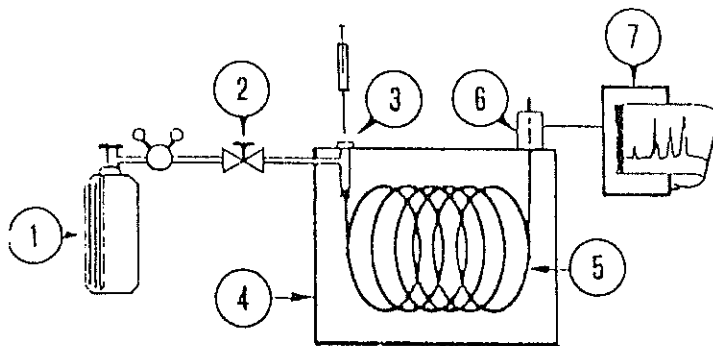
De to siste effektene er uheldige, og totalinntrykket for bruk av batch destillasjon er at "hold up" er ugunstig. Hvor ugunstig avhenger utelukkende av hvordan systemet er, hvilke utførelseskrav som stilles og hvor mye "hold up" det er som er involvert.

### 3.4 GASSKROMATOGRAFI (GC)

#### 3.4.1 Introduksjon

Kromatografi betyr separasjon av væsker som blir fordampet. Figur 3.9 viser skjematisk ett GC-system. En inertgass (som for eksempel nitrogen) strømmer kontinuerlig fra en høytrykks-sylinder gjennom injeksjonsåpningen, kolonnen og detektoren. Bæregassens hastighet blir kontrollert for å sikre reproduserbare retensjonstider. Prøven injiseres ved hjelp av en sprøyte direkte på kolonnen.

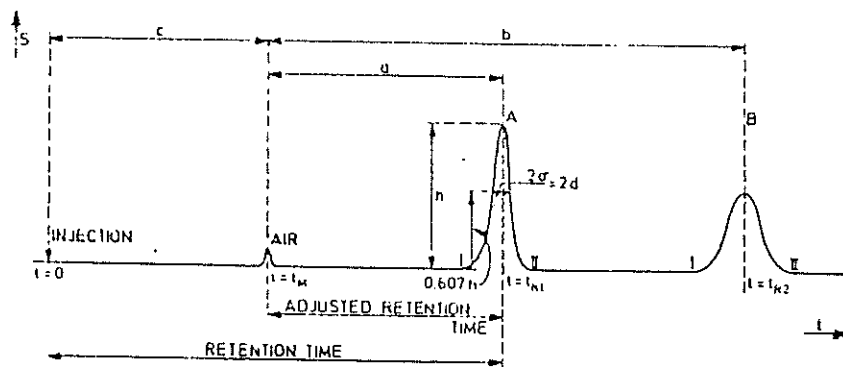
Pakkede kolonner består av åpne rør med porøse belegg (PORAPLOT). I kolonnen deler prøven seg selv mellom bæregassen og den stasjonære fasen, og blir så separert i individuelle komponenter. Etter kolonnen passerer bæregassen og prøven gjennom detektoren. Detektoren generer et elektrisk signal som passerer til et registreringsapparat og genererer et kromatogram. Signalet kan også passere et databehandlinssystem som automatisk integrerer topparealene, måler retensjonstidene, utfører kalkulasjoner, og skriver ut en endelig rapport.



Figur 3.9: Et skjematisk GC-system, der 1 = beholder for bæregass, 2 = ventil for strømningskontroll, 3 = injeksjonsåpning for prøven, 4 = kolonneternostat, 5 = kolonne, 6 = detektor, 7 = registreringsapparat eller databehandlinssystem

### 3.4.2 Grunnleggende begreper

Signalet fra detektoren, plottet som funksjon av tiden (kromatogrammet) er vist i figur 3.10. Tiden som forløper mellom prøveinjeksjon og til toppens maksimum dukker opp kalles retensjonstiden, og brukes derfor i kvalitative analyser. Arealet av toppene er proporsjonalt med mengden av komponenten. Den aktuelle separasjon av komponentene er bestemt av differansen i retensjonstid og arealet av toppene.



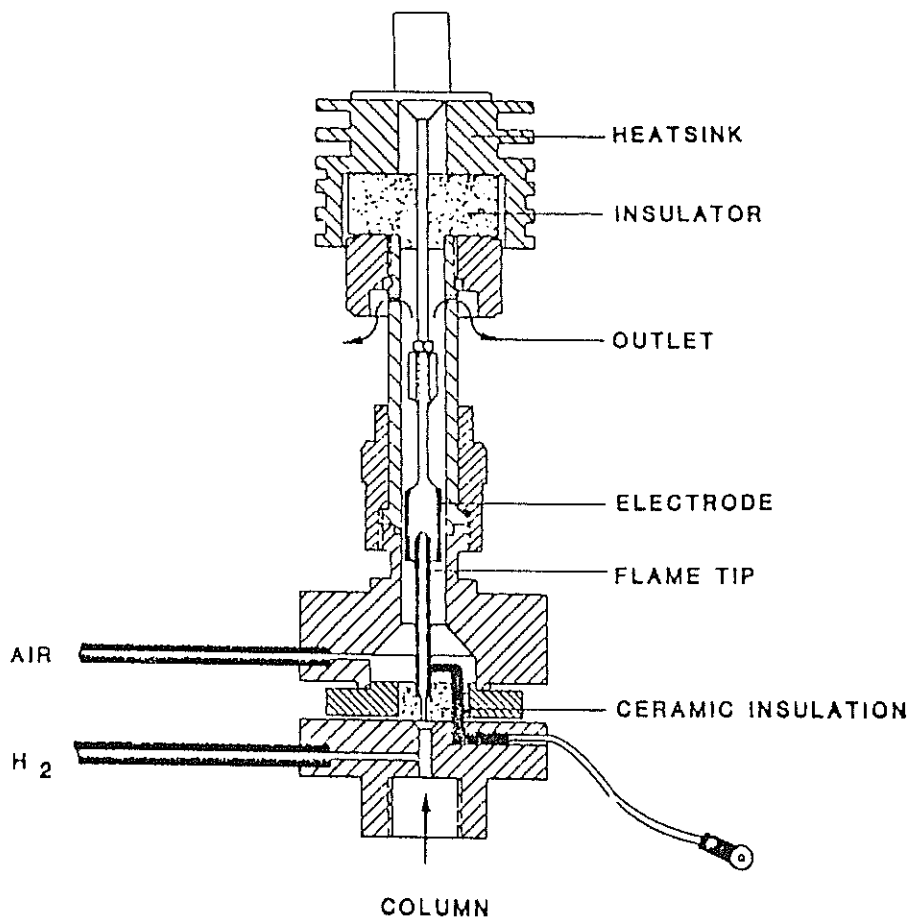
Figur 3.10: Kromatogram som viser areal og retensjonstid

### 3.4.3 Temperaturer i GC-systemet

Detektortemperaturen må opprettholdes høyt nok for å unngå kondensasjon av prøven, vannet og andre biprodukter dannet i forbrenningsprosessen. Kolonnetemperaturen er kontrollert slik at separasjonen vil oppstå ved en reproduserbar temperatur. Kontrollen av kolonnetemperaturen er en av de enkleste og mest effektive måtene til å influere separasjonen. For de fleste prøver blir separasjonen bedre ved lavere temperatur. Temperaturprogrammering er viktig for blandinger som har et vidt kokepunktsområde.

### 3.4.4 FID-detektor

Prinsippet for en flamme-ionisasjons-detektor (FID) er at gassens elektriske konduktivitet er direkte proporsjonal med konsentrasjonen av de ladde partiklene i gassen. Hydrogenflammen er den ioniserende kilden i FID. Når en organisk komponent passerer gjennom flammen bli den forbrent, og ladde partikler bli dannet. De ladde partiklene i elektrode spalten forårsaker en strøm som strømmer gjennom en målede motstand. Denne strømmen blir forsterket, og tilført til et registreringsapparat (måleinstrument). Registreringsresponsen er proporsjonal med mengden av den organiske komponent som forlater kolonnen. Figur 3.11 viser en skisse av FID detektoren.



Figur 3.11: Skisse av FID-detektor

FID svarer bare til organiske komponenter, og ikke til for eksempel luft og vann. Mangelen på respons til luft og vann gjør at FID passer spesielt for analyser av alkoholholdige drikkevarer og biologiske materialer.

### 3.4.4 Kvantitativ analyse

De fleste gasskromatografer brukes til kvantitative analyser. Arealet av toppene blir relatert til mengden av analytten.

En måte å bestemme disse mengdene er å benytte reponsfaktorer (detektor korreksjonsfaktorer). I denne prosedyren blir individuelle reponsfaktorer bestemt for hver komponent. Disse blir brukt for å korrigere de målte arealene, slik at en enkel normalisering av arealene kan beregne korrekt vektprosent for hver komponent:

$$\text{Vekt \% A} = \frac{\text{Areal}_A * \text{Faktor}_A}{\sum \text{Areal} * \text{Faktorer}} * 100 \quad (3.15)$$

Responsfaktorene kan også bestemmes eksperimentelt mot en intern standard. Publisert liste over teoretiske reponsfaktorer er gitt av Dietz (1967).

### 3.5 OPTIMALISERING OG OBJEKTFUNKSJON

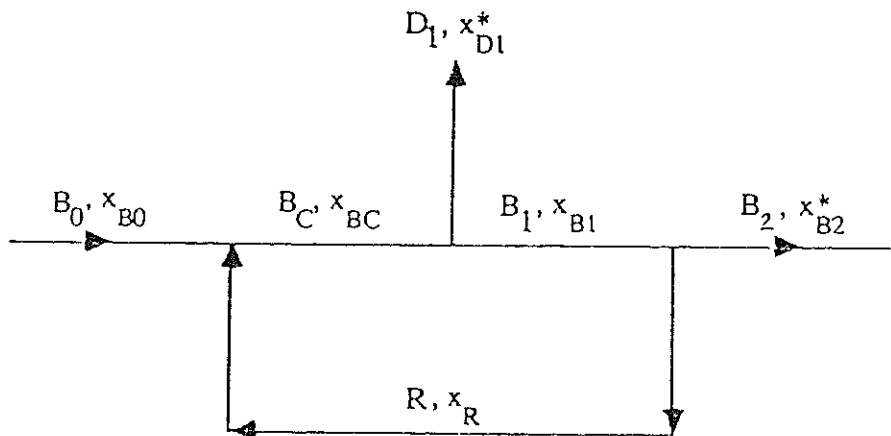
En batch destillasjonskolonne produserer hovedproduktkutt med spesifikasjoner på et ønsket nivå, og intermediære produktkutt ("off-spec", ikke på spesifikasjonen) i hver batch prosess. De intermediære produktene blir så resirkulert og blandet med ny føde til neste batch (Macchietto et al., 1989).

Menge og sammensetning av hoved og intermediære produkter pluss refluxstrategier må finnes for å minimalisere batch (prosess) tiden. For å gjøre dette, må en optimal strategi løses ved hjelp av en detaljert dynamisk modell. Hver batch prosess blir så optimalisert i henhold til en passende objektfunksjon (eks. minimal batch tid) og betingelser (eks. sammensetning av hovedprodukt).

Teorien bak optimal strategi går ut på å bestemme tidsvarierende kontrollprofiler (som refluxforhold og/eller oppkok) som optimaliserer utførte målinger (destillasjonstid, produktivitet, mengde produkt osv) i henhold til krav (constraints) om mengde og/eller renhet av det endelige produkt.

Macchietto et al. (1989) har valgt å se på et område hvor en bruker "off-cuts" ved separasjon av en binær blanding. Denne operasjonen er vist skjematisk i figur 3.12. En ny føde blir blandet med et intermediært produktkutt som ikke er på

produktspesifikasjonen ("off-cut") fra forrige batch, for å produsere en blandet fødeblanding til kokeren. I første produktperiode blir det produsert et hovedprodukt med ønsket renhet  $x_{D1}^*$ , som tas av og etterlater resten  $B_1$ . Destillatet blir avledet i en annen produkttank. Videre destillasjon over annen produktperiode produserer en "off-cut"- fraksjon R, og det endelige produktet  $B_2$  med renhet  $x_{B2}^*$ . Resirkulering av "off-cut" (intermediære produkt) letter separasjonen betydelig, og minker den totale tiden som kreves for en batch prosess med gitt føde. Dette er en metode som er mye brukt i praksis.



Figur 3.12: Bruk av "off-cut" sirkulasjon ved en binær blanding

Objektfunksjonen for dette tilfellet kan formuleres som (Macchietto et al., 1989):

$$\min(t_1 + t_2) \tag{3.16}$$

over  $B_c, x_{Bc}, r(t)$

i henhold til:

alle differensial og algebraiske modellikninger, med passende start betingelser,

indre punkt betingelser:

gitt  $D_1(t_1)$  og

$$x_{D1}(t_1) = x_{D1}^*$$

og endepunktsbetingelser:

gitt  $B_2(t_1 + t_2)$  og

$$x_{B2}(t_1 + t_2) = x_{B2}^*$$



der  $t_1$  er tidsperioden for destillatet,  $t_2$  er tidsperioden for det intermediære produkt ("off-cut"),  $B_c$  er den kombinerte mengden av føding pluss "off-cut" med molfraksjon  $x_{Bc}$ ,  $D_1$  og  $x_{D1}$  er mengde og molfraksjon av hoveddestillatet,  $B_2$  og  $x_{B2}$  er mengde og molfraksjon av bunnprodukt og  $r(t)$  er tiden som varierer profilet for refluksforholdet.

Kontrollvariabelen  $r(t)$  blir delt opp i et antall kontrollintervall med en konstant verdi på refluksforholdet i hvert intervall.

### 3.6 ØKONOMISK OPTIMALISERING

#### 3.6.1 Generelt

Ved optimalisering må en ikke bare ta hensyn til tekniske faktorer, men også hensyn til økonomiske faktorer.

Ved betraktning av økonomien for etanolproduksjon er følgende faktorer av betydning (Rehm et al., 1983):

- a) Pris på råmaterialer
- b) Prosess og kapitalkostnader inkludert arbeidskraft
- c) Kvalitet på etanolen

For å optimalisere en batch destillasjonsprosess må objektfunksjonen bestemmes. Objektfunksjonen kan bygge på tre typer kriterier:

- 1) Destillatmaksimering (Converse et al., 1963), der destillat sammensetning og destillasjonstid er spesifisert.
- 2) Tidsminimalisering (Coward, 1967), der destillatmengde og destillatsammensetning er spesifisert.
- 3) Profittmaksimalisering (Kerhof & Vissers, 1977), der kun destillatsammensetningen er spesifisert.

I den siste funksjonen vil batch tiden og destillatmengden ikke være spesifisert, men bestemmes ut ifra kravet til maksimum profitt.

Profittfunksjonen blir brukt for å oppnå optimal refluks strategi og optimal batchtid. Denne funksjonen blir da slik at funksjon 1) og 2) blir spesialtilfeller av strategien som undersøkes nedenfor. Optimal strategi kan nemlig finnes ved å velge et antall batch tider, og løse funksjon 1) for hver batch tid; eller løse funksjon 2) ved å variere destillatmengden, til profittfunksjonen har nådd maksimum.

### 3.6.2 Profittfunksjon

Kerhof & Vissers (1977) antar at hver batch destillasjons-syklus er etterfulgt av en ny en. For en gjennomsnittlig profittfunksjon pr. syklus har de utviklet følgende formel til å starte med:

$$P(t) = \frac{C_1 * D(t) - C_2 * B_0}{t + t_s} - C_3 \quad (3.17)$$

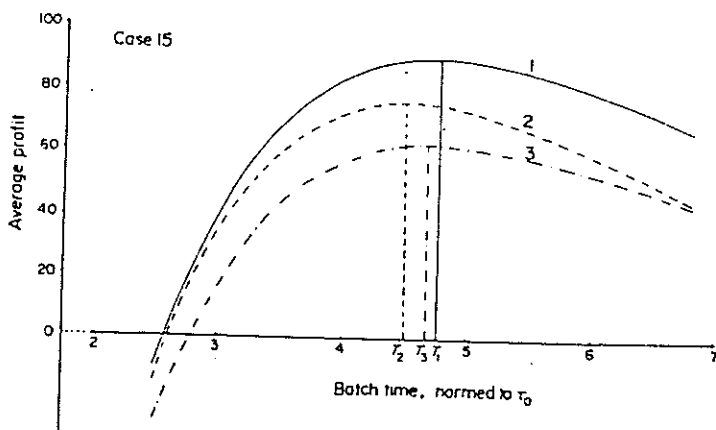
der  $C_1 * D(t)$  = destillatpris (kr) \* destillatmengde (kg)  
= omsetning pr. syklus,

$C_2 * B_0$  = råvarepris (kr) \* råvaremengde (kg)  
= kostnad på råmaterialer

$C_3$  = kostnad pr. time (kr/h) for energi, lønn,  
avskrivning og vedlikehold og

$t_s$  = tid for oppstart og avslutning (h).

Når prisen på bunnproduktet ikke kan neglisjeres, må kostfaktorene  $C_1$  og  $C_3$  sees på som differansen mellom pris på destillat og bunnprodukt, og mellom råmateriale og bunnprodukt. Profittmaksimeringen kan løses ved anvendelse av Pontrygains maksimumprinsipp (Bryson 1969). Resultatet fra profittmaksimeringen kan sammenliknes med de to andre konvensjonelle strategiene: konstant reflux og varierende reflux (konstant toppsammensetning). Denne sammenlikningen er gitt i figur 3.13.



Figur 3.13: Batch tidens innvirkning på gjennomsnittlig profitt for de tre strategiene: 1) optimal, 2) konstant reflux og 3) variabel reflux

Dynamisk optimalisering av batch destillasjon kan føre til mye høyere profitt. Ved hjelp av resultater fra optimal refluxstrategi sammenliknet med de konstante refluxstrategiene, har Kerhof & Vissers (1977) introdusert to dimensjonløse tall. Det første tallet indikerer vanskelighetsgraden av en separasjon. Det andre tallet er et mål for optimal destillasjonstid.

Generelt sett er optimal strategi best når vanskelighetsgraden av en separasjon og/eller den optimale destillasjonstid øker. Sammenliknet med varierende refluxstrategi, kan optimal strategi gi opptil 40 % mer profitt for vanskelige separasjoner. I de tilfeller der separasjonen er enkel, blir differansen mellom begge refluxstrategier liten. Fordelen med optimal strategi fremfor konstant reflux strategi varierer fra 25 % mer profitt for vanskelige separasjoner til mer enn 100 % for enkle separasjoner.

### 3.7 OBJEKTIFUNKSJON FOR ETANOLPRODUKSJON

$$P = D * P_D(ss) - F_{ra} * P_{ra} - \sum_i t_i * [P_{op} + P_{en} + P_{av} + P_{ri}] \quad (3.18)$$

der P er profitten (kr/100 liter fødeblanding)

D er total mengde destillat (kg)

$P_D(ss)$  er salgspris på destillatet som funksjon av sammensetningen (kr/kg)

$F_{ra}$  er mengde råmaterialer (kg)

$P_{ra}$  er kjøpspris på råmaterialer (kr/kg)

$\sum_i t_i$  er totalt tidsforbruk (h)

$P_{op}$  er operatørkostnader (kr/h)

$P_{en}$  er energikostnader (kr/h)

$P_{av}$  er avskrivninger (kr/h)

$P_{ri}$  er risikotilegg (kr/h)

Salgsprisen på destillatet er videre en funksjon av destillat-sammensetningen:

$$P_{et(ss)} = P_{96} - (w*P)_v - (w*P)_{ac} - (w*P)_{pr} - (w*P)_{ety} \\ - (w*P)_{bu} - (w*P)_{am}$$

der  $P_{96}$  er prisen på 96 % etanol og

$(w*P)_i$  er vekt % \* "straffepris" for komponent i,

i = vann, acetaldehyd, 1-propanol, etylacetat,  
isobutanol og isoamyl alkohol

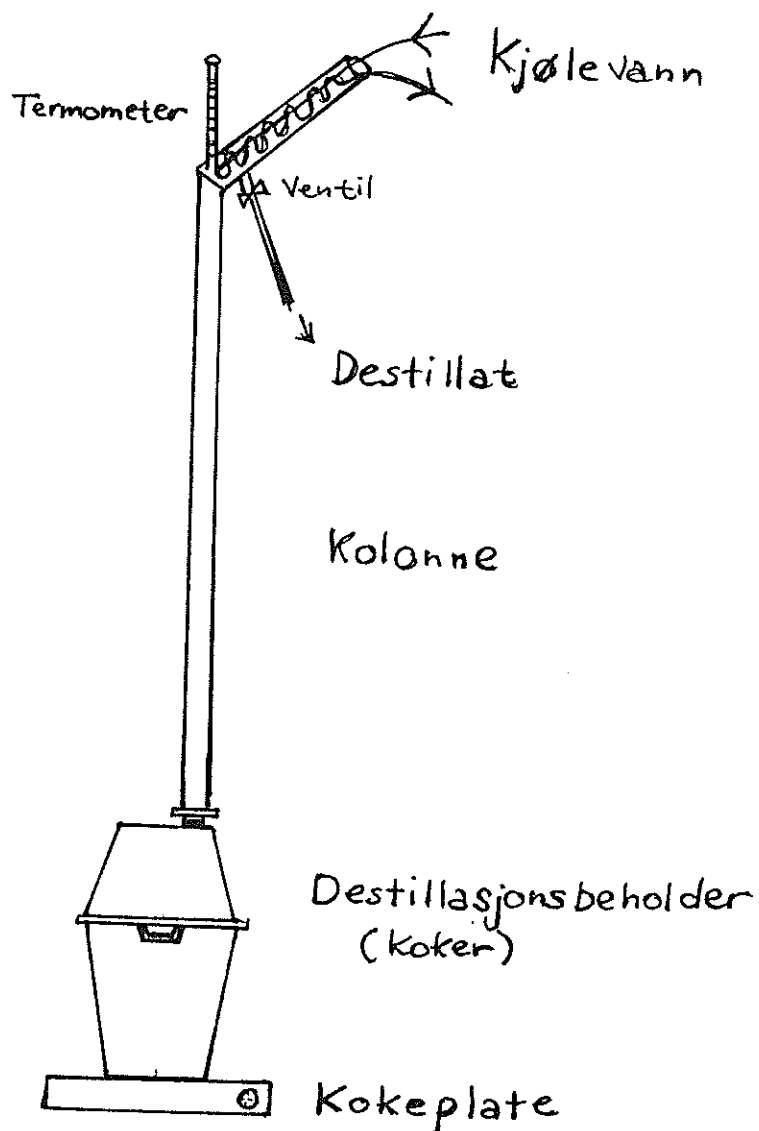
I denne oppgaven er det valgt å bruke prisen på 96 % etanol som referansepris. "Straffeprisen" for vann blir kun en fortynningsfaktor. De andre "straffeprisene" er blitt estimert ved hjelp av smakstester.

#### 4. EKSPERIMENTELT

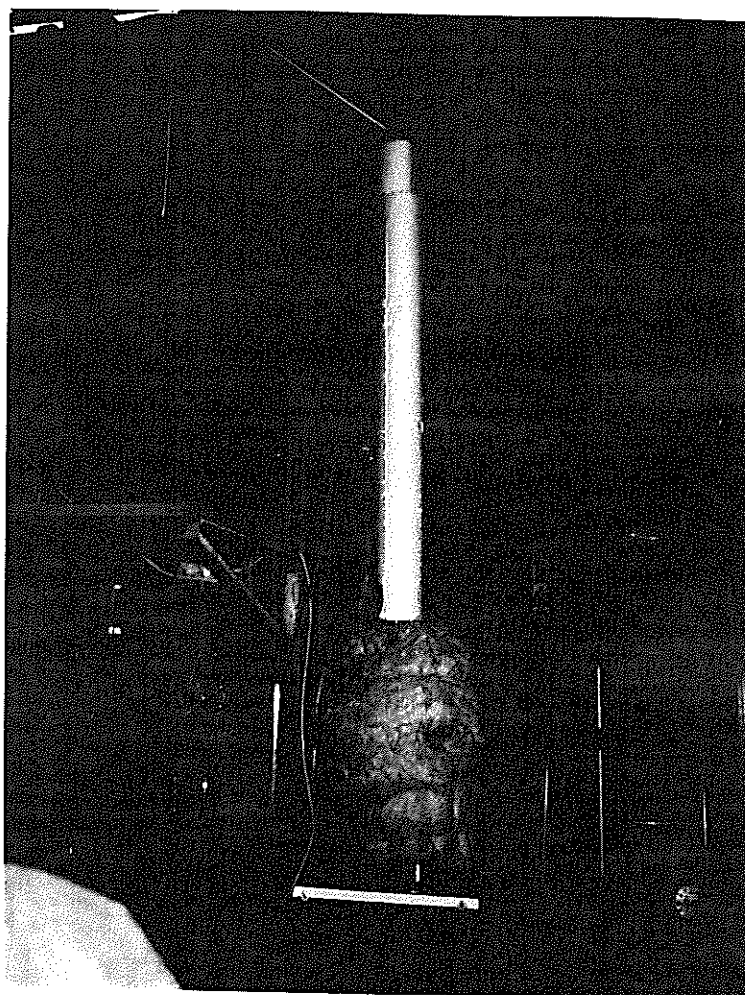
##### 4.1 APPARATUR

##### 4.1.1 Destillasjonsapparat

Apparaturtegning av destillasjonsapparatet er gitt i figur 4.1, med bilde i figur 4.2. Apparatet er konstruert på NTH.



Figur 4.1: Appaturtegning av destillasjonsapparatet



Figur 4.2: Bilde av apparat med isolasjon

### Tekniske data

Koker: maksimal effekt = 2 KW

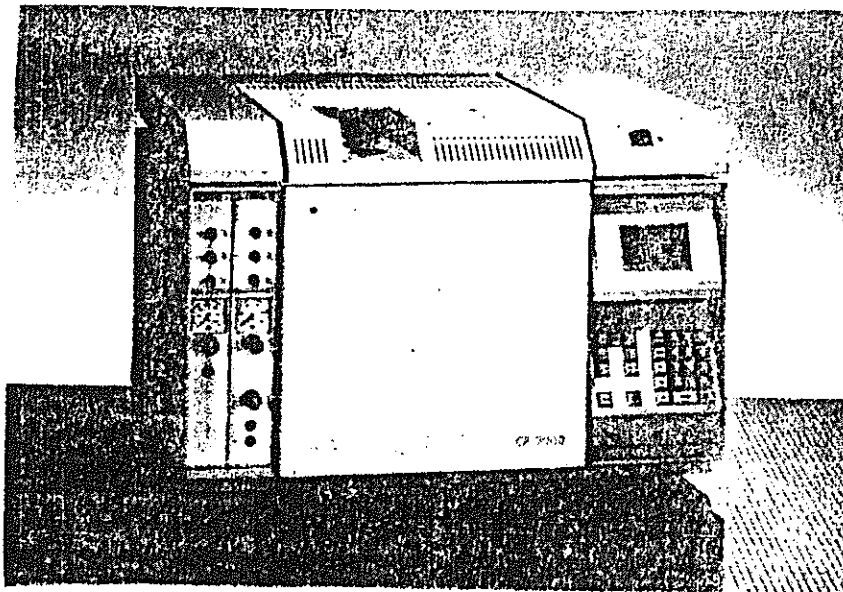
Desillasjonsbeholder: volum = ca. 25 liter  
høyde = 48 cm  
bredde, topp og bunn = 19 cm  
bredde, midten = 31 cm

Kolonne: diameter = 5.3 cm  
høyde = 127 cm  
tykkelse = 0.3 cm  
materiale: stål  
minimum antall teoretiske trinn = 5  
Fyll-legmer: raschig-ringer (2 mm)

Kondensator (kjølespiral): lengde = 38 cm

#### 4.1.2 Gasskromatograf (GC)

Apparaturbilde av gasskromatografen er gitt i figur 4.3.



Figur 4.3: Gasskromatograf (fra ChromPack)

#### Tekniske data

Type : CP 9000  
Kolonne : 10 m \* 0.53 mm ID  
Belegg : PORAPLOT Q  
Bæregass : nitrogen  
Detektor : FID

## 4.2 UTFØRELSE

### 4.2.1 Fremstilling av fermenteringsprodukter (HB)

Til 100 liter sats ble det brukt (Munkebo 1974):

- 25 kg sukker (sukrose)
- 10 pakker bakegjær (a 50 gram)
- 40 gram ammoniumfosfat (gjærnæring)
- 14 gram magnesiumsulfat (engelsk salt)
- 1 boks (65 gram) hjortetakssalt (gjærnæring)
- ca. 86 liter vann

Denne blandingen ble laget i fire porsjoner.

5 kg sukker ble rørt ut i 5 liter lunkent vann, og helt over på plastdunk. 10 liter lunkent vann ble tilsatt. Gjæren ble forbehandlet på følgende måte: 1 kg sukker ble blandet ut i 1 liter kokende vann og avkjølt til 37°C. 2.5 pakker (125 gram) gjær løst i vann ved 37°C ble tilsatt sukkerblandingen. Denne blandingen ble satt til henstand i ca. 2 timer, og så tilsatt dunken sammen med saltene. Satsen ble så tilsatt noen gram margarin (virker skumdrepende), før den ble ristet.

Som sikring mot villgjæring ble det tilsatt 2.5 gram svovelpulver.

Denne prosedyren ble også utført med de tre andre blandingene.

Plastdunkene ble så lukket med gjærslås, og satt til henstand en ukes tid ved stuetemperatur (ca. 20°C), med risting hver dag.

Da stormgjæringen/fermenteringen var overstått ble dunkene fylt opp med vann til 25 liter, og gjæret ferdig (ca. 14 dager), indikert ved opphør av gassutviklingen. Da boblingen var tilnærmet avsluttet, var satsen klar til destillasjon.

Destillasjonsapparatet som ble brukt er skissert i kap.4.1.1. På grunn av apparatets kapasitet, og for å unngå "flooding" ble destillasjonen utført i 5 batcher (a 20 liter).

20 liter sats ble tilført destillasjonsbeholderen (kokeren) ved hjelp av hevert, kolonnen tilkoblet, kjølevannet tilkoblet og platen satt på.

Koker pluss kolonne ble isolert for å minske energitapet.

Det ble kjørt med total reflux i 10 min. Satsen ble destillert gjennom kolonnen; sakte i begynnelsen og på slutten for å få minske mengden av lette og tunge komponenter. Destillatmengden



ble regulert ved hjelp av kondensatortemperaturen. Destillasjonen ble avsluttet da temperaturen ikke lenger kunne holdes under 83°C. Fraksjonen med kokepunkt mellom 78 og 83°C ble samlet opp, og resten i kokeren ble kastet.

Første fraksjon på 100 ml (lette komponenter) ble utsortert fra første destillasjon.

Tilsvarende ble gjort med de 4 andre satsblandingene, men med variasjon i destillasjoshastighet og destillasjonstid.

Destillatmengdene fra de 5 første destillasjonene (totalt 9.5 liter ekskludert de første fraksjonene) ble samlet og fortynnet med vann til 20 liter (ca 50 % etanol/vann blanding på volumbasis).

Denne blandingen ble tilført kokeren, og destillasjonen ble utført på tilsvarende måte som første destillasjon; men over lengre tid for å oppnå bedre separasjon.

Det ble tatt ut destillatprøver under både først og andre destillasjon, til tetthetsmålinger og til GC-analyser. Kondensatortemperaturen ble også avlest under forsøket.

### **Tetthetsmåling**

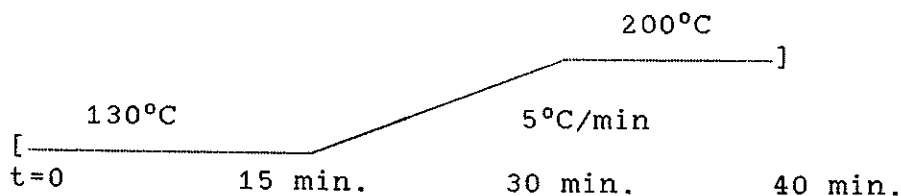
Ved bestemmelse av vektprosent etanol i destillatprøvene ble det anvendt pyknometre. Disse pyknometrene ble først kalibrert med destillert vann ved 20°C. Destillatprøvene ble også temperert til 20°C. Tettheten ble bestemt ved utregning, og ved hjelp av tabellverk (Perry, 1984) ble vektprosent etanol funnet.

### **4.2.2 GC-analyse**

Gasshastigheten for hydrogen (30 ml/min), nitrogen (30 ml/min) og luft (300 ml/min) ble kalibrert som beskrevet i Heftman (1983).

Temperaturprogrammet for analyse av destillatet ble tilpasset slik at det ble skarp separasjon av komponentene, god

reproduserbarhet og ikke for stort tidsforbruk.  
Følgende temperaturprogram ble benyttet:



Detektor og injektortemperaturen ble innstilt på  $250^{\circ}\text{C}$ .

Under prøvetakingen var injeksjonsvolumet  $0.1 \mu\text{l}$ . Det ble tatt to paralleller av hver prøve.

#### 4.2.3 Estimering av kolonneparametre

##### ~~Minimum~~ antall teoretiske trinn

En blanding (25 liter) bestående av 10 % etanol (96%) i vann (på vektbasis) ble tilført destillasjonskokeren. Destillasjonen ble utført som beskrevet kap.4.2.1. Det ble tatt ut prøver av bunn og toppprodukt.

Etter temperering ble vekt % etanol bestemt.

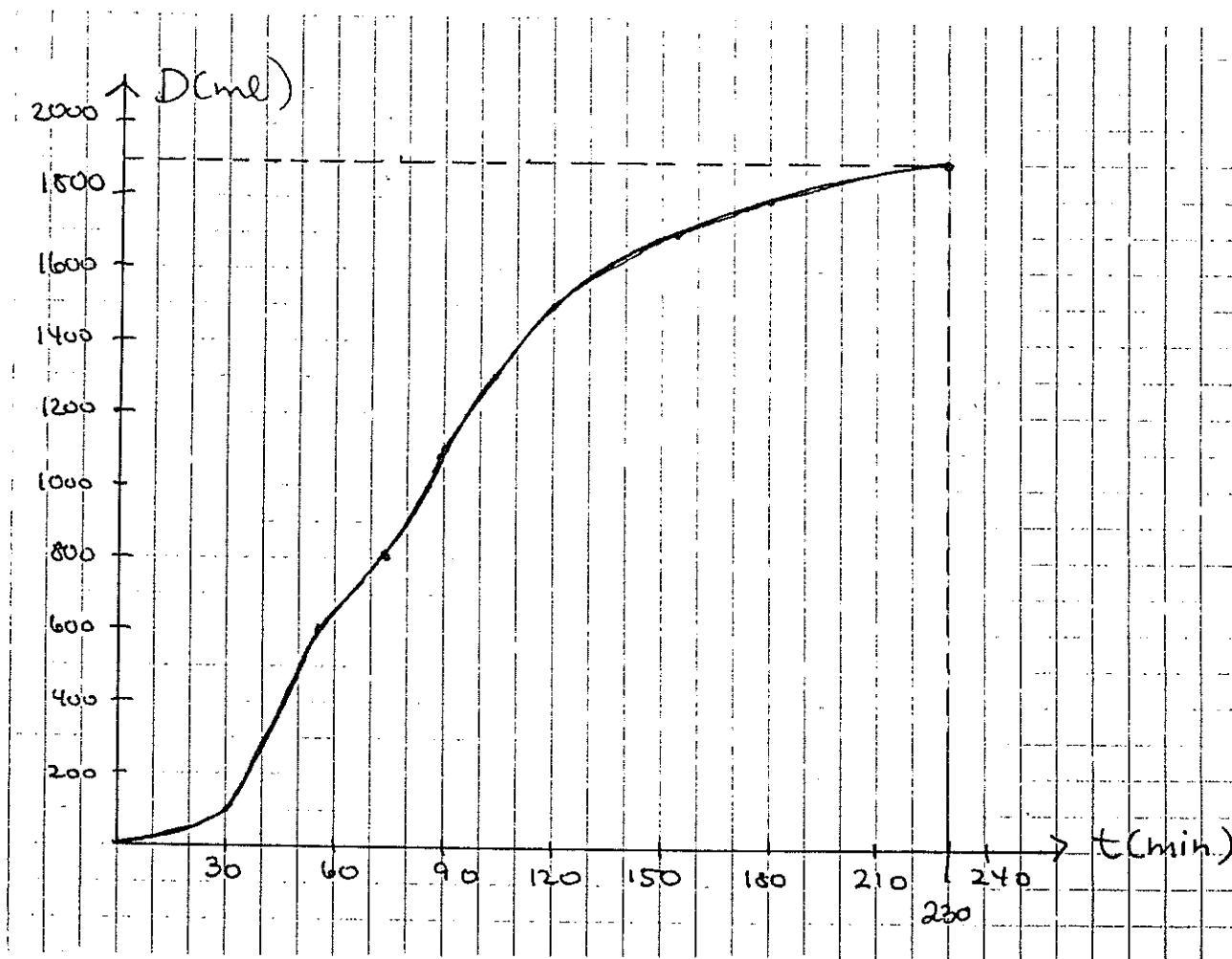
##### Kolonne "hold up"

En destillasjonsstrøm (produkt fra trinnestimeringen) ble helt gjennom kolonnen med en hastighet på ca.  $105 \text{ ml}/\text{min}$  (tilsvarende oppkoket). Kolonnes oppholdstid ble målt.

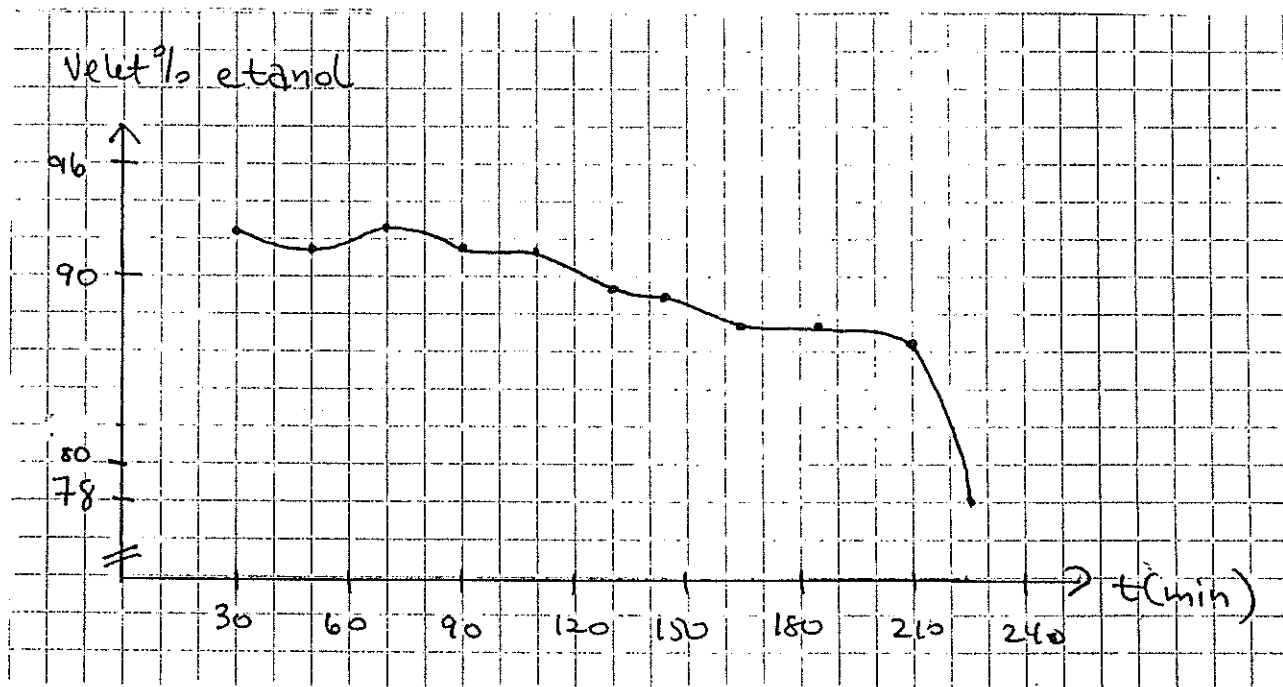
## 5. EKSPERIMENTELLE RESULTATER

### 5.1 ANALYSEDATA FRA 1. OG 2. DESTILLASJON

Første destillasjon ble utført i fem batcher. Figur 5.1 og 5.2 viser henholdsvis destillasjonsforløpet og vekt % etanol i destillatet (vekt % etanol er en funksjon av tettheten, se tabell B.1 i bilag 1) som funksjon av tiden, for en av destillasjonene. Tetthetsmålingene er beregnet på etanol-vann basis. Videre i beregningen antas det at de fem først destillasjonene ble utført likt, med hensyn på destillasjonsforløp og destillasjonstid.

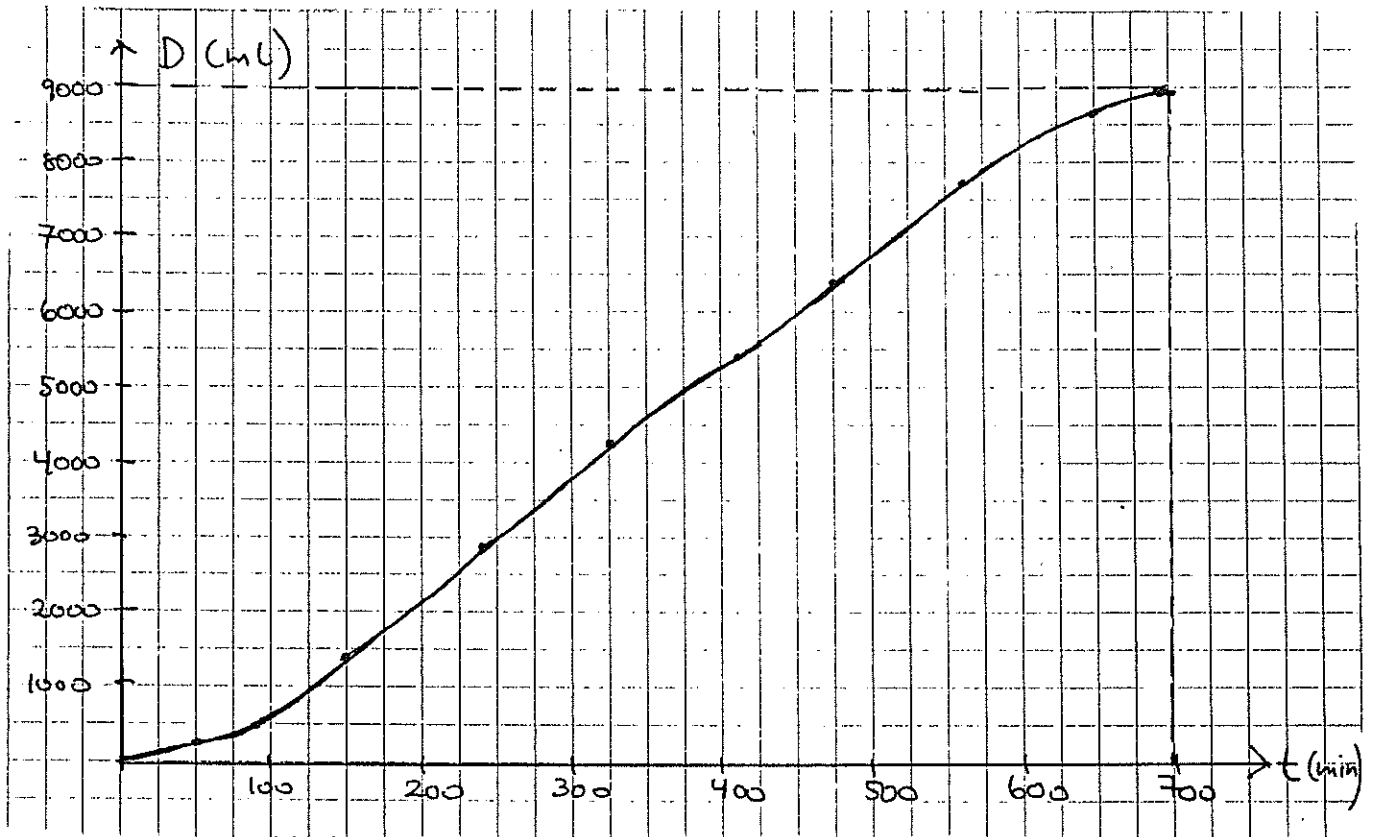


Figur 5.1: Destillasjonsforløp som funksjon av tiden for 1. destillasjon

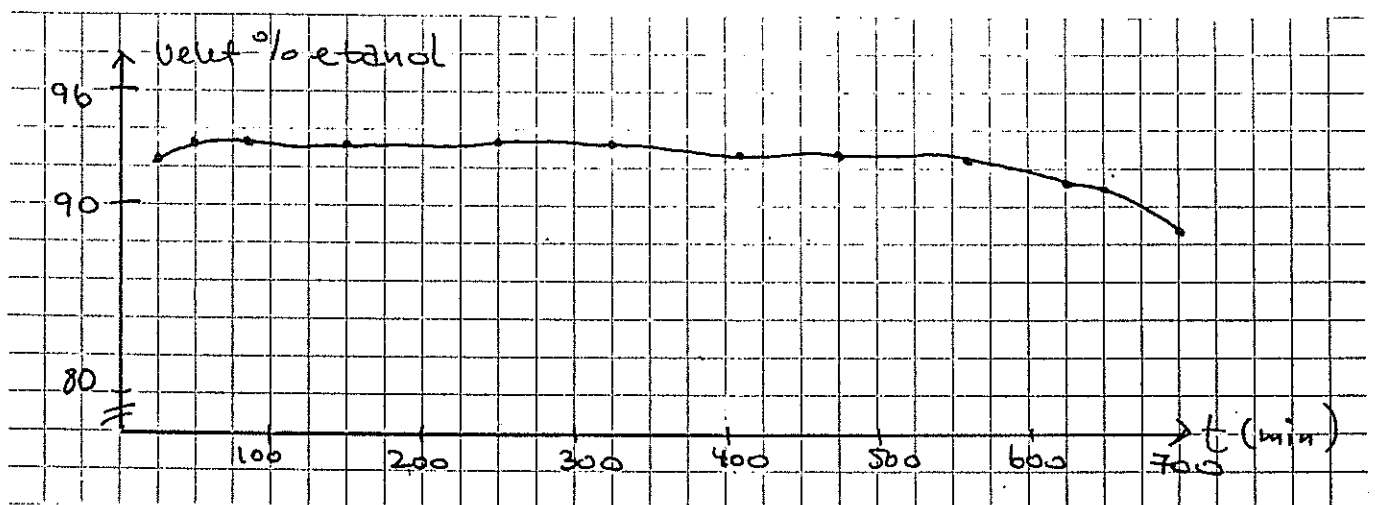


Figur 5.2: Vekt % etanol i destillatet som funksjon av tiden for 1. destillasjon.

Ved andre destillasjon ble produktene fra de fem første batchene samlet og fortynnet med vann til 20 liter (ca. 50 % etanol på volumbasis). Destillasjonsforløpet og vekt % etanol i destillatet som funksjon av tiden er vist henholdsvis i figur 5.3 og 5.4.



Figur 5.3: Destillasjonsforløpet som funksjon av tiden for 2. destillasjon



Figur 5.4: Tettheten av destillatet som funksjon av tiden for 2. destillasjon

## 5.2 GC-ANALYSER

Fremgangsmåten for identifisering av fermenteringsproduktene (komponentene) i destillatet er beskrevet i bilag 4. Mange flere komponenter har blitt identifisert i etanol-vann blandinger (Application Note, 1988, Oen, 1982, Rose et al., 1970 og Sumalainen et al., 1964), men i denne oppgaven er det bare tatt hensyn til komponentene med størst mengde (og ikke komponenter større enn C5 alkoholer). Følgende komponenter har blitt identifisert (etter rekkefølge i retensjonstid):

- metanol
- acetaldehyd
- etanol
- 1-propanol
- etylacetat
- 2-butanol
- isobutanol (2metyl-1propanol)
- 1-butanol
- 2-pentanol
- isoamyl alkohol (3metyl-1butanol)

Tabell B.2 i bilag 2 angir kokepunkt, molvekt og tetthet til disse komponentene.

For hver av disse komponentene har det blitt bestemt eksperimentelle responsfaktorer ( $K_f$ ) mot en intern standard, som beskrevet i bilag 4-5. Teoretiske verdier hentet fra Dietz (1967) er gitt i samme bilag. Ved hjelp av responsfaktorene og arealene fra GC-utskriftene kan vektprosenten for de enkelte komponentene i prøvene bestemmes. Det ble laget en blandeprøve fra 1.destillasjon (fra alle 5 batchene) og en blandeprøve fra 2.destillasjon (minus 1.fraksjon). Kromatogrammer og GC-utskrifter til disse to blandeprøvene finnes i bilag 6-9. Vektprosent vann i prøvene ble bestemt ved hjelp av tetthetsmålinger og tabell B.1 (bilag 1), da GC'en ikke registrerer mengde vann. Tabell 5.1 gir de eksperimentelle responsfaktorene, samt vektprosenten av de ulike komponentene i blandeprøvene fra første og andre destillasjon.

Tabell 5.1: Eksperimentelle responsfaktorer, vekt % av komponentene i blandeprøvene fra 1. og 2. destillasjon

Komponent	Eksp. responsfaktor	Vekt % i bl.prøve 1.dest.	Vekt % i bl.prøve 2.dest.
metanol	3.18	0.001	0.001
acetaldehyd	3.47	0.013	0.003
etanol	2.29	85.634	92.386
1-propanol	1.68	0.107	0.118
etylactat	2.41	0.083	0.007
2-butanol	1.47	0.017	0.018
isobutanol	1.37	0.047	0.045
1-butanol	1.43	0.015	0.009
2-pentanol	1.39	0.002	0.002
isoamyl alk.	1.29	0.081	0.011
vann	---	14.000	7.400

I de videre analysene har de tre butanolene blitt slått sammen til en komponent: isobutanol, og 2-pentanol og isoamyl alkohol har blitt slått sammen til komponenten isoamyl (på vektbasis). Dette er fordi simuleringprogrammet BASIS ikke kan behandle så mange komponenter.

#### 5.4 GC-ANALYSER AV ETANOL-VANN BLANDINGER FRA UKA

I forbindelse med omvisningen på NTH under UKA 89 ble det foretatt GC-analyser av etanol-vann blandinger. Publikum hadde med seg egne prøver fra sine "edle varer", og fikk analysert disse på tilsvarende måte som ovenfor. Det ble benyttet et annet temperaturprogram for å korte ned tidsforbruket. Noen typiske prøveresultater av ulik kvalitet, iform av vekt % av de ulike komponentene (fermenteringsproduktene), er gitt i bilag 10-11.

Til sammenlikning er også teknisk sprit (96 % etanol) blitt analysert på tilsvarende måte (se bilag 12).

Beregningene av vekt % er gjort ved hjelp av LOTUS (se omtale i kap.6.1.2)

## 5.5 ESTIMERING AV KOLONNEPARAMETRE

### 5.5.1 Minimum antall teoretiske trinn

Minimum antall teoretisk trinn for den eksperimentelle kolonnen ble beregnet ved hjelp av McCabe Thiele's grafiske trinnberegningemetode med total reflux ( $R = \infty$ ).

~~Min. ant. teo. trinn = 5~~  $\approx 5.6$

### 5.5.2 "Hold up"

Kolonnen "hold up" (H) ble beregnet ved hjelp av oppholdstiden i kolonnen, og av oppkoket til å være:

$$H = 172 \text{ ml}$$

"Hold up" pr. trinn er definert som  $h = H/(n + 1)$ , der n er antall trinn.

$$h = 29 \text{ ml}$$

Beregninger til kap 5.5 er gitt i bilag 13-15.



## 6. UTFØRELSE AV BEREGNINGER

### 6.1 PROGRAMMER

#### 6.1.1 Generelt om BASIS

I følge Sundal (1988) viste BASIS seg å være det mest egnede simuleringsverktøyet for batch destillasjon, utifra tidsforbruk og godheten ved beskrivelse av systemet. De to andre simuleringsverktøyene som var til rådighet var PROCESS og DBDLP.

BASIS (BAtch Separation Interactiv Simulation) er et interaktivt pc-program for design og simulering av batch destillasjon. Programmet modellerer endringene i sammensetningsdynamikken gjennom kolonnen. Denne modellen for batch destillasjon består av et sett av diffrensiallikninger for hver komponent.

Integrasjonsmetoden i BASIS er en kombinasjon av en semi-implisitt trapesmetode og automatisk tilpasning av steglengden (BASIS, 1988). Denne kombinasjonen skal gi en effektiv og robust integrasjon.

BASIS består også av en termodynamisk pakke for modellering av ikke ideelle systemer. Denne pakken inneholder (rigorøse) korrelasjoner for beregning av likevekter og entapier i blandinger. I tillegg består den termodynamiske pakken av et komponentbiblotek hvor en kan legge inn nye komponenter når tilskrekkelige data foreligger. I BASIS brukes Viriallikningen for å bestemme aktivitetskoeffisientene i dampfasen. Den andre virialkoeffisienten bestemmes ved hjelp av Hayden-O'Connells korrelasjon (BASIS, 1988). NRTL (Non-Random Two Liquid) likningen benyttes for å beskrive aktivitetskoeffisientene i væskefasen. Denne likningen har tre parametre for hvert komponentpar i blandingen.

BASIS inneholder også en metode for kontroll av destillatmengden. I denne metoden blir destillatstrømmen (og dermed også refluxen) regulert automatisk med en ideell regulator, for å opprettholde temperaturen på et spesifisert kontroll trinn. Destillatstrømmen bli regulert etter følgende likning:

$$D = K(T_{\text{set}} - T_{\text{målt}}) \quad \text{og} \quad (6.1)$$

$$D = \min(D, D_{\text{max}})$$

der  $D$  = destillatstrøm (kmol/h)  
 $D_{\text{min}}$  = minimum tillatt destillatstrøm (kmol/h)  
 $D_{\text{max}}$  = maksimum tillatt destillatstrøm (kmol/h)  
 $T_{\text{set}}$  = set punkt temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )  
 $T_{\text{målt}}$  = målt tempertur på trinnet ( $^{\circ}\text{C}$ )  
 $K$  = kontrollforsterkning (kmol/h- $^{\circ}\text{C}$ )

Set punkt temperaturen er den høyeste tillatte temperaturen på trinnet.

Ved BASIS-simuleringene (versjon 1.10) ble det oppdaget feil i den numeriske beregningen av de små konsentrasjonene, da det ble dannet mer av disse komponentene under destillasjonen (se eksempel i bilag 18). Derfor er det gjort korrigeringer i BASIS-utskriftene (gir mengde, mol og molfraksjon i koker, kondensator og akkumulator) til utgangskonsentrasjonene for alle de "små" komponentene.

### 6.1.2 Generelt om LOTUS

LOTUS 123 er et tabell kalkuleringsprogram. Programmet er inndelt i kolonner, hvor hver plass i kolonnen har sin adresse. På disse adressene kan en legge inn formler for utregning. Ved utskifting av en tallverdi blir resultatene oppjustert.

I denne oppgaven er LOTUS 123 brukt til å beregne sammensetningen av GC-prøvene, med data fra GC-utskriftene (areal) og mengde innveid standard (pentan). Slik kan mengde, vekt %, mol og molfraksjon kalkuleres for hver prøve (se eksempler i bilag 17-18).

## 6.2 OVERSIKT OVER BEREGNINGER

### 6.2.1 Destillatsammensetning for 1. og 2. destillasjon

Ved hjelp av tabell kalkuleringsprogrammet LOTUS, er sammensetningen (mengde, vekt %, mol og molfraksjon) blitt kalkulert for blandeprøvene fra første og andre destillasjon (i 10 ml prøve). Disse LOTUS-utskriftene er gitt i bilag 19-20. Tabell 6.1 gir molfraksjonene for alle komponentene i disse blandeprøvene.

Tabell 6.1: Molfraksjoner for blandeprøvene

Komponent	Molfrak. i bl.prøve fra 1.dest	Molfrak. i bl.prøve fra 2.dest
metanol	0.00001	0.00001
acetaldehyd	0.00011	0.00003
etanol	0.70355	0.82873
1-propanol	0.00059	0.00074
etylacetat	0.00035	0.00003
isobutanol	0.00045	0.00040
isoamyl alk.	0.00034	0.00005
vann	0.29459	0.17001

Det er også blitt analysert tre ulike prøver (over tid) fra 1. destillasjon, for å se hvordan sammensetningen endres over tid. Disse LOTUS-utskriftene er gitt i bilag 19-21.

### 6.2.2 Sammensetning av fødeblanding (sats) til 1.destillasjon

Sammensetningen av fødeblandingen (den definerte blandingen i denne oppgaven), ble beregnet utifra en molbalanse som beskrevet i bilag 23. Fra molbalansen får en molfraksjonene. Da molfraksjonen til metanol ble mindre enn  $10^{-5}$ , blir denne komponenten neglisjert i de videre beregningene. Resultatene er gitt i tabell 6.2 (hentet fra BASIS-utskrift i bilag 22).

*Årsak: Kommer ikke med i utskrift fra BASIS.*

Tabell 6.2: Sammensetning av fødeblandingen (satsen)

Komponent	Mengde (g)	Vekt-prosent	Mol	Mol-fraksjon
acetaldehyd	0.47	0.002	0.01	0.00001
etanol	1352.34	6.820	29.35	0.02779
1-propanol	1.27	0.006	0.02	0.00002
etylacetat	0.93	0.005	0.01	0.00001
isobutanol	1.57	0.008	0.02	0.00002
isoamyl alk.	0.93	0.005	0.01	0.00001
vann	18499.09	93.153	1026.87	0.97214
Totalt :	19856.59	100.00	1056.30	1.00000

### 6.2.3 Sammensetning av fødeblanding til 2.destillasjon

Destillatprøvene fra de fem første batchene ble samlet og fortynnet med vann til 20 liter (ca. 50 % etanol på volum basis). Sammensetningen av denne fødeblandingen ble også beregnet fra en molbalanse. For beregning se bilag. Resultatene er gitt i tabell 6.3 (hentet fra bilag 22).

Tabell 6.3: Sammensetning av fødeblandingen til 2.destillasjon

Komponent	Mengde (g)	Vekt-prosent	Mol	Mol-fraksjon
acetaldehyd	0.35	0.002	0.01	0.00001
etanol	6728.08	36.335	146.04	0.18260
1-propanol	8.65	0.047	0.14	0.00018
etylacetat	0.70	0.004	0.01	0.00001
isobutanol	5.34	0.029	0.07	0.00009
isoamyl alk.	0.71	0.004	0.01	0.00001
vann	11773.10	63.580	653.52	0.81710
Totalt :	18516.93	100.00	799.80	1.00000

#### 6.2.4 Oppkok og dampstrøm

Maksimal effekt på oppkoket for den eksperimentelle apparaturen er 2 KW. Men på grunn av energitap til omgivelsene blir effektiv oppkok mindre. Oppkoket Q ble kalkulert fra en energibalanse for henholdsvis 1. og 2.destillasjon til å være:

$$Q_1 = 1.59 \text{ KW}$$

$$Q_2 = 1.31 \text{ KW}$$

Oppkoket tilsvarende kolonnens dampstrøm V (mol/h). Dampstrømmen for 1. og 2.destillasjon er blitt beregnet til:

$$V_1 = 128.2 \text{ mol/h}$$

$$V_2 = 105.9 \text{ mol/h}$$

Beregningen til kap.6.2.4 er gitt i bilag 25-26.

### 6.2.5 "Hold up"

I denne oppgaven er det antatt konstant volum "hold up". Total kolonne "hold up" for 1. og 2.destillasjon har blitt estimert til følgende verdier:

$$H_1 = 165 \text{ ml}$$

$$H_2 = 152 \text{ ml}$$

"Hold up" pr. trinn for 1. og 2.destillasjon er beregnet på tilsvarende måte som i kap.5.5.2. Resultatene er:

$$h_1 = 21 \text{ ml}$$

$$h_2 = 19 \text{ ml}$$

Beregningene til kap.6.2.5 er gitt i bilag 27-28.

### 6.2.6 Kostnader og priser til objektfunksjonen

#### Etanol

Salgsprisen på 96 % etanol er fastsatt til (Skogestad):

$$P_{96} = 200 \text{ kr/l} = 250 \text{ kr/kg}$$

#### Råmaterialer

Innkjøpsprisen for sukker og gjær er følgende (TAPIR sept.89):

$$P_{su} = 12.70 \text{ kr/kg}$$

$$P_g = 1.30 \text{ kr/pk (50 gram)}$$

#### Operatørkostnader

Antar at operatøren er student og at han studerer når han ikke jobber. Timeprisen (skattefritt) ved jobbing er anslått til 50 kr/h. Mens timeprisen ved oppfølging er anslått til 25 kr/h (tilsvarer 10 min pr. drifts time til 50 kr/h og 50 min pr. drifts time til 20 kr/h). Ved bruk av "Set Distillate Controller" behøves ikke oppfølging, og da blir timeprisen 20 kr/h (Skogestad).

$$P_{op \text{ i drift}} = 50 \text{ kr/h}$$

$$P_{op, oppfølging} = 27 \text{ kr/h}$$

$$P_{op, "s.d.c."} = 20 \text{ kr/h}$$

#### Energikostnader

Forutsetter: maksimal effekt = 2 KW  
Energipris : 50 øre/KWh (Nesse 1989)

Dette gir energikostnaden:

$$P_{en} = 1 \text{ kr/h}$$

### Avskrivning

Avskrivningen er beregnet over 10 år med 10 % rente. Antar at investeringskostnaden for et destillasjons (hjemmebrennings) apparat er 3000 kr (Skogestad), og at apparatet benyttes to ganger pr. år = 100 h. Avskrivningen blir da:

$$P_{av} = 300 \text{ kr}/100 \text{ h} = \underline{3 \text{ kr/h}}$$

### Risikotillegg

En må ta hensyn til risikotillegget på grunn av eksplosjonsfaren. I denne oppgaven defineres risikotillegget som kostnad pr. hus \* sannsynlighet for eksplosjon (Skogestad). Hvis en antar at et hus har en verdi på 1 mill. kr, og at sannsynligheten for eksplosjon vil skje etter ti år (=80000 h) med kontinuerlig destillasjon, blir risikotillegget:

$$P_{ri} = 10^6/80000 \text{ kr/h} = \underline{12.50 \text{ kr/h}}$$

### "Straffepriser" til objektfunksjonen

Disse prisene har blitt introdusert for å kunne estimere salgsprisen på destillatet som funksjon av sammensetningen, med 96 % etanol som referansepris. "Straffeprisen" for vann blir kun en fortynningsfaktor. "Straffeprisene" for de andre komponentene har blitt estimert ved hjelp av smakstesting som forklart i bilag 29, og har fått følgende verdier:

$P_{ac}$	=	86459	kr/kg	= 0.9 kr/mg
$P_{pr}$	=	8513	"	←
$P_{ety}$	=	17906	"	
$P_{bu}$	=	7339	"	
$P_{am}$	=	8897	"	

*-Vinner lite sannsynlig at denne er så høy.*



### 6.2.7 Tidsforbruk

Pr. 100 liter sats er følgende faste tidsforbruk fastsatt:

Innkjøp av råmaterialer:	0.5 h
Tillaging av sats :	4.0 h
Oppfølging av sats:10 min pr. dag i 14 dager =	2.33 h
Starting av destillasjon:	0.5 h
Oppfølging under destillasjon:	0.17h/driftstime
Avslutning av destillasjon:	0.5 h
Rengjøring av utstyr:	3.0 h

---

Totalt: 10.83 h + 0.17 h/driftstime

---

Setter det faste tidsforbruket lik  $t_f = 10.83$  h, som blir likt for alle simuleringstilfellene. Operatørkostnad er her 50 kr/h (se kap.6.2.7).

Det variable tidsforbruket blir da:

$$t_v = \text{total destillasjonstid} - 2 * 3 \text{ h} = \text{tot. dest.tid} - 6 \text{ h},$$

med tilhørende operatørkostnad på 25 kr/h (se kap.6.2.7)

Totalt tidsforbruk blir da:

$$t_{\text{tot}} = t_f + t_v = 10.83 \text{ h} + (\text{tot. dest. tid} - 6 \text{ h})$$

## 7. BEREGNINGSRESULTATER

### 7.1 SIMULERING AV EKSPERIMENTELT

Til simuleringen er verktøyet BASIS blitt benyttet (se omtale i kap.6.1.1). Både 1. og 2. destillasjon har blitt simulert med utgangspunkt i de eksperimentelle verdiene.

#### Parametre:

Fødesammensetningene er gitt i henholdsvis tabell 6.2 og 6.3 i kap.6.2.

Totale batch mengder:  $F_1 = 1056.30$  mol  
 $F_2 = 799.80$  mol

NRTL-parametrene: Verdier er hentet fra Ghemling et al. (1977) og er gitt i bilag. Det er bare tatt hensyn til interaksjonen mot vann og etanol, da interaksjonen mellom de andre komponentene er av mindre betydning (data mangler).

Total reflux : 10 min.

Antall teoretisk trinn : 7 (tilpasset BASIS ved hjelp av destillatstrøm og destillasjonstid)

Dampstrøm:  $V_1 = 128.2$  mol/h  
 $V_2 = 105.9$  mol/h

Destillatstrøm: Forløpene er gitt som funksjon av tiden i henholdsvis figur 5.1 og 5.3 i kap.5.2.1/2. Dermed er også refluxen gitt, siden V er konstant.

"Hold up" pr. trinn:  $h_1 = 21$  ml (fra kap.6.2.5)  
 $h_2 = 19$  ml

Total destillasjonstid:  $t_1 = 5 \times 5.63$  h (inkludert oppvarming)  
 $t_2 = 13.05$  h  

---

 $t_{tot} = 21.20$  h

Resultatene fra simuleringene (etter korrigerings) er gitt i henholdsvis tabell 7.1 og 7.2.

Tabell 7.1 : Simuleringsresultater fra 1.destillasjon

Komponent	Mengde (g)	Vekt-prosent	Mol	Mol-fraksjon
acetaldehyd	0.22	0.015	0.01	0.00013
etanol	1265.70	85.373	27.46	0.69864
1-propanol	1.27	0.086	0.02	0.00054
etylacetat	0.93	0.063	0.01	0.00027
isobutanol	1.57	0.106	0.02	0.00054
isoamyl alk.	0.93	0.063	0.01	0.00027
vann	211.93	14.295	11.77	0.29960
Totalt :	1482.55	100.000	39.30	1.00000

Tabell 7.2 : Simuleringsresultater fra 2.destillasjon

Komponent	Mengde (g)	Vekt-prosent	Mol	Mol-fraksjon
acetaldehyd	0.04	0.001	0.001	0.00001
etanol	6335.52	91.501	137.43	0.81077
1-propanol	8.56	0.124	0.14	0.00084
etylacetat	0.70	0.010	0.01	0.00005
isobutanol	5.28	0.076	0.07	0.00042
isoamyl alk.	0.70	0.010	0.01	0.00005
vann	573.22	8.279	31.85	0.18788
Totalt :	6923.98	100.000	169.511	1.00000

Sammenlign med s. 35

## 7.2 SIMULERINGSRESULTATER

Det ble sett på fire simuleringstilfeller til objekt-funksjonen. Ved 1.destillasjon ble de første ca. 100 ml utsortert og ved 2.destillasjon ca. 400 ml (Mejdell). Input-verdiene til 2.destillasjon er nå hentet fra BASIS-utskriftene (1.destillasjon).

- 1) Simulering på grunnlag eksperimentelle verdier.  
Destillasjonsforløpene er som i kap 7.1.
- 2) Simulering med hensyn på reflux:  
Høyere refluxforhold i 1. og til dels i 2.destillasjon, dvs. kortere destillasjonstid.(Forløpene er vist i bilag).
- 3) Simulering med hensyn på antall trinn:  
Som tilfelle 1), men med 14 trinn.
- 4) Simulering med hensyn på "Set Distillat Controller:  
Destillatmengden reguleres ved hjelp av temperaturen (som beskrevet i kap. 6.1.1) med følgende verdier:

$$\begin{aligned}D_{\max} &= V/2 \text{ (mol/h)} \\D_{\min} &\geq 0 \quad "" \\T_{\text{set},1\text{fr}} &= 79^{\circ}\text{C} \\T_{\text{set},2\text{fr}} &= 83^{\circ}\text{C} \\K &= 4\end{aligned}$$

### Konstante parametre

Følgende konstante parametre er gitt i kap.7.1:  
Fødesammensetning for 1.destillasjon  
Total batch mengde for fødeblandingen  
Dampstrømmer  
Totale "hold up"  
Total reflux

### Variable parametre

Disse verdiene er gitt i tabell 7.3.

Tabell 7.3: Parameterliste for simuleringstilfellene

Parameter	Simuleringstilfelle			
	<del>EKSD</del> 1	2	3	4
Ant.trinn	7	7	14	7
Batch mengde 2.dest(kg/mol)	18.51 813.16	18.73 854.83	18.46 810.50	18.47 814.17
Dest.tid 1.dest (h)	5 * 5.63	5 * 3.30	5 * 5.63	5 * 5.05
Dest.tid 2.dest. (h)	13.05	11.05	13.05	12.56
Tot. dest.tid (h)	41.20	27.55	41.20	37.81

### BASIS-resultater

Batch mengder og destillat mengder fra 1. og 2.destillasjon for de 4 tilfellene er gitt i tabell B.6-B.9 i bilag 31-32 . Total mengde destillat (det endelige produkt), pluss vektprosent av alle komponentene er beregnet fra disse tabulerte verdiene, og resultatene er gitt i tabell 7.4.

Tabell 7.4: Total mengde destillat og vekt % av alle komponentene for de 4 simuleringstilfellene

	Simuleringstilfelle			
	1	2	3	4
Mengde (kg) destillat	6.744	6.222	6.743	6.574
Vekt % etanol	88.903	82.569	88.934	90.736
Vekt % vann	10.747	17.052	10.716	8.904
Vekt % acetaldehyd	0.002	0.001	0.002	0.002
Vekt % 1-propanol	0.094	0.102	0.094	0.097
Vekt % et-acetat	0.069	0.075	0.069	0.071
Vekt % isobutanol	0.116	0.126	0.116	0.119
Vekt % isoamyl	0.069	0.075	0.069	0.071

### 7.3 OPTIMALISERINGSRESULTATER

Til den økonomiske optimalseringen ble objektfunksjonen i kap.3.7 benyttet. Det ble sett på de 4 simuleringstilfellene som beskrevet ovenfor, der simuleringresultatene også er gitt. Optimaliseringsresultatene følger i tabell 7.5. Beregningene er vist i bilag 33.

Tabell 7.5: Optimalisernigresultater for de fire simuleringstilfellene (pr. 100 liter sats)

	Simuleringstilfelle			
	1	2	3	4
$P_D(ss)$ (kr/kg)	195	171	195	199
$t_v$ (h)	35.2	21.55	35.2	31.83
P (kr)	- 1196	- 881	- 1196	- 910

Tilsvare  
Eksp.

Ranke  
dest.

Flete  
tinn

Temp.  
reg.

### Eksperimentelt

Ved å anvende de eksperimentelle resultatene fra destillasjonen og GC-analysene, blir resultatene fra objektfunksjonen som gitt nedenfor i tabell 7.6.

Tabell 7.6: Eksperimentelle verdier til objektfunksjonen (pr. 100 liter sats)

	Eksperimen- telt
D (kg)	6.981
$P_D(ss)$ (kr/kg)	220
$t_v$ (h)	31.55
P (kr)	- 830

Utbytte } 1536 kg  
Salgspris }  
Antall timer }

## 8. DISKUSJON

### 8.1 Eksperimentelle resultater

Bakgrunnen for de eksperimentelle resultatene og beregningene fra destillasjonen og GC-analysene var å innhente data til simuleringene.

Alle beregninger fra destillasjonen bygger på tetthetsmålinger (som igjen er en funksjon av vekt % etanol, se tabell B.1 i bilag 1) av destillatet. Disse målingene tar kun hensyn til etanol og vann, og ikke de andre komponentene (systematisk feil). Men i følge tabell B.2 i bilag 2 avviker ikke tettheten for de andre fementeringsproduktene (utenom etylacetat) mye fra etanol. Så antagelsen om at vekt % etanol tilsvarer vekt % alkoholer + acetaldehyd + etylacetat burde holde bra. Reproduserbarheten på tetthetsmålingene er dessuten akseptabel (se bilag 35).

Minimum antall teoretiske trinn ble estimert ved grafisk trinnberegning. Usikkerheten er her anslått til  $\pm 1$  trinn.

✓ De estimerte verdiene av kolonne "hold up" tilsvarer 5-6 % av det totale kolonnevolum. I følge Rose (1985) er en generell regel at "hold up" i kolonner tilsvarer 5-10 % av kolonnevolumet for pakkede kolonner. Da de eksperimentelle resultatene ligger innenfor disse grensene, skulle estimatene være tilfredstillende.

Da det var vanskelig å finne sammensetninger på typiske gjæringsprodukter i litteraturen, ble destillatene analysert på gaskromatografi (GC), for beregning av destillat-sammensetningen. Den største ulempen med GC-analysene var at det var tidkrevende, (pluss at det var noen tekniske problemer underveis). Dette gjaldt ved kalibreing, utarbeidelsen av temperaturprogrammet (for å oppnå bra separasjon og reproduserbare retensjonstider) og ved bestemmelsen av responsfaktorene. Tabell B.4 i bilag 5 sammenlikner eksperimentelle og teoretiske responsfaktorer, og disse ligger i noenlunde samme størrelsesorden. K-verdiene kan derfor sies å være akseptable.

Nøyaktigheten av GC-analysene er avhengig av nøyaktigheten av prøve og standard konsentrasjoner, og av reproduserbar teknikk, kromatogram og databehandlingssystem. Bilag 36 viser at reproduserbarheten på GC-analysene er brukbar.



## 8.2 Simulering med BASIS

De eksperimentelle resultatene og beregningene (føde-blandinger, batch mengder, antall teoretiske trinn, "hold up", total refluks, dampstrøm, destillasjonsforløp og destillasjonstid) ble tilpasset simuleringverktøyet BASIS.

Det ble tatt utgangspunkt i å oppnå samme sammensetning i akkumulator (BASIS) ved destillasjossalutt, som i blandeprøvene. Overensstemmelsen med etanol og vann er tilfredstillende. Men sammensetningen av de andre fermenteringsproduktene er ikke sammenliknbar, da BASIS (versjon 1.10) danner mer av disse produktene underveis (feil i den numeriske beregningen = global feil). Dette skyldes trolig at integrasjonstoleransen og integrasjonsstegene er for store, og at desimal-nøyaktigheten er for dårlig. Selv om de små konsentrasjons-verdiene ble oppskalert med en faktor på ti, ble det fortsatt feil i beregningene. Den nye versjonen (1.31) av BASIS skal være bedre på disse områdene.

Det kan derfor være vanskelig å vurdere disse resultatene, da det er mengden av disse små komponentene som har størst innflytelse på kvaliteten av destillatet, og dermed også salgsprisen.

Konsentrasjonen av de små komponentene i akkumulator ved destillasjonslutt ble derfor korrigert til start-konsentrasjonene. Ved å sammenlikne molfraksjoner eksperimentelt og fra BASIS (se tabell 6.1 i kap.6.2.1 og tabell 7.1 og 7.2 i kap.7.1), ser en at molfraksjonene ligger i samme størrelsesorden. I prøven fra 1.destillasjon ligger konsentrasjonene noe høyere for de eksperimentelle verdiene. Det kommer av at denne prøven er en oppsamlingsprøve fra alle batchene fra 1.destillasjon med alle fraksjonene tilstede. I 2.destillasjon er de eksperimentelle verdiene bedre enn de fra BASIS. Men ved sammenlikning av verdiene fra simuleringstilfelle 1) (se tabell 7.4 i kap.7.2), der simuleringresultatene fra 1.destillasjon er grunnlaget for input-verdiene til 2.destillasjon, ser en at avviket på sammensetningen er større. Dette gjelder også destillatmengden (utbytte), som er mindre ved simuleringen. Dette kan skyldes at det er vanskelig å få med alt over topp under destillasjonen, uten å få med for mye vann. I disse tilfellene er de eksperimentelle resultatene mer til å stole på.

Ved simuleringen blir noe isobutanol liggende igjen i kokeren, da denne komponenten "liker" seg sammen med vann i motsetning til de andre komponentene. I følge BASIS er etylacetat (kokepunkt 77.1°C) vanskelig å separere av.

Ved tilpasning av sammensetningen, ble destillasjonstiden litt lengre enn eksperimentelt og antall teoretiske trinn ble 7. Eksperimentelt ble minimum antall teoretiske trinn estimert til 5.

Hvis BASIS beregnet riktig, kunne en ha utført mange interessante simuleringer med variasjon i følgende parametre: fødesammensetning, refluks, oppkok, destillasjonstid, antall teoretiske trinn og "hold up".

### 8.3 Objektfunksjonen

De parametrene som er mest usikre i objektfunksjonen er "straffeprisene" for de andre fermenteringsproduktene. Disse prisene burde ha blitt sammenliknet med verdier i litteraturen (for eksempel data over smaksstoffer). "Straffeprisene" er avgjørende for salgsprisen på destillatet, og dermed også inntekten.

Av de andre kostnadene er det operatørkostnadene som er av størst betydning. Men det vil være vanskelig å få en student til å jobbe for mindre enn 50 kr/h (skattefritt).

Energikostnadene og avskrivningen har mindre innflytelse. Risikotilegget kan muligens neglisjeres.

Når det gjelder tidsforbruket kan det faste tidsforbruket ( $t_f$ ) effektiviseres noe.

### 8.4 Optimaliseringsresultater

Hvis en antar at BASIS beregner korrekt (etter korrigerings), vil det være mest optimalt å destillere med liten refluks i 1. destillasjon og noe høyere i 2. destillasjon. Dette stemmer bra med etablerte tommelfingerregler. Selv om utbyttet blir mindre ved denne måten, vil en spare tid. Tidsforbruket blir nemlig den dominerende parameteren i objektfunksjonen. Når destillasjonen skal avsluttes blir et optimalt spørsmål, da det er om å gjøre å få med mest mulig etanol og minst mulig vann. I alle tilfeller vil det lønne seg å operere med lav destillasjons-hastighet i begynnelsen og på slutten av destillasjonen, for å minske mengden av biprodukter.

Videre er det minimal forskjell på resultatene ved destillasjon med 7 og 14 trinn. Men i følge teorien skal 14 trinn gi bedre separasjon enn 7 trinn.

Bruk av "Set Distillate Controller" er mer optimalt enn manuell destillasjon, da en ikke trenger operatør til oppfølging under destillasjon. En slik regulator er ikke installert på det eksperimentelle apparatet, så dette må eventuelt ombygges. Det vil bli et økonomisk spørsmål om en slik ombygging vil lønne seg.

Igjen vil det bli mere korrekt å benytte de eksperimentelle verdiene til objektfunksjonen. Destillasjonsmengden og salgsprisen blir da høyere (se tabell 7.6 i kap.7.3).

I følge Sundal (1988) er det mest optimalt å destillere 1.fraksjon manuelt, med total refluksstrategi og dumping av reflukstanken, og deretter vanlig destillasjon. Dette blir en alternativ måte til å få bort lette komponenter.

Macchietto et al.(1989) hevder at det er mest optimalt å resirkulere de intermediære produktene ("off-cuts"), og blande de med ny føde til neste batch. Dette vil lette separasjonen og kreve mindre destillasjonstid, da en kan kutte ut 2.destillasjon.

Som en ser fra tabell 7.5 i kap.7.3 blir profitten negativ. Det vil altså ikke lønne seg å drive etanolproduksjon for salg med det eksperimentelle apparatet som er benyttet i denne oppgaven, på grunn av operatørkostnadene. Men til hobbybruk vil det lønne seg.

Selv om risikotilegget neglisjeres blir profitten fortsatt negativ. Effektivisering av det fastsatte tidsforbruket vil redusere kostnadene, men det blir ikke nok til at produksjonen kan gå med positiv profitt.

Hvis en derimot hadde tatt utgangspunkt i Vinmonopolets priser (ca. 400 kr/l = 500 kr/kg for 96 % etanol), ville produksjonen gitt positiv profitt. ||

Ved anskaffelse av apparat med større kapasitet eller ved operering med for eksempel to apparater samtidig, vil en få høyere utbytte over like lang tid, slik at produksjonen vil lønne seg.

Innkjøp av råmaterialer i større kvanta vil bli mindre kostbart, og vil gi større profitt.

### **8.5 Forslag til videre arbeid**

Anskaffe en ny og bedre versjon av BASIS (1.31) eller et annet simuleringsprogram som for eksempel Batch Frac. i ASPEN.

Utføre simuleringer med utgangspunkt i de eksperimentelle resultatene i denne oppgaven, men med variasjon i følgende optimaliseringsparametre: refluksforhold, total destillasjonstid, oppkok, antall teoretiske trinn og "hold up".

Forbedre parametrene i objektfunksjonen.

Utføre nye og flere optimaliseringer.

## 9. KONKLUSJON

- \* Versjon 1.10 av BASIS er ikke egnet til simulering av etanol-vann blandinger.
- \* Tidsforbruket er den dominerende parameteren i objektfunksjonen.
- \* Det vil være mest optimalt å destillere med forholdsvis lavt refluxforhold i 1.destillasjon, og litt høyere i 2.destillasjon. Det lønner seg også å operere med lav destillasjonshastighet i begynnelsen og slutten av destillasjonen, for å minske mengden av biprodukter.
- \* Etanolproduksjonen vil ikke lønne seg med det apparaturen og de kostnadene som er benyttet i denne oppgaven.
- \* Ved å ta utgangspunkt i polpriser eller bruke apparatur med større kapasitet, vil anlegget lønne seg.

Trondheim, 20.12.89

*Siri Bakke*

Siri Bakke

## 10. LITTERATURHENVISNINGER

- Application Note, Chrompack International, Nederland 1988.
- Barrow, G.M.: "Physical Chemistry", 4.ed., Mc Graw-Hill Book Company, Singapore 1979.
- BASIS, Input manual, Engineering Micro Simulations, Inc. 1988.
- Block, B.: "Batch distillation of Binary Mixtures Provides Versatile Process Operations", Chem.Eng., 68 (1961) 87-98.
- Bogart, M.J.P.: "The Design of Equipment for Fractional Batch Distillation", Trans.Am.Inst.Chem.Eng., 33 (1937) 139-152.
- Bryson, H.: "Applied Optimal Control", Ginn, London 1969.
- Converse, A.O. & Gross, G.D.: "Optimal Distillate-Rate Policy in Batch Distillation", I & EC Fundamentals, 2 (1963) 217.
- Coward, I.: "The Time-Optimal Problem In Binary Distillation, Chem.Eng.Sci., 22 (1967) 503-516.
- Dean, J.A.: "Lange's Handbook of Chemistry", 13.ed., Mc Graw Hill Book Company, New York 1985.
- Dietz, A.: "Response Factors for Gas Chromatographic Analyses", J. of G.C., 5 (1967) 68-70.
- Gmehling J. Onken, U. & Artl, W.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", Chemistry Data Series, Vol. 1, Part 1 and 2a, Frankfurt 1977.
- Gorak, a. und Nowicki, L.: "Methode zur Simulation der Periodischen Rektifikation mit vollständigen Rücklauf", Chem.-Ing.-Tech., 60 (1988) 555-557.
- Heftman, E.: "Chromatography", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1983.
- Kaudy, L. et al.: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol 9A, 5.ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1987.
- Kerhof, L.H.J. and Vissers, H.J.M.: "On The Profit Of Optimal Control In Batch Distillation", Chem.Eng.Sci., 33 (1977) 961-970.
- Lydersen, A.: "Mass Transfer In Engineering Practice", John Wiley & sons Ltd, New York 1983.
- Macchietto, S. et. al.: "Optimal Control and On-Line Operation of Batch Distillation", Annual AIChE Meeting, San Fransisco nov. 1989.

- Maiorell, B.L.: "Comprehensive Biotechnology", Vol.3, Pergamon Press Inc. Maxwell House, New York 1985.
- Munkebo, J.: "Hjemmebrænding og snapseurter", Chr. Erichsens Forlag, 5.utgave, København 1974.
- Nesse, N.: "Prosjektering av prosessanlegg", Institutt for Kjemiteknikk, NTH 1989.
- Oen, H.: "Vet du egentlig hva du drikker ?", Kjemi 7A/8/82, s.6-7.
- Pava, D.L. et al.: "Introduction To Organic Laboratory Techniques", 2.ed., CBS College Publishing, Washington 1982.
- Perry, R.H. and Green, D.: "Perry's Chemical Engineers Handbook", 6.ed., McGraw Hill Book Company, New York 1984.
- Rehm, H.J. and Reed, G.: "Biotechnology", Vol 3, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1983.
- Rose, A.H. and Harrison, J.S.: "The Yeasts", Vol.3, Academic Press, London 1970.
- Rose, L.M.: "Distillation Design In Practice", Elsevier Science Publisher B.V., New York 1985.
- Smoker, E.H. and Rose, A.: "Graphic Determination Of Batch Distillation Curves For Binary Mixtures", Trans.Am.Inst.Chem.Eng., 36 (1940) 285-293.
- Sunjalainen, H. and Nykänen, L.: "The Formation of Aroma Compounds by Yeast in Sugar Fermentation", Suomen Kemistilehti, vol. 37B (1964) 230-232.
- Sundal, K.E.: "Anlegg for batch destillasjon", Hovedoppgave ved Institutt for Kjemiteknikk, NTH 1988.

## **11. BILAGSOVERSIKT**

### **Fysikalske data**

### **Bilagsnr.**

Tabell B.1: Tetthet og vekt % etanol for etanol-vann blandinger.....	1
Tabell B.2: Kokepunkt, molvekt og tetthet for fermenteringsproduktene pluss vann.....	2
Tabell B.3: NRTL-parametre.....	3

### **BEREGNINGER OG DATA FOR KAP.5**

Beregning av GC-analyser.....	4
Tabell B.4: Eksperimentelle og teoretiske responsfaktorer.....	5
Kromatogram for blandeprove fra 1.destillasjon.....	6
GC-utskrift for blandeprove fra 1.destillasjon.....	7
Kromatogram for blandeprove fra 2.destillasjon.....	8
GC-utskrift for blandeprove fra 2.destillasjon.....	9
LOTUS-utskrifter fra UKA.....	10-12
Estimering av minimum antall teoretiske trinn.....	13
Figur B.1: Grafisk trinnbestemmelse.....	14
Estimering av kolonne "hold up".....	15

### **BEREGNINGER OG DATA FOR KAP.6**

BASIS-utskrift: Eksempel på feil i den numeriske beregningen.....	16
LOTUS-utskrifter for blandeprover fra 1. og 2.destillasjon.....	17-18
LOTUS-utskrifter for prøve 2,6 og 10 fra 1.destillasjon.....	19-21
BASIS-utskrifter: fødeblandinger for 1. og 2.destillasjon.....	22
Beregning av fødeblandinger til 1. og 2.destillasjon.....	23-24
Beregning av oppkok (Q).....	25
Beregning av dampstrøm (V).....	26
Beregning av kolonne "hold up".....	27
Estimering av "straffepriser" til objektfunksjonen.....	29

### **BEREGNINGER OG DATA FOR KAP.7**

Tabell B6-B9: Batch mengder og destillatmengder for hver av komponentene for de 4 simuleringstilfellene.....	30-31
Figur B.10 og B.11: Destillasjonsfølge for 1. og 2.destillasjon for simuleringstilfelle 2.....	32
Optimaliseringsberegninger.....	33-34
Test av reproducerbarhet for tetthetsmålinger.....	35
Test av reproducerbarhet for GC-analysene.....	36

Tabell B.1: Tetthet og vekt % etanol for etanol-vann blandinger

% alcohol by weight	Tenths of %									% alcohol by weight	Tenths of %										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8		9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0.99823	804	785	766	748	729	710	692	673	655	50	0.91384	361	339	317	295	272	250	228	206	183
1		636	618	599	581	562	544	525	507	489	51		160	138	116	093	071	049	026	004	*981
2		453	435	417	399	381	363	345	327	310	52		.90936	914	891	869	846	824	801	779	756
3		275	257	240	222	205	188	171	154	137	53			711	689	666	644	621	598	575	553
4		103	087	070	053	037	020	003	*987	*971	54			485	463	440	417	395	372	349	327
5	.98938	922	906	890	874	859	843	827	811	796	55			258	236	213	190	167	145	122	099
6		780	765	749	734	718	703	688	673	658	56			031	008	*985	*962	*939	*917	*894	*871
7		627	612	597	582	567	553	538	523	508	57		.89803	780	757	734	711	688	665	643	620
8		478	463	449	434	419	404	389	374	360	58			574	551	528	505	482	459	436	413
9		331	316	301	287	273	258	244	229	215	59			344	321	298	275	252	229	206	183
10		187	172	158	144	130	117	103	089	075	60			113	090	067	044	021	*998	*975	*951
11		047	033	019	006	*992	*978	*964	*951	*937	61		.88882	859	836	812	789	766	743	720	696
12	.97910	896	883	869	855	842	828	815	801	788	62			650	626	603	580	557	533	510	487
13		745	761	748	735	722	709	696	683	670	63			417	393	370	347	323	300	277	253
14		673	630	617	604	591	578	565	552	539	64			183	160	136	113	089	066	042	019
15		514	501	488	475	462	450	438	425	412	65		.87948	925	901	878	854	831	807	784	760
16		387	374	361	349	336	323	310	297	284	66			713	689	666	642	619	595	572	548
17		259	246	233	220	207	194	181	168	155	67			477	454	430	406	383	359	336	312
18		129	116	103	089	076	063	050	037	024	68			241	218	194	170	147	123	099	075
19	.96997	984	971	957	944	931	917	904	891	877	69			004	*981	*957	*933	*909	*885	*862	*838
20		864	850	837	823	810	796	783	769	756	70		.86766	742	718	694	671	647	623	599	575
21		729	716	702	688	675	661	647	634	620	71			527	503	479	455	431	407	383	359
22		592	578	564	551	537	523	509	495	481	72			287	263	239	215	191	167	143	119
23		453	439	425	411	396	382	368	354	340	73			047	022	*998	*974	*950	*926	*902	*878
24		312	297	283	269	254	240	225	211	196	74		.85806	781	757	733	709	685	661	637	613
25		168	153	139	124	109	094	080	065	050	75			564	540	515	491	467	443	419	394
26		020	005	*990	*975	*959	*944	*929	*914	*898	76			322	297	273	249	225	200	176	152
27	.95867	851	836	820	805	789	773	757	742	726	77			079	055	031	006	*982	*958	*933	*909
28		710	694	678	662	646	630	613	597	581	78		.84835	811	787	762	738	713	689	664	640
29		548	532	516	499	483	466	450	433	416	79			590	566	541	517	492	467	443	418
30		382	365	349	332	315	298	281	264	247	80			344	319	294	270	245	220	196	171
31		212	195	178	161	143	126	108	091	074	81			096	072	047	022	*997	*972	*947	*923
32		038	020	003	*985	*967	*950	*932	*914	*896	82		.83848	823	798	773	748	723	698	674	649
33	.94860	842	824	806	788	770	752	734	715	697	83			599	574	549	523	498	473	448	423
34		679	660	642	624	605	587	568	550	531	84			348	323	297	272	247	222	196	171
35		494	475	456	438	419	400	382	363	344	85			095	070	044	019	*994	*968	*943	*917
36		306	287	268	249	230	211	192	172	153	86		.82840	815	789	763	738	712	686	660	635
37		114	095	075	056	036	017	*997	*978	*958	87			583	557	531	505	479	453	427	401
38	.93919	899	879	859	840	820	800	780	760	740	88			323	297	271	245	219	193	167	140
39		720	700	680	660	640	620	599	579	559	89			062	035	009	*983	*956	*930	*903	*877
40		518	498	478	458	437	417	396	376	356	90		.81797	770	744	717	690	664	637	610	583
41		314	294	273	253	232	212	191	170	149	91			529	502	475	448	421	394	366	339
42		107	086	065	044	023	002	*981	*960	*939	92			257	230	203	175	148	120	093	066
43	.92897	876	855	834	812	791	770	749	728	707	93			80983	955	928	900	872	844	817	789
44		685	664	642	621	600	579	557	536	515	94			705	677	649	621	593	565	537	509
45		472	450	429	408	386	365	343	322	300	95			424	395	367	338	310	281	253	224
46		257	236	214	193	171	150	128	106	085	96			138	109	080	051	022	*993	*963	*934
47		041	019	*997	*976	*954	*932	*910	*889	*867	97		.79846	816	787	757	727	698	668	638	608
48	.91823	801	780	758	736	714	692	670	648	626	98			547	517	487	456	426	396	365	335
49		604	582	560	538	516	494	472	450	428	99			243	213	182	151	120	089	059	028
100													.78934								

\* Indicates change in the first two decimal places.



## FYSIKALSKE DATA

Tabell B.2: Koepunkt, molvekt og tetthet for de ulike komponentene. Dataene er hentet fra Dean (1985)

Komponent	Koepunkt (°C)	Molvekt (mol/g)	Tetthet (g/ml)
metanol	64.7	32.0	0.7914
acetaldehyd	20.2	44.1	0.7834
etanol	78.3	46.1	0.7894
1-propanol	97.2	60.1	0.8037
etylacetat	77.1	88.4	0.9006
2-butanol	99.5	74.1	0.8080
isobutanol	107.9	74.1	0.8016
1-butanol	117.7	74.1	0.8098
2-pentanol	118.9	88.2	0.8103
isoamyl alk.	132.0	88.2	0.8129
vann	100.0	18.0	1.0000

Tabell B.3:  $G_{12}$ ,  $G_{21}$ ,  $\alpha_{12}$  : NRTL binære interaksjonsparametre (cal/mol), med gasskonstant  $R = 1.9871$  cal/mol-K

Component #1 ==> Water				
Component #2		G12	G21	$\alpha_{12}$
1	Ethanol	1341.319	-122.088	0.301
2	Acetaldehyde	768.555	-172.118	0.301
3	n-Propyl alcohol	1317.476	-46.841	0.287
4	Ethyl acetate	1828.455	479.724	0.497
5	Isobutyl alcohol	685.225	982.476	0.290
6	Isoamyl alcohol	2538.917	449.034	0.435

Component #1 ==> Ethanol				
Component #2		G12	G21	$\alpha_{12}$
1	Acetaldehyde	4428.589	-659.287	0.212
2	n-Propyl alcohol	377.684	-309.006	0.305
3	Ethyl acetate	387.735	-1100.399	0.304
4	Isobutyl alcohol	-2.559	56.239	0.301
5	Isoamyl alcohol	383.544	223.215	0.299

## BEREGNINGER OG DATA FOR KAP.5

## Beregning av GC-analyser

For identifikasjon av komponentene i destillatet ble det injisert standarder (rene kjemikalier, 1 % standard i sprit fra 2.destillasjon, på vektbasis) for å finne de ulike retensjonstidene til standardene(komponentene). Disse retensjonstidene ble sammenliknet med retensjonstidene fra blandeprøvene, for å kunne identifisere komponentene. Deretter ble det kjørt koinjeksjoner ( prøve + standard) for å kontrollere retensjonstidene. Kromatogrammer og GC-utskrifter for blandeprøvene er gitt i bilag 6-9.

Kvantitative bestemmelser ble utført ved hjelp av responsfaktorer og arealbetraktninger (som beskrevet i kap.3.4.5). Responsfaktorene ble målt eksperimentelt mot en intern standard, pentan, for de ulike komponentene. En kjent mengde standard ( $g_i$ ) og pentan ( $g_p$ ) ble blandet (ca. 1 % pentan-løsning) og injisert. Responsfaktorene,  $K_i$ , er konstante for hver komponent  $i$ , og ble beregnet ved hjelp av følgende formel:

$$\frac{g_i}{g_p} = K_i * \frac{A_i}{A_p} \quad (\text{B.1})$$

der  $A_i$  og  $A_p$  er arealene for henholdsvis standard og pentan, hentet fra GC-utskriftene. Teoretiske responsfaktorer (detektor korreksjonsfaktorer) hentet fra Dietz (1967) er gitt sammen med de eksperimentelle verdiene i tabell B.4.

Ved bestemmelse av mengde  $g_i$  i destillatprøvene ble prøvene injisert med en kjent mengde pentan (ca. 1 % løsning på vektbasis), og beregnet ved hjelp av likning (B.1):

$$g_i = K_i * \frac{A_i}{A_p} * g_p$$

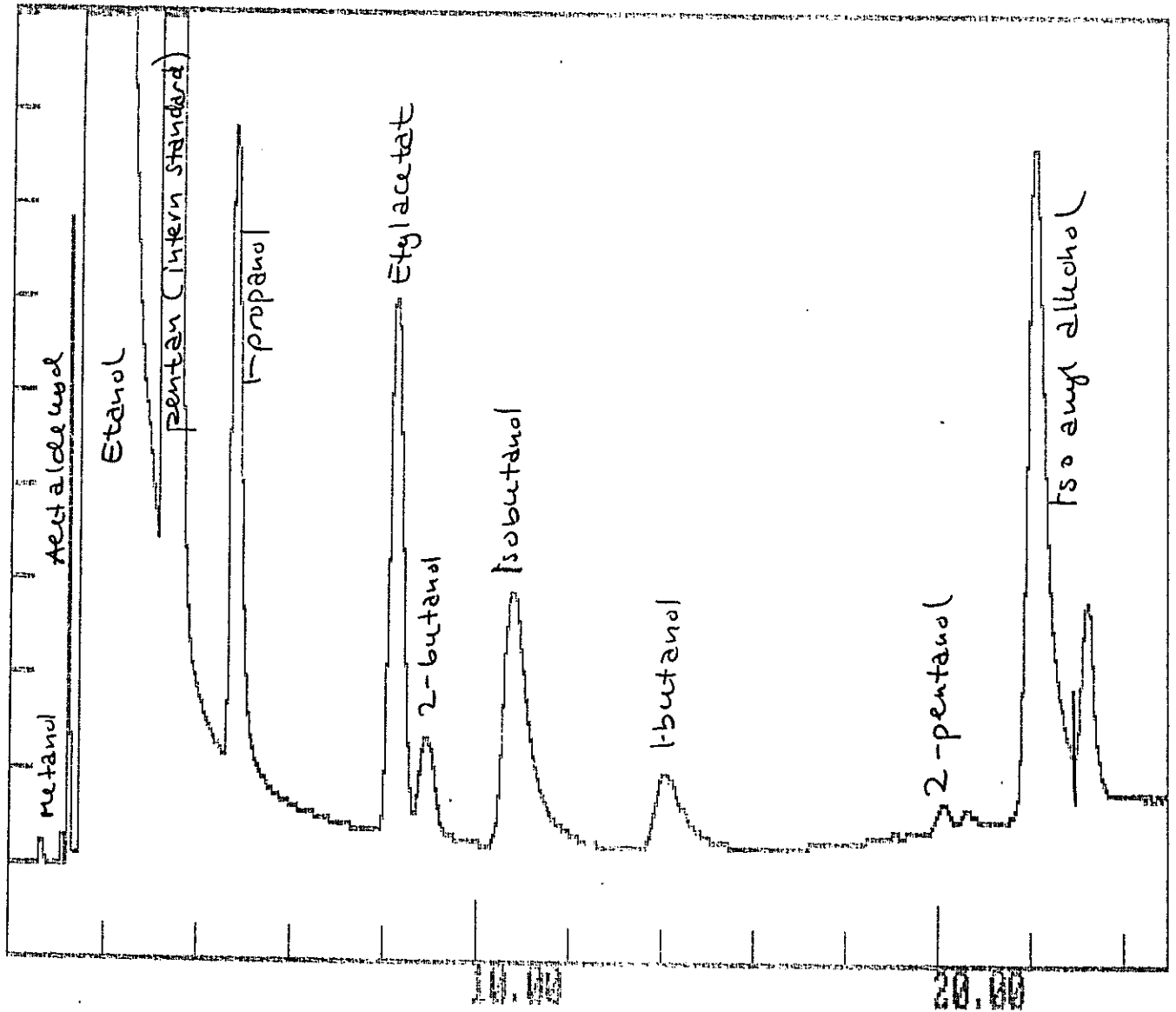
Vektprosenten ble beregnet fra likning (3.15):

$$\text{Vekt \% } i = \frac{\sum(A_i * K_i)}{\sum(A * K)} * 100 \% \quad (\text{3.15})$$

Bilag 5

Tabell B.4 : Eksperimentelle responsfaktorene sammenliknet med teoretiske verdier hentet fra Dietz (1967). De teoretiske verdiene er gitt som  $k_i = 1/K_i$ , der  $K_i$  er de eksperimentelle verdiene.

Komponent	Eksp. respons-faktor	Invers av eksp. resp.-fakt.	Teoretisk respons-faktor
metanol	3.18	0.29	---
acetaldehyd	3.47	0.31	0.23
etanol	2.29	0.44	0.46
1-propanol	1.68	0.59	0.60
etylactat	2.41	0.42	0.38
2-butanol	1.47	0.68	0.63
isobutanol	1.37	0.73	0.68
1-butanol	1.43	0.70	0.66
2-pentanol	1.39	0.72	0.71
isoamyl alk.	1.29	0.77	0.71



Kromatogram for blandeprøve fra 1. destillasjon, der x-aksen er gitt i tid (min) og y-aksen i arealprosent.

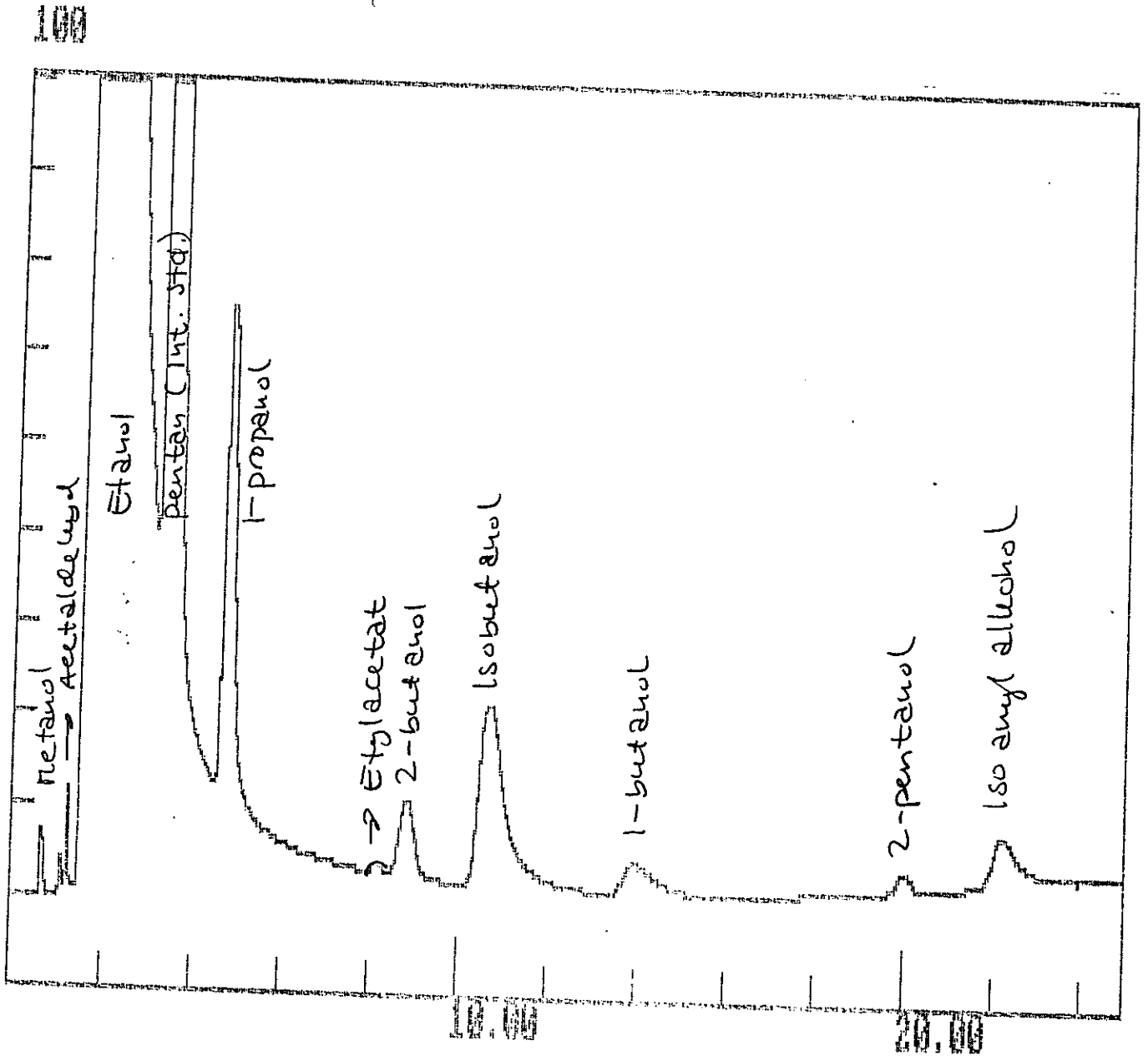
Bilag 7

GC-UTSKRIFT

NR	RT	AREAL	RT	IDENTIFISERING	AREAL
1	1.0	1.0	1.0	(gass)	5217.
2	1.0	1.0	1.0	Etanol	4797.
3	1.0	1.0	1.0	Acetaldehyd	72324.
4	1.0	1.0	1.0		3715.
5	1.0	1.0	1.0	Etanol	731249100.
6	1.0	1.0	1.0	Pentan	22131970.
7	1.0	1.0	1.0	1-propanol	1250211.
8	1.0	1.0	1.0	Etylacetat	475879.
9	1.0	1.0	1.0	2-butanol	219071.
10	1.0	1.0	1.0	Isobutanol	640027.
11	1.0	1.0	1.0	t-butanol	211054.
12	1.0	1.0	1.0		1523.
13	1.0	1.0	1.0	2-pentanol	25582.
14	1.0	1.0	1.0		1750.
15	1.0	1.0	1.0	isoamylalkohol	1226470.
16	1.0	1.0	1.0		241203.
17	1.0	1.0	1.0		1155.
18	1.0	1.0	1.0		5271.
19	1.0	1.0	1.0		1336.
20	1.0	1.0	1.0		1997.
21	1.0	1.0	1.0		1777.
22	1.0	1.0	1.0		1505.
23	1.0	1.0	1.0		3454.
24	1.0	1.0	1.0		1680.
				<b>100.0000</b>	<b>758042500.</b>

↓ STØY

GC-utskrift med retensjonstider og areal for de ulike komponentene i blandeprøven fra 1.destillasjon.



Kromatogram for blandeprøve fra 2. destillasjon, der x-aksen er gitt i tid (min) og y-aksen i arealprosent.

Bilag 9

PK#		NAME	AREAL	RET	AREAL
1	vy		0.0020	0.0099 gass	15038.
2	vy		0.0000	1.044 Metanol	5658.
3	vy		0.0021	0.104 Acetaldehyd	15276.
4	vy		0.0026	<del>1.004</del>	4551.
5	vy	ts	0.0028	1.763 Etanol	71805600.
6	vy	ts	0.0007	1.047 Pentan	18495460.
7	vy	ts	0.0099	1.676 1-propanol	1247380.
8	vy		0.0024	1.172 Etylacetat	54765.
9	vy	ts	0.0025	1.765 2-butanol	218029.
10	vy	ts	0.0086	1.015 Isobutanol	581305.
11	vy	ts	0.0133	1.052 1-butanol	109556.
12	vy		0.0032	1.003 2-pentanol	23655.
13	vy	ts	0.0031	1.037 Isoamyl alkohol	152304.
14	vy		0.0039	1.000	3295.
15	vy	ts	0.0019	1.023	7388.
16	vy	ts	0.0014	1.047	10101.
17	vy	ts	0.0029	1.012	30559.
18	vy	ts	0.0345	1.048	255484.
19	vy	ts	0.0036	1.151	70796.
20	vy		0.0044	1.025	33844.
21	vy	ts	0.0042	1.022	36162.
22	vy		0.0035	1.039	24543.
23	vy	ts	0.0033	1.074	46807.
24	vy		0.0032	1.056	28855.
25	vy		0.0027	1.093	20257.
26	vy		0.0024	1.060	18019.
27	vy		0.0017	1.035	12784.
28	vy		0.0015	1.057	11302.
29	vy		0.0014	1.020	9519.
30	vy		0.0007	1.171	5139.
31	vy		0.0002	1.462	1199.
			100.0000		739596500.

↓ STØY

GC-utskrift med retensjonstider og areal for de ulike komponentene i blandeprøve fra 2.destillasjon.



## Prøveresultater fra GC-analyser under UKA

Resultatene er beregnet ved hjelp av LOTUS.

Vekt Pentan:	0.178			
	Areal	K-Faktor	Masse	Vektprosent
Pentan	15299690.0			
Metanol	22277.0	3.18	0.000824	0.00862
Acetaldehyd	12490.0	3.47	0.000504	0.00528
Etanol	343867300.0	2.29	9.161440	95.87190
1-Propanol	100347.0	1.68	0.001961	0.02052
Etylacetat	164385.0	2.41	0.004609	0.04823
2-Butanol	46332.0	1.47		
Isobutanol	158276.0	1.37		
1-Butanol	34472.0	1.43	0.003889	0.04069
2-Pentanol	2641.0	1.39		
Isoamylalkohol	27369.0	1.29	0.000453	0.00475
Vann				4.00000
				100.00
	Masse Alkoholer		9.173681	
	Masse Vann		0.382237	
			9.555917	

Prøve 1: Etanol-vann blanding som er destillert 4 ganger

Vekt Pentan:	0.106			
	Areal	K-Faktor	Masse	Vektprosent
Pentan	3756844.0			
Metanol	18532.0	3.18	0.001663	0.00846
Acetaldehyd	6624.0	3.47	0.000649	0.00330
Etanol	121298700.0	2.29	7.837442	39.85876
1-Propanol	302628.0	1.68	0.014345	0.07295
Etylacetat	10389.0	2.41	0.000706	0.00359
2-Butanol	32209.0	1.47		
Isobutanol	111448.0	1.37		
1-Butanol	29582.0	1.43	0.006837	0.03477
2-Pentanol	5353.0	1.39		
Isoamylalkohol	92387.0	1.29	0.003573	0.01817
Vann				60.00000
				100.00
	Masse Alkoholer		7.865215	
	Masse Vann		11.797822	
			19.663037	

Prøve 2: "Moholt spesial", fortynnet til 40 % etanol

## Bilag 11

Vekt Pentan:	0.066				
	Areal	K-Faktor	Masse		Vektprosent
Pentan	18926540.0				
Metanol	2615.0	3.18	0.000029		0.00045
Acetaldehyd	113320.0	3.47	0.001371		0.02105
Etanol	681108200.0	2.29	5.439066		83.49666
1-Propanol	2903725.0	1.68	0.017011		0.26115
Etylacetat	373330.0	2.41	0.003137		0.04816
2-Butanol	168053.0	1.47			
Isobutanol	2016302.0	1.37			
1-Butanol	224266.0	1.43	0.011613		0.17827
2-Pentanol	36013.0	1.39			
Isoamylalkohol	1326239.0	1.29	0.006141		0.09427
Vann					15.90000
					100.00
	Masse Alkoholer		5.478368		
	Masse Vann		1.035744		
			6.514111		

### Prøve 3: Utgangspunktet for estimeringen av "straffepriser" (Førstein Wachs "Frøndersprøt")

Vekt Pentan:	0.127				
	Areal	K-Faktor	Masse		Vektprosent
Pentan	328156.0				
Metanol	28978.0	3.18	0.035663		0.01006
Acetaldehyd	158262.0	3.47	0.212535		0.05994
Etanol	343695800.0	2.29	304.602230		85.90063
1-Propanol	17914630.0	1.68	11.647709		3.28476
Etylacetat	1493947.0	2.41	1.393399		0.39295
2-Butanol	1197673.0	1.47			
Isobutanol	1596019.0	1.37			
1-Butanol	162077.0	1.43	1.617279		0.45609
2-Pentanol	128049.0	1.39			
Isoamylalkohol	540898.0	1.29	0.338924		0.09558
Vann					9.80000
					100.00
	Masse Alkoholer		319.847738		
	Masse Vann		34.750641		
			354.598379		

### Prøve 4: Typisk dårlig "trønder-sprit"

**Bilag 12**

Vekt Pentan:	0.063			
	Areal	K-Faktor	Masse	Vektprosent
Pentan	34786910.0			
Metanol	2277.0	3.18	0.000013	0.00038
Acetaldehyd	28349.0	3.47	0.000178	0.00517
Etanol	794179100.0	2.29	3.293659	95.53439
1-Propanol	4786910.0	1.68	0.014564	0.42245
Etylacetat	44637.0	2.41	0.000195	0.00565
2-Butanol	84070.0	1.47		
Isobutanol	270285.0	1.37		
1-Butanol	34394.0	1.43	0.000983	0.02853
2-Pentanol	4449.0	1.39		
Isoamylalkohol	46001.0	1.29	0.000119	0.00344
Vann				4.00000
				100.00
	Masse Alkohol		3.309712	
	Masse Vann		0.137905	
			3.447616	

Prøve 5: Teknisk sprit (96 % etanol)

### Estimering av minimum antall teoretiske trinn

Estimering av minimum antall teoretiske trinn ble beregnet ved hjelp av McCabe Thiele's grafiske trinnberegningemetode med total reflux ( $R = \infty$ ), som beskrevet i Lydersen (1983).

Ved hjelp av tetthetsmålinger av bunn og toppprodukt ble vektprosent etanol bestemt fra tabellverk (Perry 1984), bilag. Molfraksjon etanol ble så bestemt fra likning (B.2):

$$x_{et} = \frac{\text{vekt\% et}/M_r[\text{et}]}{\text{vekt\% et}/M_r[\text{et}] + \text{vekt \% v}/M_r[\text{v}]} \quad (\text{B.2})$$

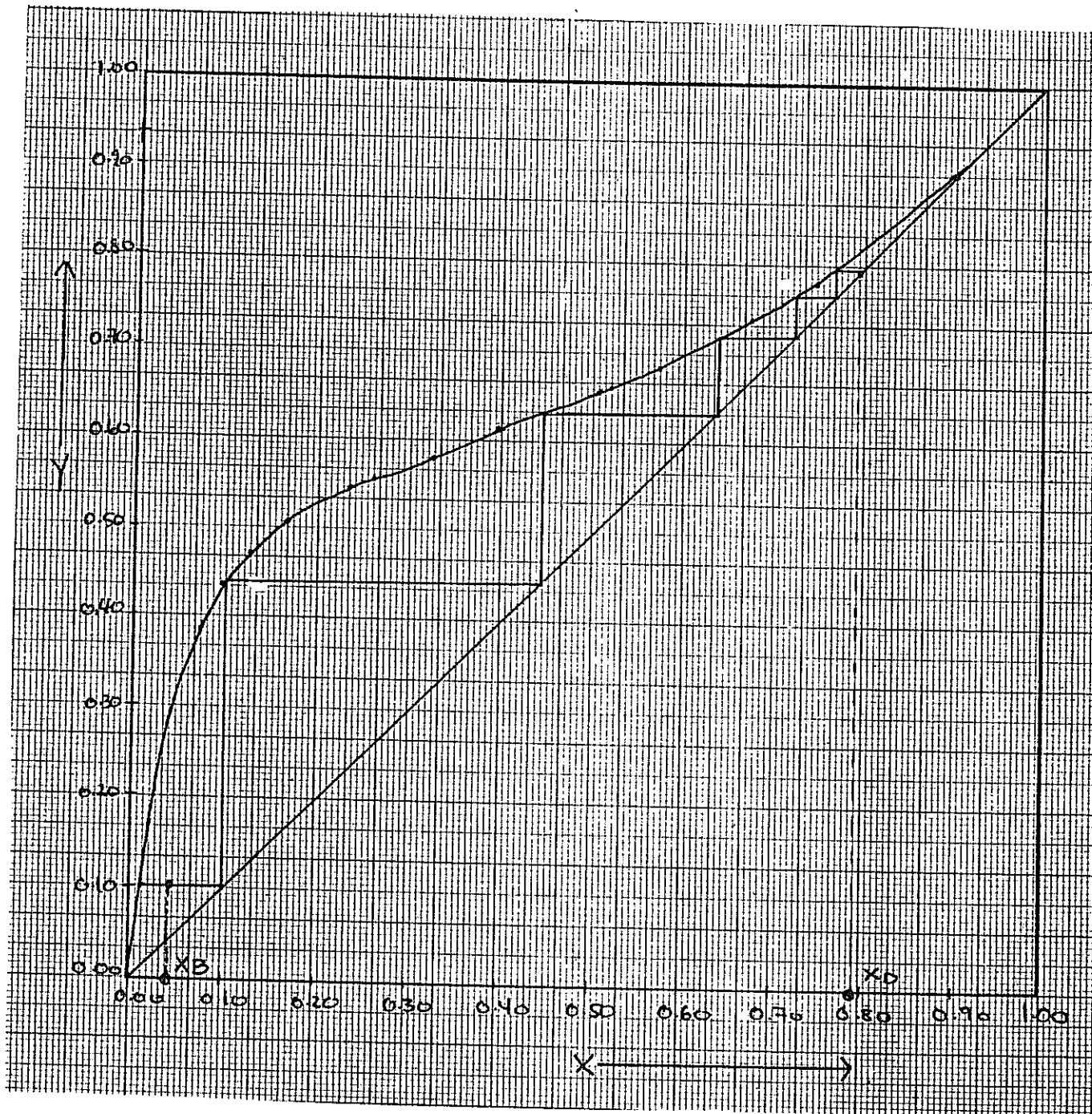
der molvektene:  $M_r[\text{et}] = 46.1 \text{ g/mol}$  (Dean, 1985)  
 $M_r[\text{v}] = 18.0 \text{ g/mol}$  ..

Resultatene følger tabell B.5.

Tabell B.5: Vekt % og molfraksjon av etanol i topp og bunnprodukt

Prøve	Tetthet (g/ml)	Vekt % etanol	Molfraksjon etanol
Topp	0.81577	90.85	0.794
Bunn	0.98200	9.90	0.041

Den grafiske trinnbestemmelsen er gjort i bilag 14, der data til likevektskurven er hentet fra Ghemling & Onken (1977). Ved total reflux har driftslinjen en helning på  $45^\circ$  ( $y = x$ ), (Lydersen 1983).



Figur B.1: Grafisk trinnbestemmelse av minimum antall teoretiske trinn ved total reflux (McCabe Thiele diagram)

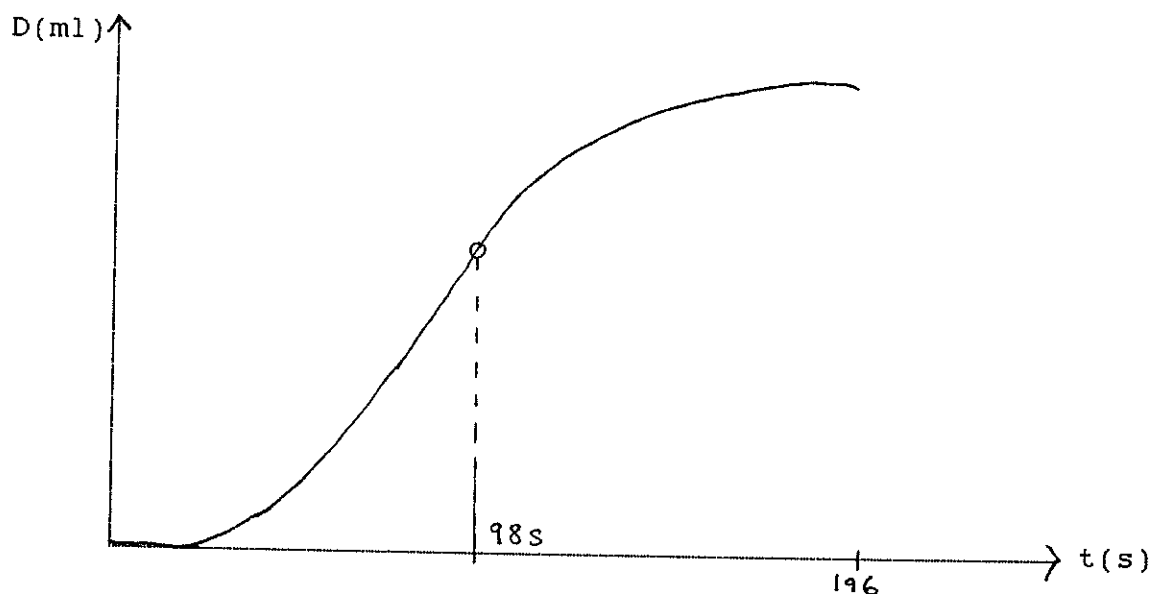
**"Hold up"**

Kolonnens "hold up" (H) (antar konstant volum "hold up") er blitt beregnet utifra kolonnens oppholdstid og dampstrøm (V). Denne sammenhengen er gitt ved likning (B.3) (Skogestad):

$$\tau = H/V \quad (\text{B.3})$$

der  $\tau$  er oppholdstiden (s).

Destillatmengde (produkt fra trinnestimeringen) med hastighet på ca. 105 ml/min (tilsvarer et oppkok på ca. 1.5 KW, for utregning, se tilsvarende beregning i bilag 27) ble helt gjennom kolonne og oppholdstiden ble målt som en først ordens respons funksjon (Skogestad):



Figur B.5 : Oppholdstiden i kolonnen

Av figur B.5:  $\tau = 98$  s.

Denne verdien antas konstant, selv om oppkoket varierer.

Innsatte verdier gir kolonne "hold up":

$$H = 172 \text{ ml}$$

"Hold up" pr. trinn er definert som  $h = H/(n + 1)$ , der n er antall teoretisk trinn:

$$h = 29 \text{ ml}$$

## Initial Batch Charge

=====

Nmbr	Component Name	Mass kg	Moles kmol	Mole Fraction
1	Water	18499.09	1026.87	.97214
2	Ethanol	1352.34	29.35	.02779
3	Acetaldehyde	.47	.01	.00001
4	n-Propyl alcohol	1.27	.02	.00002
5	Ethyl acetate	.93	.01	.00001
6	Isobutyl alcohol	1.57	.02	.00002
7	Isoamyl alcohol	.93	.01	.00001
Total =		19856.59	1056.30	

## Accumulator

Mole Fractions	Mole Numbers(kmol)	Mass(kg)
X( 1)= .28595	L( 1) = 11.78	M( 1) = 212.20
X( 2)= .71090	L( 2) = 29.28	M( 2) = 1349.10
X( 3)= .00026	L( 3) = .01	M( 3) = .47
X( 4)= .00050	L( 4) = .02	M( 4) = 1.23
X( 5)= .00137	L( 5) = .06	M( 5) = 4.97
X( 6)= .00045	L( 6) = .02	M( 6) = 1.37
X( 7)= .00057	L( 7) = .02	M( 7) = 2.09
	Total = 41.19	Total = 1571.41

Eksempel på feil i den numeriske beregningen i BASIS: Startkonsentrasjonen av noen av komponentene er større i akkumulator (ved destillasjonsslutt) enn i den initielle fødeblandingen.

Denne type feil er større ved de andre simuleringene som er omtalt i kap.7.2-3.

**Bilag 17**

Vekt Pentan:	0.108			
	Areal	K-Faktor	Masse	Vektprosent
Pentan	22131970.0			
Metanol	4397.0	3.18	0.000068	0.00072
Acetaldehyd	72324.0	3.47	0.001225	0.01283
Etanol	731249100.0	2.29	8.171551	85.63442
1-Propanol	1250211.0	1.68	0.010249	0.10741
Etylacetat	675829.0	2.41	0.007948	0.08329
2-Butanol	219871.0	1.47		
Isobutanol	665907.0	1.37		
1-Butanol	211054.0	1.43	0.007502	0.07862
2-Pentanol	25382.0	1.39		
Isoamylalkohol	1226478.0	1.29	0.007893	0.08271
Vann				14.00000
				100.00
	Masse Alkoholer		8.206436	
	Masse Vann		1.335931	
			9.542368	

	Masse	Mol	Molbrøk
Metanol	0.000068	2.13225E-06	0.00001
Acetaldehyd	0.001225	2.77701E-05	0.00011
Etanol	8.171551	1.77257E-01	0.70357
1-Propanol	0.010249	1.55058E-04	0.00062
Etylacetat	0.007948	9.02156E-05	0.00036
2-Butanol			
Isobutanol			
1-Butanol	0.007502	1.01239E-04	0.00040
2-Pentanol			
Isoamylalkohol	0.007721	8.75356E-05	0.00035
Vann	1.335931	7.42184E-02	0.29459
Totalt	9.542368	0.25194	1.00000

LOTUS-utskrift for blandepøven fra 1.destillasjon.



Bilag 18

Vekt Pentan:	0.108			
	Areal	K-Faktor	Masse	Vektprosent
Pentan	20297850.0			
Metanol	5943.0	3.18	0.000101	0.00100
Acetaldehyd	70784.0	3.47	0.001307	0.01298
Etanol	707468200.0	2.29	8.620176	85.63095
1-Propanol	1153677.0	1.68	0.010313	0.10244
Etylacetat	632075.0	2.41	0.008105	0.08051
2-Butanol	182195.0	1.47		
Isobutanol	566257.0	1.37		
1-Butanol	438913.0	1.43	0.008892	0.08833
2-Pentanol	50752.0	1.39		
Isoamylalkohol	1174087.0	1.29	0.008434	0.08378
Vann				14.00000
				100.00
	Masse Alkoholer		8.657327	
	Masse Vann		1.409332	
			10.066660	

	Masse	Mol	Molbrøk
Metanol	0.000101	3.14236E-06	0.00001
Acetaldehyd	0.001307	2.96346E-05	0.00011
Etanol	8.620176	1.86989E-01	0.70355
1-Propanol	0.010313	1.56015E-04	0.00059
Etylacetat	0.008105	9.19991E-05	0.00035
2-Butanol			
Isobutanol			
1-Butanol	0.008892	1.20004E-04	0.00045
2-Pentanol			
Isoamylalkohol	0.008059	9.13682E-05	0.00034
Vann	1.409332	7.82962E-02	0.29459
Totalt	10.066660	0.26578	1.00000

LOTUS-utskrift for blandeprøven fra 2.destillasjon.

7.gangs-brenning

Bilag 19

Vekt Pentan:	0.062			
	Areal	K-Faktor	Masse	Vektprosent
Pentan	9350090.0			
Metanol	2097.0	3.18	0.000044	0.00083
Acetaldehyd	18075.0	3.47	0.000416	0.00781
Etanol	320285200.0	2.29	4.863493	91.30218
1-Propanol	442704.0	1.68	0.004932	0.09258
Etylacetat	19898.0	2.41	0.000318	0.00597
2-Butanol	74217.0	1.47		
Isobutanol	360575.0	1.37		
1-Butanol	2512.0	1.43	0.004023	0.07552
2-Pentanol	18056.0	1.39		
Isoamylalkohol	74625.0	1.29	0.000805	0.01511
Vann				8.50000
				100.00
	Masse Alkohol		4.874030	
	Masse Vann		0.452779	
			5.326809	

	Masse	Mol	Molbrøk
Metanol	0.000044	1.38182E-06	0.00001
Acetaldehyd	0.000416	9.43073E-06	0.00007
Etanol	4.863493	1.05499E-01	0.80654
1-Propanol	0.004932	7.46100E-05	0.00057
Etylacetat	0.000318	3.60933E-06	0.00003
2-Butanol			
Isobutanol			
1-Butanol	0.004023	5.42896E-05	0.00042
2-Pentanol			
Isoamylalkohol	0.000638	7.23738E-06	0.00006
Vann	0.452779	2.51544E-02	0.19231
Totalt	5.326809	0.13080	1.00000

LOTUS-utskrift for prøve 2 fra 1.destillasjon.

Bilag 20

Vekt Pentan:	Area	K-Faktor	Masse	Vektprosent
	0.078			
Pentan	12795160.0			
Metanol	1967.0	3.18	0.000038	0.00078
Acetaldehyd	15443.0	3.47	0.000327	0.00665
Etanol	312034700.0	2.29	4.355994	88.61506
1-Propanol	457777.0	1.68	0.004688	0.09537
Etylacetat	26162.0	2.41	0.000384	0.00782
2-Butanol	96106.0	1.47		
Isobutanol	382171.0	1.37		
1-Butanol	5149.0	1.43	0.004098	0.08336
2-Pentanol	22828.0	1.39		
Isoamylalkohol	1169094.0	1.29	0.009387	0.19096
Vann				11.00000
				100.00
	Masse Alkoholer		4.374916	
	Masse Vann		0.540720	
			4.915636	

	Masse	Mol	Molbrøk
Metanol	0.000038	1.19160E-06	0.00001
Acetaldehyd	0.000327	7.40750E-06	0.00006
Etanol	4.355994	9.44901E-02	0.75729
1-Propanol	0.004688	7.09269E-05	0.00057
Etylacetat	0.000384	4.36276E-06	0.00003
2-Butanol			
Isobutanol			
1-Butanol	0.004098	5.53016E-05	0.00044
2-Pentanol			
Isoamylalkohol	0.009194	1.04236E-04	0.00084
Vann	0.540720	3.00400E-02	0.24076
Totalt	4.915636	0.12477	1.00000

LOTUS-utskrift for prøve 6 fra 1.destillasjon.

Bilag 21

Vekt Pentan:	0.066			
	Areal	K-Faktor	Masse	Vektprosent
Pentan	9467582.0			
Metanol	3184.0	3.18	0.000071	0.00125
Acetaldehyd	19432.0	3.47	0.000470	0.00834
Etanol	303353800.0	2.29	4.842725	85.87100
1-Propanol	323383.0	1.68	0.003787	0.06716
Etylacetat	16761.0	2.41	0.000282	0.00499
2-Butanol	73974.0	1.47		
Isobutanol	255756.0	1.37		
1-Butanol	20611.0	1.43	0.003406	0.06040
2-Pentanol	32558.0	1.39		
Isoamylalkohol	2391023.0	1.29	0.021817	0.38687
Vann				13.60000
				100.00
	Masse Alkoholer		4.872558	
	Masse Vann		0.766977	
			5.639535	

	Masse	Mol	Molbrøk
Metanol	0.000071	2.20574E-06	0.00001
Acetaldehyd	0.000470	1.06589E-05	0.00007
Etanol	4.842725	1.05048E-01	0.70968
1-Propanol	0.003787	5.72967E-05	0.00039
Etylacetat	0.000282	3.19629E-06	0.00002
2-Butanol			
Isobutanol			
1-Butanol	0.003406	4.59665E-05	0.00031
2-Pentanol			
Isoamylalkohol	0.021502	2.43787E-04	0.00165
Vann	0.766977	4.26098E-02	0.28786
Totalt	5.639535	0.14802	1.00000

LOTUS-utskrift for prøve 10 fra 1.destillasjon.

## BEREGNINGER OG DATA TIL KAP.6

## Initial Batch Charge

=====

Nmbr	Component Name	Mass kg	Moles kmol	Mole Fraction
1	Water	18499.09	1026.87	.97214
2	Ethanol	1352.34	29.35	.02779
3	Acetaldehyde	.47	.01	.00001
4	n-Propyl alcohol	1.27	.02	.00002
5	Ethyl acetate	.93	.01	.00001
6	Isobutyl alcohol	1.57	.02	.00002
7	Isoamyl alcohol	.93	.01	.00001
Total =		19856.59	1056.30	

## Initial Batch Charge

=====

Nmbr	Component Name	Mass kg	Moles kmol	Mole Fraction
1	Water	11773.10	653.52	.81710
2	Ethanol	6728.08	146.04	.18260
3	Acetaldehyde	.35	.01	.00001
4	n-Propyl alcohol	8.65	.14	.00018
5	Ethyl acetate	.70	.01	.00001
6	Isobutyl alcohol	5.34	.07	.00009
7	Isoamyl alcohol	.71	.01	.00001
Total =		18516.93	799.80	

BASIS-utskrifter for fødeblandingene til 1. og 2.destillasjon.

### Beregning av fødeblanding til 1.destillasjon

Da satsen/fødeblandingen ikke kan analyseres på GC på grunn av at sukker vil kunne tette detektoren, ble fødeblandings sammensetning beregnet fra en molbalanse (ikke dynamisk):

$$x_F * F_1 = x_{D1} * D_1 + x_{B1} * B_1 \quad (\text{B.4})$$

der  $F_1$  er antall mol føde med sammensetning  $x_1$ ,  $D_1$  er antall mol destillat fra 1.destillasjon med sammensetning  $x_{D1}$  og  $B_1$  er antall mol bunnprodukt med sammensetning  $x_{B1}$ . I denne oppgaven er  $x_{B1}$  estimert lik null. Videre er  $F_1 = D_1 + D_v$ , der  $F_v$  er antall mol vann i satsen pluss "hold up" ( $H_1$ ).

Ved tetthetsmålinger ble vekt % etanol og vann bestemt.

Fra 1.destillasjon:  $\text{Vol}_1 = 1900 \text{ ml}$  (fra fig. 4.1 i kap.4.1.1)  
 $\rho_1 = 0.82840 \text{ g/ml}$  (målt eksperimentelt)  
 Vekt % etanol = 86 % (fra tabell B.1 i bilag 1)

For beregning av  $D_1$  brukes følgende formler:

$$\begin{aligned} m_{D1} &= \rho_1 * \text{Vol}_1 \\ D_{et} &= (0.86 * m_{D1}) / M_r[\text{et}] \\ D_v &= (0.14 * m_{D1}) / M_r[\text{v}] \\ D_1 &= D_{et} + D_v \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

der  $m_{D1}$  er total masse av destillatet fra 1.destillasjon. Innsatte tallverdier gir for destillatmengden:

$$D_1 = 41.60 \text{ mol}$$

Fra føden (ca. 20 liter totalt):

$$\begin{aligned} 201 - 1.91 &= 18.1 \text{ l} \\ H_1 &= 0.165 \text{ l (fra kap.6.2.5)} \\ \hline \text{Vol}_v &= 18.265 \text{ l vann} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_v &= (\text{Vol}_v * \rho_v) / M_r[\text{v}] \\ \rho_v &= 1 \text{ g/ml (Dean, 1985)} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Ved innsetting blir fødemengden:

$$E_1 = 1055.3 \text{ mol ( = batch mengden)}$$

## Bilag 24

Sammensetningen av føden kan da beregnes ved hjelp av følgende sammenheng:

$$x_{F1} = D_1/F_1 * x_{D1}$$

$$x_{F1} = 0.0395 * x_{D1}$$

der  $x_{D1}$  hentes fra tabell 6.1 i kap.6.2.1.

Da vann ikke registreres på GC, finnes molfraksjonen for vann fra følgende formel:

$$\sum_{i=1}^8 x_i = 1, \quad i = \text{komponent} \quad (\text{B.7})$$

$$x_v = 1 - \sum_{i=1}^7 x_i$$

### Beregning av fødeblending til 2.destillasjon

For beregning av sammensetningen av fødeblendingen til 2.destillasjon ble det i dette tilfellet også sett på en molbalanse (med samme antagelse om  $x_{B2} \approx 0$ ):

$$x_{F2} * F_2 = x_{D2} * D_2$$

der  $F_2 = 5 * D_1 + D_v + H_v$ .  $F_2$  er totalt antall mol for fødeblending til 2.destillasjon pluss "hold up" ( $H_2$ ).

$$\text{Vol}_{\text{tot},v} = (20 - 5 * 1.9) \text{ l} + 0.152 \text{ l} = 10.652 \text{ l}$$

$$F_2 = 5 * D_1 + D_{\text{tot},v}$$

Innsatte tallverdier gir for fødeblendingen:

$$F_2 = 799.8 \text{ mol ( = batch mengden)}$$

Fra 2.destillasjon:  $\text{Vol}_2 = 9000 \text{ ml} = 9 \text{ l}$  (fra fig.5.3 i kap.5.2.2)

$$\rho_2 = 0.81171 \text{ g/ml (bestemt eksperimentelt)}$$
$$\text{Vekt \% etanol} = 92.3 \% \text{ (fra tabell B.1 i bilag 1)}$$

$$D_2 = (0.923/M_r[\text{et}] + 0.077/M_r[\text{v}]) * m_{D2}$$

Dermed blir destillatmengden for 2.destillasjon:

$$D_2 = 177.52 \text{ mol}$$

Sammensetningen av fødeblandingen til 2.destillasjon kan beregnes fra:

$$x_{F2} = \frac{D_2}{F_2} * x_{D2} = 0.222 * x_{D2}$$

der  $x_2$  verdiene hentes fra tabell 6.2 i kap.6.2.1.

Molfraksjonen for vann kalkuleres fra likning (B.7).

### Beregning av oppkok (Q)

Oppkoket (Q) beregnes utifra avgitt varme og oppvarmingstiden,  $t_{oppv,1}$  (tid for væskeblandingen til å nå kokepunktet). Følgende energibalanse gir da oppkoket (Skogestad):

$$Q = [(m * C_p * \delta T)_{et} + (m * C_p * \delta T)_v] / t_{oppv} \quad (B.8)$$

der  $m$  = masse (kg)

$C_p$  = spesifikk varmekapasitet (KJ/kg-K)

$\delta T$  = temperaturdifferansen mellom kokepunkt og temperatur på væskeblandingen (°C)

### 1.destillasjon:

$$m_{et} = 0.86 * Vol_1 * \rho_1 = 1.35 \text{ kg}$$

$$m_v = 0.14 * Vol_1 * \rho_1 + Vol_v / \rho_v = 18.32 \text{ kg}$$

$$C_{p,et} = 2.42 \text{ KJ/kg-K} \quad (\text{Barrow 1979})$$

$$C_{p,v} = 4.18 \text{ KJ/kg-K} \quad "$$

$$\delta T_{et} = 78.3 - 18 = 60.3 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\delta T_v = 100 - 18 = 82 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$t_{oppv,1} = 68 \text{ min} = 4080 \text{ s}$$

Ved innsetting av disse tallverdiene blir oppkoket:

$$Q_1 = 1.59 \text{ KW}$$



2. destillasjon:

Tilsvarende utregning som ovenfor ble gjort for 2. destillasjon.

$$m_{et} = 5 * 1.35 \text{ kg} = 6.75 \text{ kg}$$

$$m_v = Vol_v / \rho_v = 10.50 \text{ kg}$$

$$\Delta T_{et} = 60.3^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_v = (100 - 10)^\circ\text{C} = 90^\circ\text{C}$$

$$t_{oppv,2} = 63 \text{ min} = 3780 \text{ s}$$

Oppkoket for 2. destillasjon blir da:

$$\underline{Q_2 = 1.31 \text{ KW}}$$

**Beregning av dampstrøm (V)**

Dampstrømmen (er konstant under destillasjonen) beregnes utifra oppkoket og fordampningsvarmen i likning (B.9) (Skogestad):

$$Q = n_{et} * \Delta H_{et} + n_v * \Delta H_v \quad (\text{B.9})$$

der  $\Delta H$  = fordampningsvarmen (KJ/mol)  
 $n$  = mol/tid (mol/s)  
 $V = n_{et} + n_v$

1. destillasjon:

$$Q_1 = 1.59 \text{ KW}$$

$$\Delta H_{et} = 42.4 \text{ KJ/mol (Barrow 1979)}$$

$$\Delta H_v = 44.8 \text{ KJ/mol} \quad "$$

$$n_{et,1} = D_{et,1} / t_1 = 0.00213 \text{ mol/s}$$

der  $t_1 = 230 \text{ min}$  er destillasjonstid (minus oppvarming), hentet fra figur 5.1 i kap.5.1 og  $D_{et,1}$  finnes i bilag 23.

$n_v$  løses fra likning (B.9):

$$n_v = 0.03348 \text{ mol/s}$$

Ved summering av  $n_{et}$  og  $n_v$  får dampstrømmen følgende verdi:

$$\underline{V_1 = 128.2 \text{ mol/h}}$$

2.destillasjon:

Utrekningen av dampstrømmen for 2.destillasjon blir analogt til 1.destillasjon.

$$Q_2 = 1.31 \text{ KW}$$

$$n_{et,2} = D_{et,2}/t_2 = 0.00348 \text{ mol/s}$$

der  $t_2 = 700 \text{ min}$  er hentet fra figur 5.3 i kap.5.1 og  $D_{et,2}$  fra bilag 24.

Løser ut  $n_{v,2}$  fra likning (B.9):

$$n_{v,2} = 0.02595 \text{ mol/s}$$

Ved addering av  $n_{et,2}$  og  $n_v$  blir dampstrømmen for 2.destillasjon:

$$\underline{V_2 = 105.9 \text{ mol/h}}$$

**Beregning av kolonne "hold up" (H)**

Fra likning (B.3) i bilag 15 har en at

$$H = \tau/V \tag{B.3}$$

der  $\tau$  antas konstant = 98 s, og dampstrømmen  $V$  er nå i ml/min.

1.destillasjon:

Utgangspunktet for beregningen er likning (B.9):

$$Q = n_{et,1} * \delta H_{et,1} + n_{v,1} * \delta H_{v,1} \tag{B.9}$$

$$\text{der } Q_1 = 1.59 \text{ KW}$$

$$n_{et} = (0.86 * \rho_1 * V_1)/M_r[et] \text{ (mol/min)}$$

$$n_v = (0.14 * \rho_1 * V_1)/M_r[v] \quad ..$$

Ved innsetting av  $n_{et}$  og  $n_v$ , kan likning (B.9) løses med hensyn på  $V_1$ :

$$V_1 = 101 \text{ ml/min}$$

Dette tilsvarer et kolonne "hold up" ( $H_1$ ) for 1.destillasjon på:

$$\underline{H_1 = 165 \text{ ml}}$$

"Hold up" pr. trinn ( $h_1$ ) blir da:

$$h_1 = H/(n + 1) = 21 \text{ ml}$$

når  $n = 7$  (antall teoretiske trinn).

### 2.destillasjon:

Analogt til utregningen ovenfor beregnes kolonne "hold up" for 2.destillasjon:

$$Q_2 = 1.31 \text{ KW}$$

$$n_{\text{et}} = (0.923 * \rho_2 * V_2) / M_r[\text{et}] \quad (\text{mol/min})$$

$$n_v = (0.077 * \rho_2 * V_2) / M_r[\text{v}] \quad "$$

Ved innsetting av disse verdiene i likning (B.9) fremkommer  $V_2$ :

$$V_2 = 93.1 \text{ mol/min}$$

og dermed blir kolonne "hold up" ( $H_2$ ) for 2.destillasjon:

$$H_2 = 152 \text{ ml}$$

og "hold up" pr. trinn blir:

$$h_2 = 19 \text{ ml}$$

## Estimering av "straffepriser" til objektfunksjonen

Disse "straffeprisene" har blitt estimert ved smakstesting. Det ble tatt utgangspunkt i prøve 3 fra UKA 89 (bilag 11). Videre ble det laget enkelte prøver med konsentrasjon ca. 2.5 ganger større enn i prøve 3 (av komponentene acetaldehyd, 1-propanol, etylacetat, isobutanol og isoamyl alkohol) fortynnet i 96 % etanol. Det var 12 personer som deltok på prøvesmakingen, og de anslo pris i kr/liter for de ulike prøvene (baker gjennomsnittsverdiene, trukket fra yttergrensene).

"Straffeprisene",  $P_i$ , ble beregnet fra:

$$(w \cdot P)_i = \text{antall kr/liter} = \text{antall kr/kg}$$

der  $w_i$  er vekt % av komponent  $i$ .  $\approx$  Mener du vektfraksjon?

$P_i$  verdiene ble deretter satt inn i  $P_D(ss)$  med de riktige  $w_i$  verdiene for prøve 3.

"Straffeprisene" ble så vektlagt slik at

$$P_{96} = P_D(ss) = 120 \text{ kr/liter} = 144 \text{ kr/kg}$$

(fra tetthetsmåling).

Følgende verdier for "straffeprisene" har blitt estimert:

$P_{ac}$	=	86459	kr/kg
$P_{pr}$	=	8513	"
$P_{ety}$	=	17906	"
$P_{but}$	=	7339	"
$P_{am}$	=	8897	"

Det må være noe hull.  
Fers. fra s. 35 er da 0.003 ~~vekt~~ % acetaldehyd  
i 2gang-produkt  $\Rightarrow$  straff  $0.003 \cdot 86459$   
 $= 259 \text{ kr}$   $\approx$

Jeg antar at det er lign. (f)  
som er feil.

## BEREGNINGER OG DATA FOR KAP.7

Tabell B.6 - B.9: Batchmengder og destillatmengder for 1.og 2.destillasjon for de fire simuleringstilfellene for hver av komponentene

Tabell B.6: Tilfelle 1)

Komp.	Batch mengde (g) 1.dest.	Destillat mengde (g) 1.dest.	Batch mengde (g) 2.dest.	Destillat mengde (g) 2.dest.
acet.	0.47	0.22	1.10	0.13
etanol	1352.34	1265.70	6328.50	5995.19
1-prop.	1.27	1.27	6.35	6.35
etyl-ac.	0.93	0.93	4.65	4.65
1sobut.	1.57	1.57	7.85	7.85
isoamyl	0.93	0.93	4.65	4.65
vann	18499.09	211.93	12159.65	724.73
Totalt	19.857 kg	1.482 kg	18.513 kg	6.744 kg

Tabell B.7: Tilfelle 2)

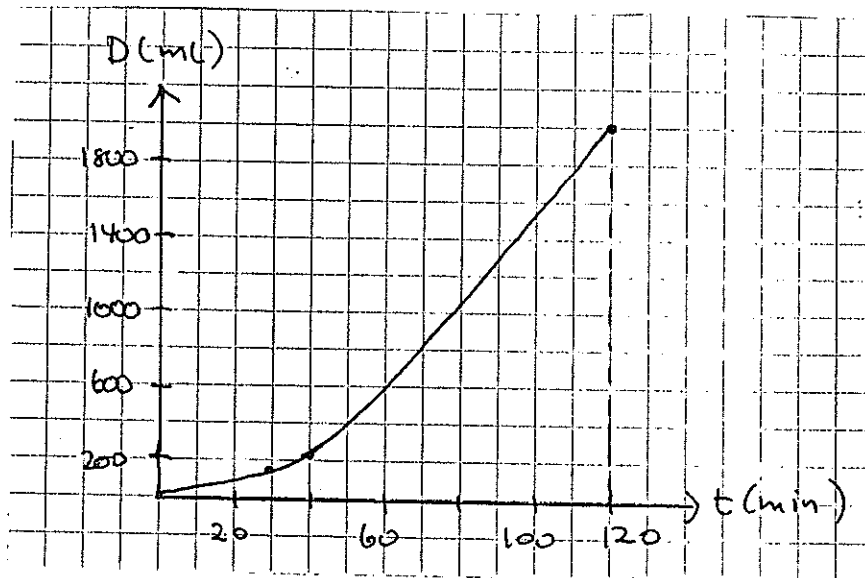
Komp.	Batch mengde (g) 1.dest.	Destillat mengde (g) 1.dest.	Batch mengde (g) 2.dest.	Destillat mengde (g) 2.dest.
acet.	0.47	0.21	1.05	0.07
etanol	1352.34	1092.45	5462.25	5138.01
1-prop.	1.27	1.27	6.35	6.35
etyl-ac.	0.93	0.93	4.65	4.65
1sobut.	1.57	1.57	7.85	7.85
isoamyl	0.93	0.93	4.65	4.65
vann	18499.09	249.60	13248.00	1061.09
Totalt	19.857 kg	1.347 kg	18.735 kg	6.222 kg

Tabell B.8: Tilfelle 3)

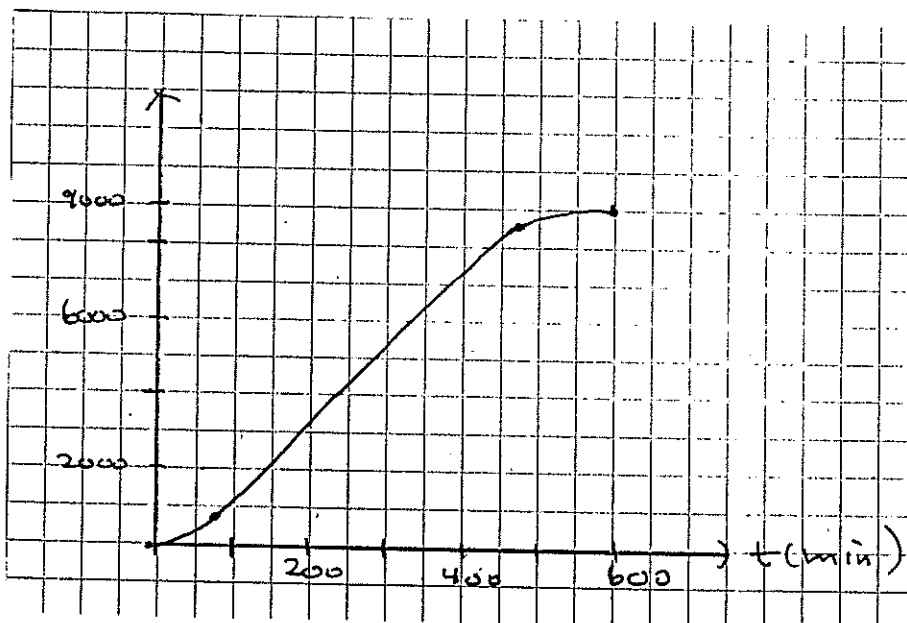
Komp.	Batch mengde (g) 1.dest.	Destillat mengde (g) 1.dest.	Batch mengde (g) 2.dest.	Destillat mengde (g) 2.dest.
acet.	0.47	0.20	1.00	0.12
etanol	1353.27	1265.71	6328.55	5996.71
1-prop.	1.27	1.27	6.35	6.35
etyl-ac.	0.93	0.93	4.65	4.65
1sobut.	1.57	1.57	7.85	7.85
isoamyl	0.93	0.93	4.65	4.65
vann	18499.09	202.37	12111.85	722.54
Totalt	19.857 kg	1.473 kg	18.465 kg	6.743 kg

Tabell B.9: Tilfelle 4)

Komp.	Batch mengde (g) 1.dest.	Destillat mengde (g) 1.dest.	Batch mengde (g) 2.dest.	Destillat mengde (g) 2.dest.
acet.	0.47	0.22	1.10	0.14
etanol	1352.34	1247.48	6237.40	5965.20
1-prop.	1.27	1.27	6.35	6.35
etyl-ac.	0.93	0.93	4.65	4.65
1sobut.	1.57	1.57	7.85	7.85
isoamyl	0.93	0.93	4.65	4.65
vann	18499.09	172.71	12213.55	585.30
Totalt	19.857 kg	1.423 kg	18.476 kg	6.574 kg



Figur B.10: Destillasjonsforløp som funksjon av tiden for 1. destillasjon i tilfelle 2)



Figur B.11: Destillasjonsforløp som funksjon av tiden for 2. destillasjon i tilfelle 2)

### Optimaliseringberegninger

Til den økonomiske optimaliseringen benyttes objektfunksjonen, likning (3.18) i kap.3.7:

$$P = D * P_D(ss) - F_{ra} * P_{ra} - \sum_i t_i * [P_{op} + P_{en} + P_{av} + P_{ri}] \quad (3.18)$$

der  $P_D(ss) = P_{96} - (w * P)_i$ ,  $i$  = komponent (minus etanol)

"Straffeprisene"  $P_i$  er gitt i bilag 29 og vekt % i  $w_i$  beregnes fra tabellene B.6-B.9 ovenfor.

Faste priser og kostnader pluss tidsforbruk hentes fra kap.6.2.7 og 6.2.8. Med disse verdiene innsatt blir objektfunksjonen:

$$P = D * P_D(ss) - 720 - t_v * [P_{op,oppf} + 16.50] \text{ (kr/100 l sats)}$$

der  $P_{op,oppf} = 25$  kr/h for tilfelle 1-3, og 20 kr/h for tilfelle 4 (trenger ikke oppfølging ved bruk av "Set Distillate Controller").

Resultatene er gitt i tabell B.12.

Tabell B.12: Optimaliseringsresultater fra objektfunksjonen

	Simuleringstilfelle			
	1	2	3	4
D (kg)	6.744	6.222	6.743	6.574
$P_D(ss)$ (kr/kg)	195	171	195	199
$t_v$ (h)	35.20	21.55	35.20	31.83
P (kr)	- 1196	- 881	- 1196	- 910



**Eksperimentelt**

Ved å benytte de tabulerte verdiene av vekt % for de ulike komponentene (tabell 5.1 i kap.5.2), blir destillatprisen:

$$P_D(ss) = 220 \text{ kr/kg}$$

Total mengde destillat :

$$9000 \text{ ml (fra figur 5.3)} - 400 \text{ ml (1.fraksjon)} = 8.6 \text{ l}$$

$$\rho_2 = 0.81171 \text{ kg/l (fra bilag 24)}$$

$$D = 6.981 \text{ kg}$$

Variabelt tidsforbruk:

$$t_v = t_{tot} \text{ (fra figur 5.1 og 5.3 pluss oppvarming)} - 6 \text{ h} =$$

$$5 \cdot (230 + 68) + (700 + 63) \text{ min} - 6 \text{ h} = 31.55 \text{ h}$$

Ved innsetting av disse verdiene pluss de faste prisene og kostnadene i likning (3.18), blir den eksperimentelle profitten:

$$P = - 830 \text{ kr}$$

**Test av reproduserbarhet for tetthetsmålingene**

Det ble utført tre tetthetsmålinger (paralleller) av samme prøve (fra midtveis i 1.destillasjon). Resultatene er gitt nedenfor i tabell B.10.

Tabell B.10: Test av reproduserbarhet ved tetthetsmålinger

	Parallell		
	1	2	3
Tetthet (g/ml)	0.81119	0.81197	0.80985

### Test av reproducerbarhet for GC-analysene

Ved GC-analysene ble det injisert minst to paralleller av hver prøve, for å teste reproducerbarheten. Resultatene fra 2 paralleller av samme prøve (prøve 10 fra 1. destillasjon) er gitt nedenfor. Beregningen av vekt % er utført ved hjelp av LOTUS.

Vekt Pentan:	0.066				
	Areal	K-Faktor	Masse	Vektprosent	
Pentan	9896562.0				
Metanol	2711.0	3.18	0.000057	0.00110	
Acetaldehyd	19973.0	3.47	0.000462	0.00887	
Etanol	293031600.0	2.29	4.475170	85.87108	
1-Propanol	311264.0	1.68	0.003487	0.06692	
Etylacetat	17606.0	2.41	0.000283	0.00543	
Butanol	71178.0	1.47			
Isobutanol	236935.0	1.37			
1-Butanol	16968.0	1.43	0.003024	0.05803	
2-Pentanol	38787.0	1.39			
Isoamylalkohol	2312057.0	1.29	0.020250	0.38857	
Vann				13.60000	
				100.00	
	Masse Alkoholer		4.502734		
	Masse Vann		0.708764		
			5.211498		

Vekt Pentan:	0.066				
	Areal	K-Faktor	Masse	Vektprosent	
Pentan	9467582.0				
Metanol	3184.0	3.18	0.000071	0.00125	
Acetaldehyd	19432.0	3.47	0.000470	0.00834	
Etanol	303353800.0	2.29	4.842725	85.87100	
1-Propanol	323383.0	1.68	0.003787	0.06716	
Etylacetat	16761.0	2.41	0.000282	0.00499	
Butanol	73974.0	1.47			
Isobutanol	255756.0	1.37			
1-Butanol	20611.0	1.43	0.003406	0.06040	
2-Pentanol	32558.0	1.39			
Isoamylalkohol	2391023.0	1.29	0.021917	0.38687	
Vann				13.60000	
				100.00	
	Masse Alkoholer		4.872558		
	Masse Vann		0.766977		
			5.639535		

Opprinnelig plan  
+ notater fra arbeidet

TITTEL:

Økonomisk optimalisering av etanolproduksjon ved satsvis destillasjon av fermenteringsprodukter

MÅLSETTING:

Undersøke om en optimalisering basert på økonomiske kriterier gir samme driftsmetode som det en forventer fra etablerte tommelfingerregler. Driftsparametre er bl.a. fødesammensetning (evt. utynning med vann), refluksforhold, holdup i kondensator, mengde av de ulike produkter og bruk av resirkulasjon (flere batcher).

BESKRIVELSE AV PLANLAGT ARBEID:

Starte med eksperimentelt arbeid for å få kjennskap til prosessen som omhandler etanolproduksjon. Det ferdige produkt vil bli analysert på GC. Videre vil eksperimentelle data og resultater (sammensetning, antall trinn, tidsforbruk osv.) bli sammenliknet med det som måtte finnes i litteraturen.

En blanding (fødesammensetningen) må defineres før simuleringen kan starte. Simuleringsverktøyet som skal brukes heter BASIS, og det er alle driftsparametrene som skal varieres.

Objektfunksjonen må bestemmes slik at etanolproduksjonen kan optimaliseres. Denne objektfunksjonen blir en kostnadsfunksjon der tidsforbruk og kvalitet også inngår.

Til slutt må det vurderes om metoden er blitt forbedret i henhold til tidligere resultater.

KONKRET ARBEID FØRSTE TO UKER:

Starte med eksperimentelt arbeid: Sette i gang "sats", som skal stå i ca. 10 dager før destilleringen kan starte.

Samle litteratur om batchdestillasjon generelt.  
Samle data om etanolproduksjon og om typiske sammensetninger av gjæringsprodukter, slik at en blanding kan defineres.

Kikke nærmere på simuleringsverktøyet BASIS.

NTH 06.09.89

Siv. Bakke

25/9

- 1) BASIS: Virket ikke
- 2) Satz:
- 3) Sammensetning med GC.
- 4) 5 teor. trim.

Mulig ind. teor. problemer  
Tid for trace-komponent  
å akkumulere i topp

Videre arbeid:

- 1) Brenne satsen.  
- Bruke noe ulik tid  
Notere D!

1/10-89.

- Brenne ferdig. NS! Samt gode data.
- Begynne med GC.

9/10-89

- Ferdig med eksperimenter
- Videre arbeid GC.

11/10-89

- Har arbeidet med nye temp. programmer.
- Satsen har mange komponenter.

23/10-89

- Avslutte GC.
- Begynne sim.

3/11-89.

- Må begynne å simulere for å fremskaffe data

27/11-89

- Basis regner litt feil (masse dannes)
- Har samlet inn data, sats på god problemdefinisjon

Har vi Batchtrace?