Biopulping: Enzymatische degradatie van lignine

Studenten: *Arjen Kamphuis* *s1770845* arjen_kamphuis@live.nl
(Ingrid Goumans *s1703609* i.c.goumans@rug.student.nl*)*
Tel.: *0650625725 (Arjen)*
0644534255 (Ingrid)
Docent: *prof. ir. M.W.M. (Michel) Boesten*
Vak: Bacheloropdracht Scheikundige Technologie (CHBOST-09.2010-2011)
Rijksuniversiteit Groningen
Datum: 23-09-2011

Inhoudsopgave

	Paginanummer
1. Introductie	**3**
2. Theorie	
2.1 Lignine	**5**
2.2 Schimmels	**6**
2.3 Enzymen	**7**
2.4 Algemeen biopulp-proces	**8**
3. Hoeveelheden	**10**
4. Scheidingsproces	**11**
5. Keuze van equipment	
5.1 Keuze reactor enzymatische afbreking	**13**
5.2 Wassen met water	**14**
5.3 Wassen met benzeen	**15**
5.4 Destillatie	**16**
5.5 Waterzuivering	**17**
6. Fenol monomeren uit lignine	
6.1 Inleiding in het proces	**18**
6.2 Lignine degradatie (sectie 100)	**18**
6.3 Wassen met water (sectie 200)	**19**
6.4 Wassen met benzeen (sectie 300)	**20**
6.5 Destillatie benzeen (sectie 400)	**21**
6.6 Destillatie water (sectie 500)	**23**
6.7 Aspen model voor proces	**24**
7. Veiligheid en milieu	
7.1 Dow FEI	**25**
7.2 Dow CEI	**25**
7.3 HAZOP	**26**
7.4 Duurzaamheid	**26**
8. Discussie	**27**
9. Conclusie	**28**
Referenties	**29**
Bijlage	
A. Afkortingenlijst	**30**
B. MSDS	**31**
C. PFD, P&ID en Aspen model	**33**

D. Massabalansen **36**
E. Veiligheid **38**
F. Sulfiet pulpproces **50**

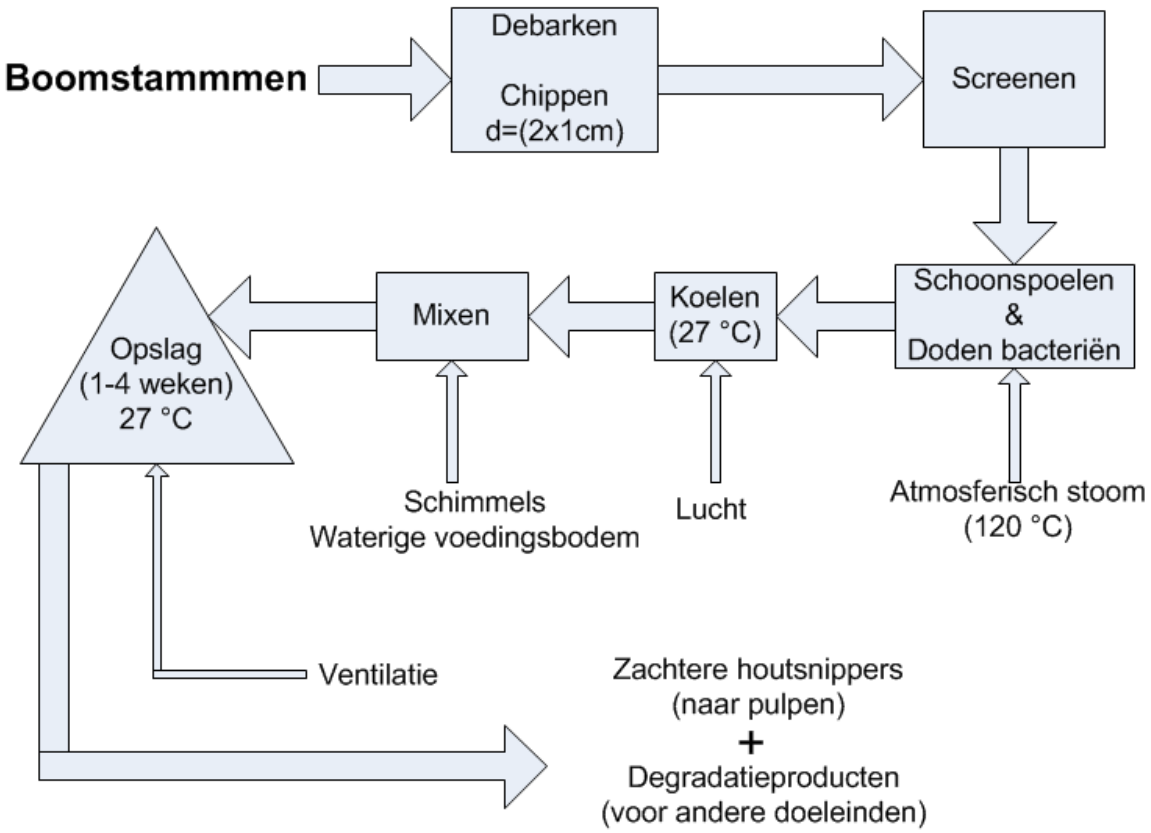
1. Introductie

Het doel van dit project is het duurzamer maken van een papierfabriek. De grondstof voor het maken van papier is hout, in dit geval gaat het om de Noorse spar. De huidige gang van zaken is dat er hout wordt verpulpt en dat het pulp wordt gescheiden van niet bruikbare reststoffen. De pulp gaat vervolgens naar de papierfabriek en de reststoffen worden gezuiverd en grotendeels verbrand. Een van deze reststoffen is het biopolymeer lignine. In dit project wordt gekeken of deze lignine hergebruikt kan worden en kan worden omgezet tot fenolachtige stoffen. Dit zou voordelig kunnen zijn, aangezien er zich grote hoeveelheden lignine in hout bevinden (20-30 %w). De fenolachtige stoffen kunnen uiteindelijk weer gebruikt worden voor andere doeleinden. Lignine kan worden omgezet door middel van degradatie van het biopolymeer. De degradatie van lignine zorgt er ook voor dat de sterkte van het hout afneemt. Hierdoor is er minder energie nodig bij het verdere (mechanische)pulpproces.
Voor het omzettingsproces van lignine wordt hier gebruik gemaakt van enzymatische degradatie. In grote lijnen houdt dit biopulpproces in dat door middel van schimmels en bacteriën enzymen worden geproduceerd, die de lignine afbreken tot kleinere moleculen. Deze kleinere moleculen zijn over het algemeen fenolachtige moleculen, die door middel van scheiding apart verkregen kunnen worden.
De doelstelling van dit project is: Uitzoeken of het industrieel en ecologisch rendabel is om via enzymatische degradatie lignine om te zetten tot fenolachtige producten.

Om tot een uiteindelijke conclusie te kunnen komen wordt er gekeken naar de chemische reacties, benodigde stoffen en reactiecondities. Ook wordt er onderzocht wat voor effect het gebruik van enzymatische degradatie van lignine heeft op de industrie, zowel kwalitatief als kwantitatief (wat voor invloed heeft het op het eindproduct, hoeveel kan er geproduceerd worden, wat heeft dit voor effect op de financiën). Verder wordt er nog gekeken naar veiligheid en milieu, wat in de toekomst een steeds grotere rol gaat spelen.

Algemeen proces

Het proces dat gebruikt wordt voor de enzymatische degradatie van lignine volgt een algemene route, wat als volgt verloopt: Nadat het ruwe hout wordt verwerkt (debarken en chippen) hebben de chips een deeltjesgrootte van 2x1 cm. Vervolgens worden de chips schoongemaakt en wordt een waterig mengsel waarin zich schimmels bevinden toegevoegd aan de houtsnippers. Dit waterige mengsel is hier het transportmiddel en de schimmels zorgen (door middel van enzymen) voor de omzetting van de lignine. Dit geheel laat men vervolgens een 1 tot 4 weken reageren in een tank. Als het mengsel genoeg gereageerd heeft worden de stoffen gescheiden en gaan de chips verder door het pulpproces heen. De producten van de enzymatische degradatie kunnen gezuiverd worden en zo verkregen worden voor andere doelen. Een blokschema van het algemene proces is weergegeven in figuur 1. Na dit algemene proces volgt het zuiveringsproces waar later dieper op zal worden ingegaan.

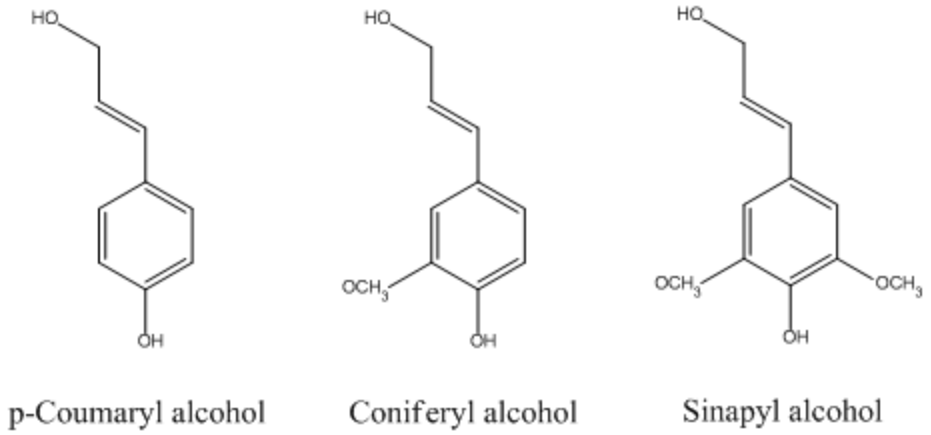


Figuur 1: Blockschema van het algemene enzymatische degradatie proces

2. Theorie

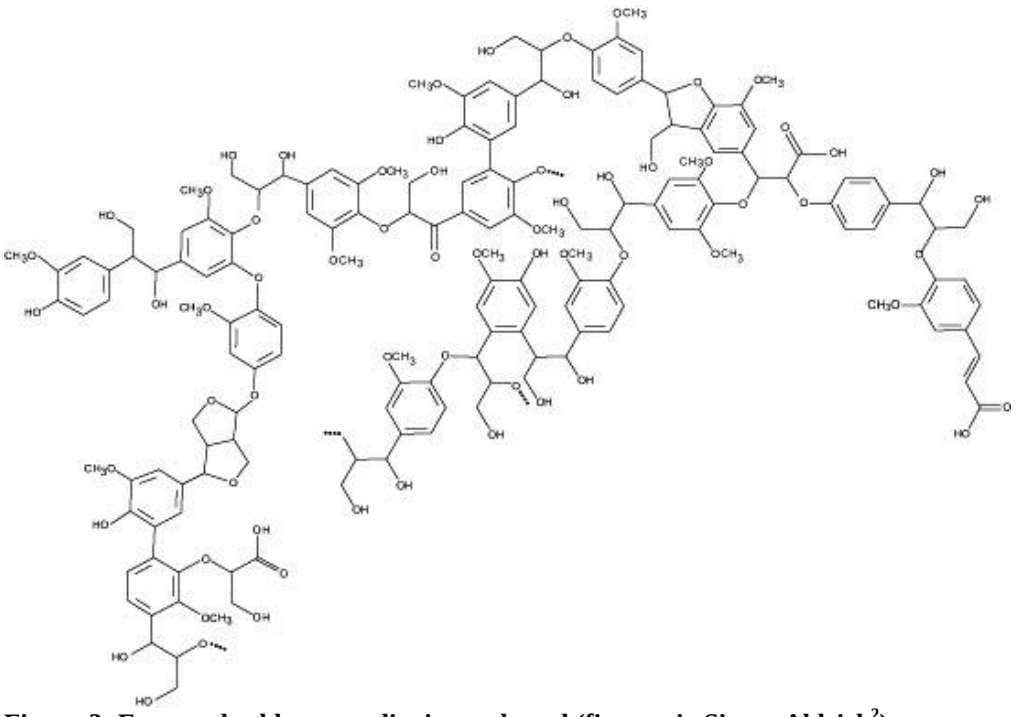
2.1 Lignine

De stof lignine is een biopolymeer dat zich in hout en andere grotere plantsoorten bevindt. Het gewichtsprocent lignine in hout en andere vasculair weefsel ligt rond de 20-30%, het gaat hier dan om ruw hout zoals het in de natuur voorkomt. Het gewichtspercentage van lignine in Noors sparrenhout is 25 %w. De lignine die in hout voorkomt heeft de taak als een soort lijm te fungeren en de houtcellen bij elkaar te houden.
Lignine bestaat uit drie monomeren alcoholen: p-hydroxycinnamyl (coumaryl) alcohol, welke zorgt voor p-hydroxyphenyl eenheden in het polymeer; 4-hydroxy-3-methoxycinnamyl (coniferyl) alcohol, welke guaiacyl eenheden geeft; en 3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamyl (sinapyl) alcohol, de syringyl eenheden. In figuur 2 staan deze monomeren weergegeven.



Figuur 2: De drie monomeer-eenheden waaruit lignine is opgebouwd.

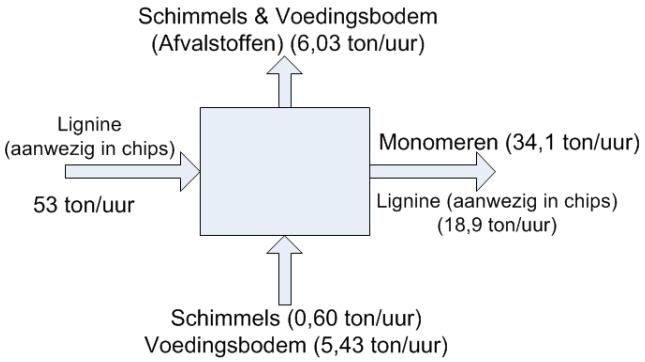
Door middel van vrije radicaal polymerisatie van deze alcoholen wordt een heterogeen, gecross-linked en sterk polydispers polymeer verkregen. Een voorbeeld van een lignine molecuul is gegeven in figuur 3. Dit is slechts een voorbeeld, aangezien met behulp van de drie monomeren een hele serie aan verschillende soorten polymeren kan worden verkregen.



Figuur 3: Een voorbeeld van een lignine molecuul (figuur via Sigma-Aldrich[2])

2.2 Schimmels

Bij het proces van enzymatische degradatie zijn er verschillende typen schimmels die gebruikt kunnen worden voor de productie van enzymen en dus de omzetting van lignine, de een is uiteraard geschikter dan de ander. In figuur 4 is een massabalans van de omzetting van lignine weergegeven (gegevens volgen uit tabel 2).



Figuur 4: Massabalans omzetting lignine

Er zijn verschillende eigenschappen van de schimmels waar rekening mee moet worden gehouden, deze zijn onder andere:

- Relatief hoge groeisnelheid.
- Vermogen om te groeien op zowel hard als zacht hout.
- Goede degradatie van de lignine, terwijl de rest van het hout zoveel mogelijk intact blijft.
- Mogelijkheid voor een veilige werkomgeving, aangezien veel schimmels allergieën kunnen veroorzaken.

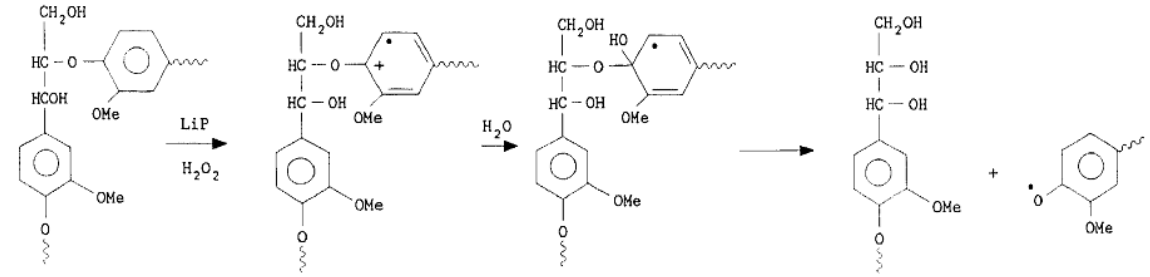
- Het pigmentatievermogen dat de helderheid van de pulp kan aantasten.
- De capaciteit om enzymen aan te maken die specifiek zorgen voor de omzetting van de lignine.

Een van schimmelsoorten die lignine het best degradeert zijn de zogenaamde white-rot schimmels (witte schimmels). De omzetting van lignine gebeurt door deze klasse schimmel sneller en intensiever dan door andere schimmelsoorten, terwijl de kwaliteit van het hout minder wordt aangetast. Deze witte schimmels vermenigvuldigen zich met behulp van de voedingsbodem en maken ondertussen enzymen aan die zorgen voor de omzetting van het lignine.
Er zijn verschillende witte schimmels onderzocht op hun snelheid en intensiviteit van lignine degradatie. Twee witte schimmels die telkens in onderzoeken weer terugkomen zijn Ceriporiopsis subvermispora en Phanerochaete chrysosporium. Deze twee schimmels zorgen voor een relatief snellere en volledigere afbraak dan andere schimmels dat doen.

2.3 Enzymen

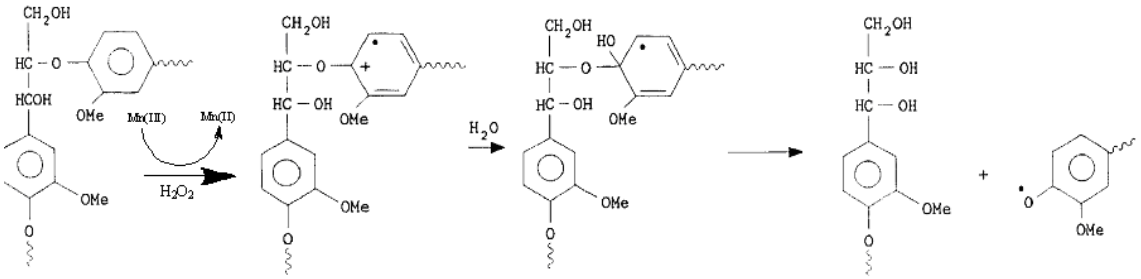
De witte schimmels produceren verschillende enzymen die verantwoordelijk zijn voor de afbraak van lignine. De voornaamste enzymen die deze afbraak veroorzaken zijn lignine peroxidase, mangaan peroxidase en laccase. De schimmel C. subvermispora produceert een aantal mangaan peroxidase enzymen en een aantal laccase enzymen, terwijl P. chrysosporium alleen lignine peroxidase en mangaan peroxidase enzymen produceert.

Lignine peroxidase zorgt voor de beste afbraak van het lignine. Door middel van oxidatie van non-fenol groepen worden radicalen gevormd. Een voorbeeld van lignine peroxidase is te zien in figuur 5.



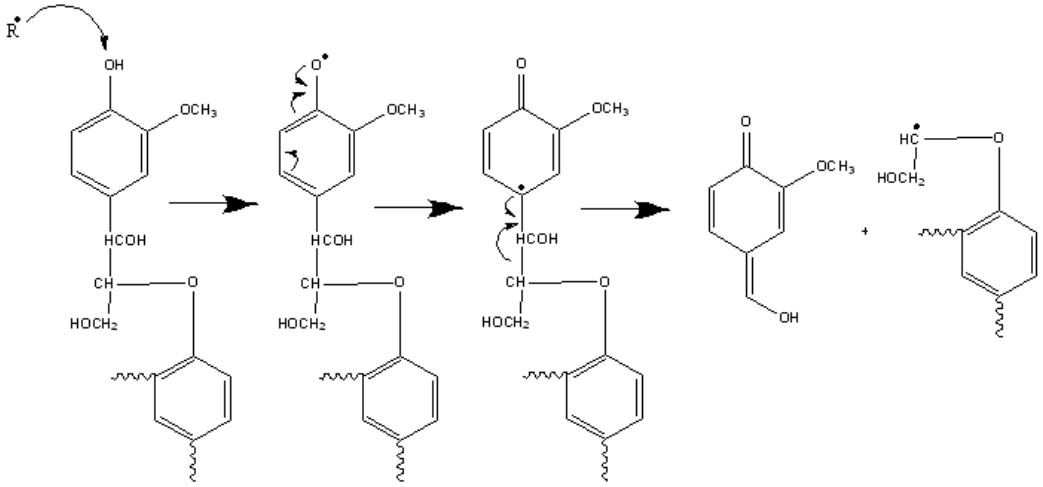
Figuur 5: Omzetting lignine door middel van lignine peroxidase

Mangaan peroxidase werkt ook via oxidatie van non-fenol groepen en het vormen van radicalen. De reactie hiervan is te zien in figuur 6.



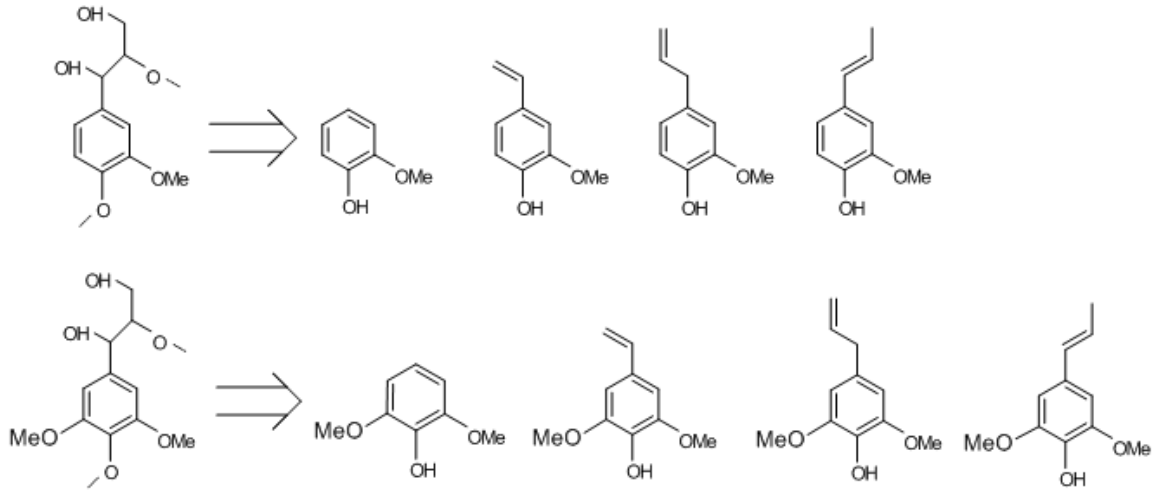
Figuur 6: Omzetting lignine door middel van manganese peroxidase

Laccase werkt via de oxidatie van fenolgroepen. Een voorbeeld van deze reactie is te zien in figuur 7.



Figuur 7: Omzetting lignine door middel van laccase

De uiteindelijke eindproducten zijn weergegeven in figuur 8. Omdat elk lignine molecuul anders is wordt een heterogeen mengsel van fenolachtige monomeren verkregen. De monomeren die in figuur 8 staan weergegeven zijn degene die over het algemeen het meest voorkomen.



Figuur 8: Eindproducten van de ligninedegradatie

2.4. Algemeen biopulp-proces

De enzymatische omzetting van lignine met behulp van witte schimmel gebeurt voor het mechanisch pulpen. Dit proces wordt ook wel biopulping genoemd.
Het hout komt binnen en wordt in eerste instantie versnipperd (2x1 cm). Deze houtsnippers worden gestoomd rond de 120°C bij atmosferische druk. Op deze manier worden de houtsnippers gereinigd en worden de bacteriën die zich in het hout bevinden gedood.

Vervolgens kan de voorbehandeling met de witte schimmel beginnen. De gereinigde houtsnippers worden gemengd met witte schimmels en een waterige voedingsbodem. Het mengsel wordt vervolgens in een batch reactor gestopt. In deze reactor wordt de groei van de witte schimmel gestimuleerd. De schimmel groeit het snelst onder sterk aerobe condities, omdat naast voeding de schimmel ook zuurstof nodig heeft om te kunnen groeien. Daarom wordt de reactor doorstroomd met lucht.
Door de groei van de schimmels gaat het broeien in de reactor, dit zorgt voor een temperatuurstijging. Als de temperatuur te hoog wordt zullen de schimmels enzymatische activiteit verliezen en uiteindelijk sterven. Dit geldt ook andersom, als de temperatuur in de reactor te laag wordt, zullen de schimmels ook niet groeien en zal de afbraak van lignine niet plaatsvinden. De temperatuur in de reactor moet dus op meerdere plaatsen in de gaten gehouden worden. Ook is het belangrijk dat de lucht waarmee doorstroomd wordt uniform wordt verdeeld over de inhoud van de reactor. Afhankelijk van de soort schimmel die gebruikt wordt moet de temperatuur tussen de 23°C en de 40°C gehouden worden. De lucht waarmee de reactor doorstroomd wordt zorgt dus behalve voor aerobe condities ook voor het koelen of verwarmen van de reactor.

De schimmels hebben tussen de 1 tot 4 weken nodig voor het omzetten van de lignine. Na 4 weken is de hoeveelheid lignine die omgezet is 66 %w van de beginhoeveelheid [5]. Dit komt voor ons specifieke proces neer op 35616 ton lignine dat elke 4 week verwerkt moet worden. Met een omzetting van 66 %w wordt er elke 4 week 23506,56 ton lignine omgezet. Dit komt neer op een $\frac{dM}{dt}$ van 9,72 kg lignine per seconde.
De belangrijkste limiterende factoren voor deze omzetting zijn de enzymatische activiteit en de groeisnelheid van de schimmel. Het proces zou versneld kunnen worden als er een schimmel wordt gevonden met een hogere groeisnelheid en/of een grotere productie van enzymen (en dus een snellere afbraak van de lignine). Ook zou een hogere verdelingsgraad van houtsnippers en schimmels het proces kunnen versnellen. Dit kan gerealiseerd worden door het totale oppervlakte van de houtsnippers te vergroten, door middel van het fijner vermalen van de houtsnippers.

In dit proces wordt gebruik gemaakt van een discontinue reactor, met name vanwege de lange reactietijd van de schimmels met de lignine. Als een continu opererende reactor zou worden gebruikt, zou dit resulteren in zeer kleine stroomsnelheden. Wanneer de reactie versneld zou worden, zou een discontinue reactor een reële mogelijkheid zijn.

Na het afbreken van de lignine worden de nu zachtere houtsnippers gescheiden van de schimmels en de organische(fenolachtige) monomeren en gaan de houtsnippers door naar het mechanische pulpproces. De hoeveelheid energie die nu nog nodig is voor het mechanisch pulpen zal ongeveer 30% lager liggen door het voorbehandelen met de witte schimmel.
De schimmel en de organische monomeren worden afgevoerd en de monomeren worden uiteindelijk gezuiverd en gescheiden. Op deze manier kan er verder gebruik gemaakt worden van de fenolachtige monomeren die zijn ontstaan uit het lignine.

3. Hoeveelheden

Het is belangrijk om een beeld te krijgen van de hoeveelheid papier die er per jaar geproduceerd wordt, hier kan vervolgens uit worden afgeleid hoeveel pulp er wordt verwerkt. Er is voor gekozen om te kijken naar papierfabrieken die zich in Zweden bevinden, vervolgens is daar een papierfabriek uit gekozen met een bepaalde productiecapaciteit. Van die productiecapaciteit wordt in dit onderzoek uitgegaan. Dit is tevens de grootste papierfabriek die zich in Zweden bevindt.

Het gaat hierbij om de Kvarnsveden Mill in de stad Borlänge, dit ligt centraal in Zweden. In tabel 1 staan de gegevens van de papierfabriek.

	Number of employees	**Production (ton/yr)**	**Production (ton/hr)**	**Landfill (ton/yr)**	**Hazardous waste (1000 m^3/yr)**
Kvarnsveden Mill	828	883287	101	51	194

Tabel 1: Gegevens Kvarnsveden Mill [7]

Om een goed beeld van de productie van papier te krijgen en wat hiervoor verbruikt wordt is het ook nodig om te weten hoeveel kaphout er gebruikt wordt. Maar ook welk kaphout er gebruikt wordt, omdat elk hout een andere samenstelling heeft. Hier wordt gewerkt met Norway spruce, oftewel spar. Het kaphout van de Norway spruce bestaat voor 25 w% uit lignine. In tabel 2 staan gegevens van de Norway spruce in combinatie met de Kvarnsveden Mill uitgewerkt.

Hieruit valt af te lezen dat er 211,8 ton/uur kaphout gebruikt wordt om deze productie capaciteit te behalen. Dit komt neer op 53 ton/uur lignine. De fabriek draait 95% van de tijd, dit houdt in dat er per jaar 440623 ton lignine geproduceerd wordt om aan de productie van deze papierfabriek te voldoen.

De hoeveelheid kaphout die per jaar gebruikt wordt kan ook bepaald worden uit het feit dat de fabriek 95% van de uren per jaar draait. Hieruit volgt dat er per jaar 1762600 ton kaphout gebruikt wordt, wat weer neer komt op 4829 ton/dag.

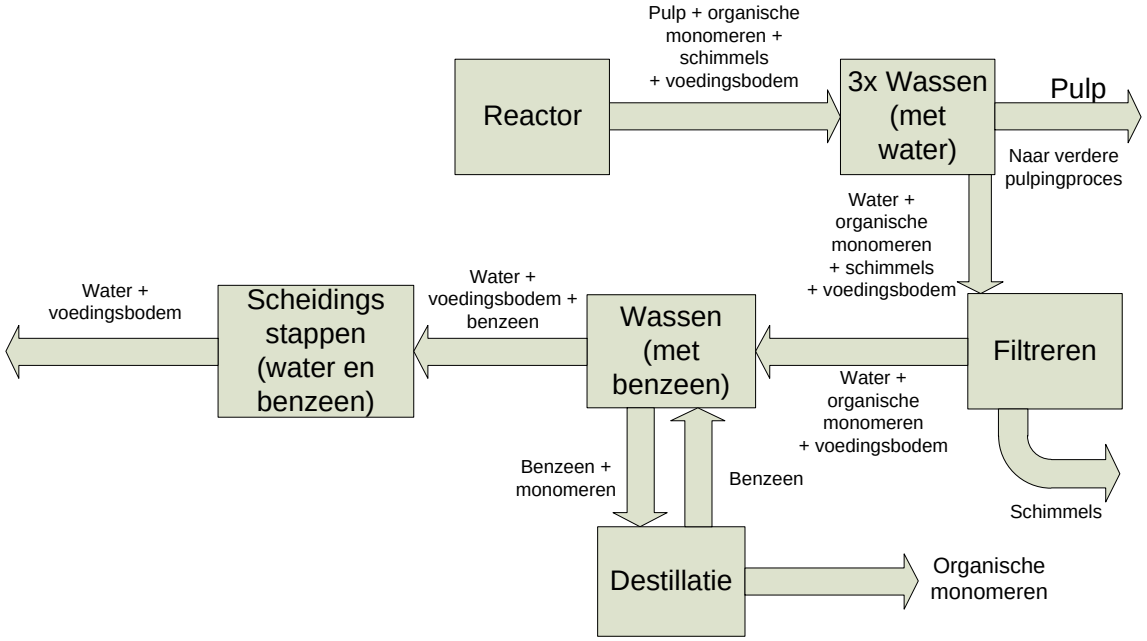
paper produced (ton/yr)	883287
OST (hr/yr)	8322
prod (ton/hr)	106
Moisture content paper w%	0,05
Dry substance /hr	101
part of tree to DS w%	0,69
DS trees (ton/hr)	146
w% water in tree[1]	0,31
total logs used (ton/hr)	212
part of tree used	0,9
total trees (ton/hr)	235
density wood (ton/m3)	0,5 [6]
total trees (m3/hr)	471
speed of the machine	
speed of paper produced (m/min)	1901
(m/hr)	114060
w% Lignine in tree	0,25
Lignine produced (ton/hr)	53

Tabel 2: Gegevens Norway spruce

[1] Moisture content of Norway spruce stump wood at clear cutting areas and roadside storage sides

4. Scheidingsproces

Na het reageren van de pulp met de door de schimmels geproduceerde enzymen dient een zuiveringsstap plaats te vinden, voordat het pulp doorgaat naar het verdere verwerkingsproces. Het mengsel wat gescheiden moet worden bestaat op dit punt uit pulp, organische monomeren afkomstig van lignine, schimmels, resten voedingsbodem en vocht in de vorm van water. Door middel van extractie en destillatie worden de monomeren en het pulp apart verkregen. De bewerkingen staan weergegeven in figuur 9.



Figuur 9: Blokschema van het scheidingsproces na de degradatiereactie.

De eerste stap bestaat uit het wassen met water, wat de pulp deels reinigt van de organische monomeren, schimmels en voedingsbodem. Deze stap is echter niet voldoende om de pulp echt goed te zuiveren, daarom volgt er daarna nog een tweede en derde wassing met water, dit gecombineerd in één unit operation. De pulp gaat vervolgens naar het verdere verwerkingsproces.
Nu is het de zaak om de organische monomeren van de schimmels, voedingsbodem en het water te scheiden. Eerst worden de schimmels gescheiden van de andere stoffen door middel van filtreren. Vervolgens worden de organische monomeren gescheiden van het water en de in het water oplosbare voedingsbodem. Dit wordt gedaan door middel van wassen met benzeen.
Het gebruik van tolueen in plaats van benzeen is hier ook als optie bekeken. Later in het proces zou dan tolueen van de phenol monomeren gescheiden moeten worden. Echter, één van de phenol monomeren (2-methoxy-4-vinylphenol) heeft een kookpunt van 89°C. Tolueen heeft een kookpunt van 111°C. Dit zou betekenen dat tijdens het destillatie proces dit phenol monomeer in het tolueen aanwezig blijft. Vanwege het lagere kookpunt van benzeen (80°C), is in dit proces dus toch voor benzeen gekozen ondanks het carcinogene effect van benzeen.

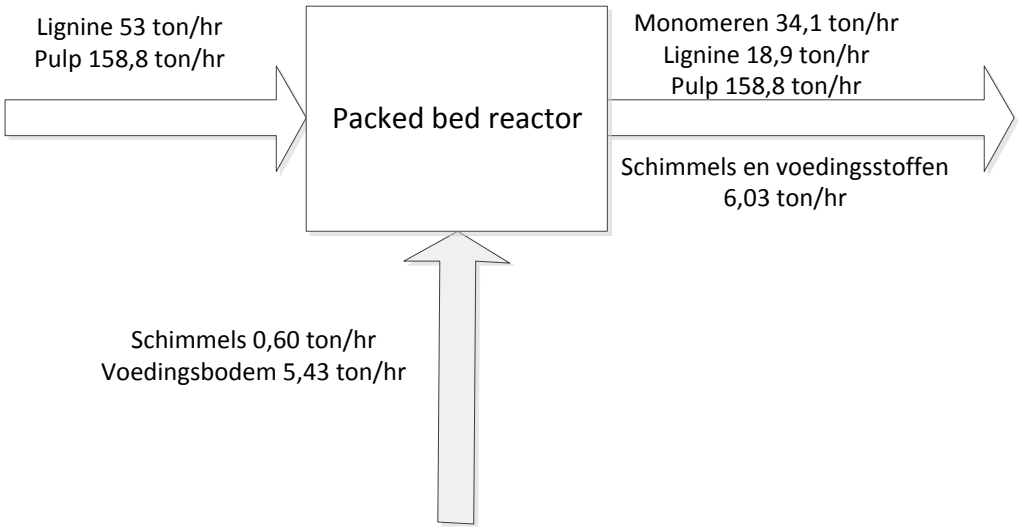
De organische monomeren zijn goed oplosbaar in benzeen en slecht oplosbaar in de waterfase. Aangezien benzeen en water nauwelijks in elkaar oplossen kunnen de twee fasen goed gescheiden worden. Het water dat op dat moment alleen nog maar de resten voedingsbodem bevat wordt naar de waterzuivering geleid. Nadat het water is gezuiverd kan het eventueel weer worden teruggeleid naar de stappen waarin wordt gewassen met water.
Als laatste moeten de organische monomeren worden gescheiden van het benzeen. Dit wordt gedaan door middel van destillatie. Het benzeen wordt teruggeleid naar het wassen en de organische monomeren worden gezuiverd verkregen. De organische monomeren bestaan uit verschillende fenolachtige monomeren. Deze zouden voor industrieel gebruik ook eerst nog gescheiden moeten worden, maar dat valt buiten ons onderzoek.

5. Keuze van equipment

5.1 Keuze reactor enzymatische afbreking

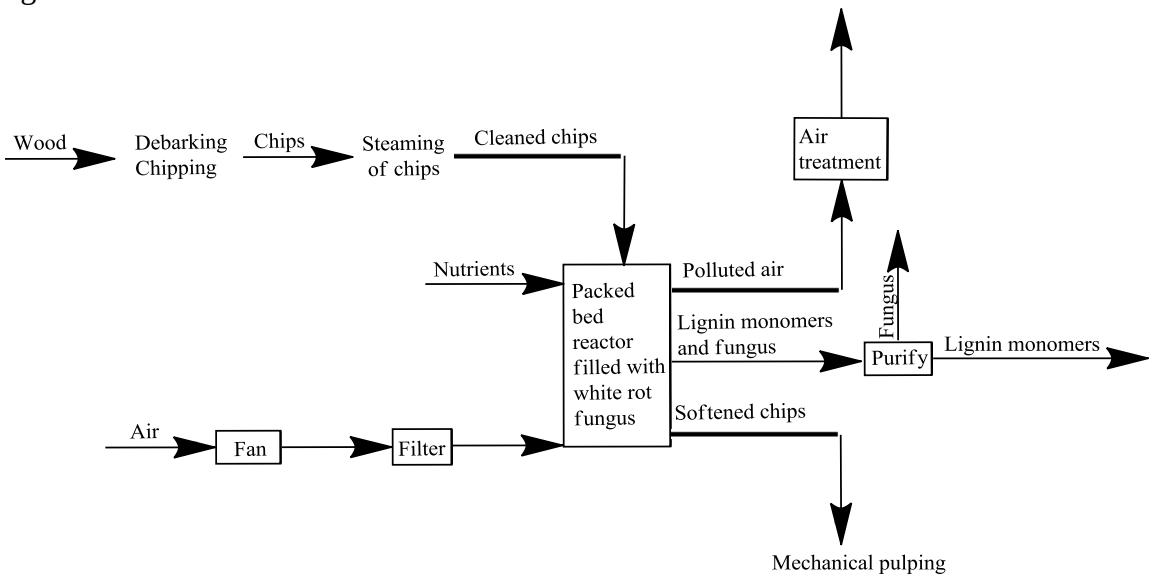
Het lignine moet met behulp van de witte schimmel omgezet worden in monomeren. Dit gebeurt in een reactor waar lucht door heen stroomt.
Er zijn twee type reactoren die geschikt lijken voor dit proces. Dit zijn de packed bed reactor en de chip pile-based reactor.

Packed bed reactor



Figuur 10: Massabalans packed bed reactor

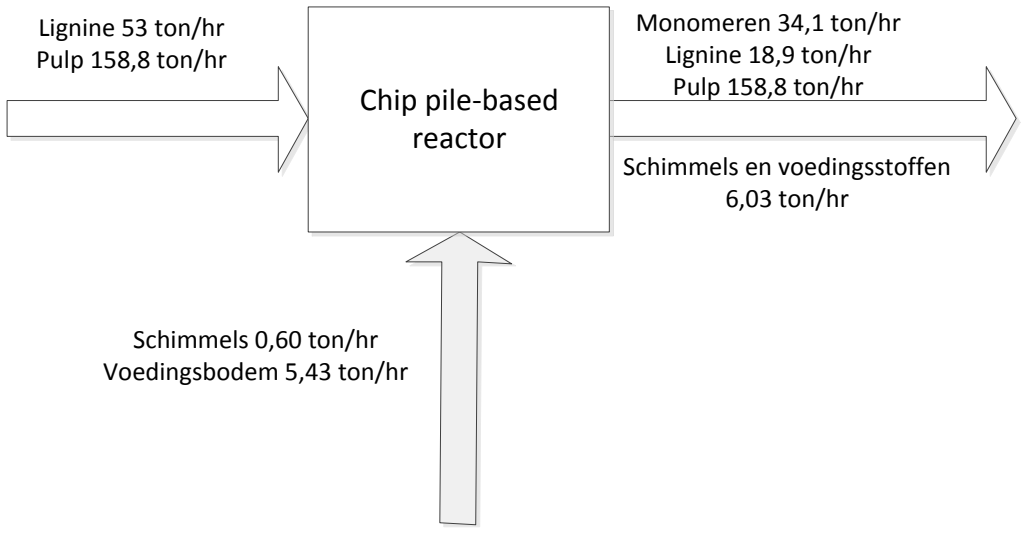
De flowsheet van het proces bij het gebruik van een packed bed reactor is zichtbaar in figuur 11.



Figuur 11: Flowsheet packed bed reactor

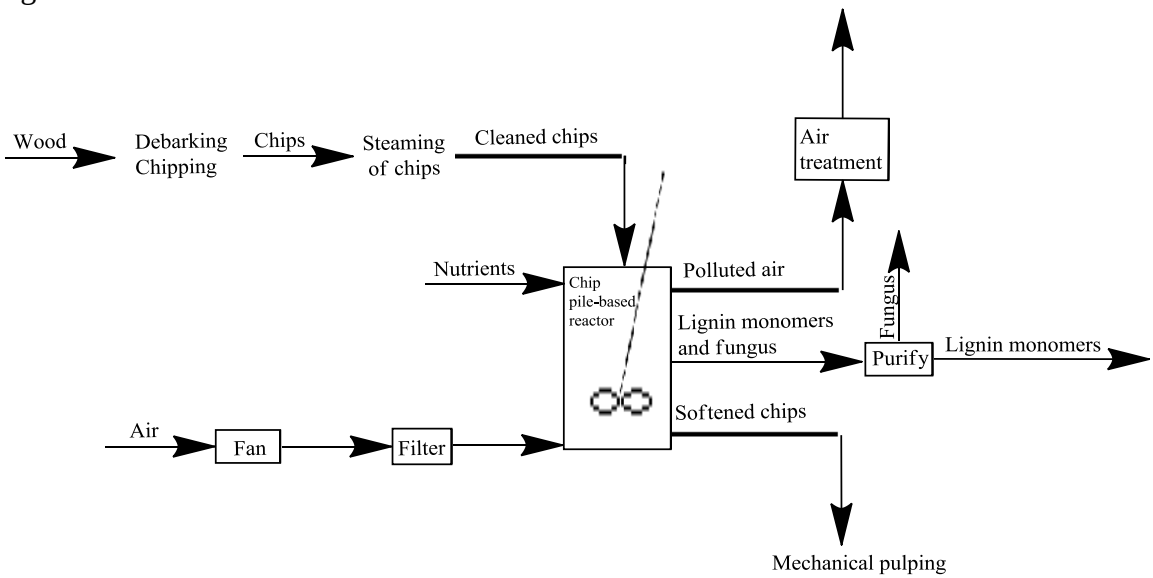
De packed bed reactor is gevuld met de witte schimmel. De packed bed reactor is een cilindrische pijp gevuld met pakking materiaal. Dit is de witte schimmel, deze bevindt zich als verschillende pijpen verticaal in de packed bed reactor. Doordat de schimmels zelf doorgroeien, blijven deze continue aanwezig in de reactor. Vanaf de onderkant van de reactor wordt er lucht doorheen geleid. In de packed bed reactor wordt op meerder plekken de temperatuur gecontroleerd. De temperatuur bepaald de hoeveelheid lucht en de warmte van de lucht die door de reactor geleidt wordt.
In figuur 11 is te zien dat de schimmels niet worden terug geleid. De schimmels moeten namelijk verwijderd worden van de lignine monomeren. Dit gebeurd door middel van wassen met warm water. De schimmels overleven dit niet en zullen hierna geen enzymatische activiteit meer vertonen. Het hergebruik van de schimmels maakt het proces echter wel economisch voordeliger. Verder onderzoek naar een betere verwijderingmethode van de schimmels is dan ook nodig.
De houtsnippers worden door de packed bed reactor geleid. In dit geval hebben we te maken met een continu proces. In een packed bed reactor zijn de vochtigheid, de luchtstroom en de temperatuur zeer goed te beheersen. Deze factoren spelen een belangrijke rol bij de afbraak van lignine. Dit maakt de packed bed reactor dan ook een zeer geschikte reactor voor dit proces.
De schimmels blijven twee weken in de reactor samen met de houtsnippers voor een goede afbraak van de lignine. Om de productie capactiteit te halen van 4829 ton kaphout/dag moeten hier zeer grote reactoren voor gebruikt worden. 4829 ton kaphout/dag komt neer op een volume van 9658 m^3.
Vanwege de verblijftijd van 14 dagen moet de packed bed reactor voor deze productie capaciteit een volume hebben van 14 x 9658 = 135212 m^3.
Om dit proces met een packed bed reactor continue te laten verlopen, kan er dus het best gekozen worden voor 14 packed bed reactoren met een volume van 9658 m^3 die continue bedreven worden met een verblijftijd van 14 dagen.

Chip pile-based reactor



Figuur 12: Massa balans chip pile-based reactor

De flowsheet van het proces bij het gebruik van een chip pile-based reactor is zichtbaar in figuur 13.

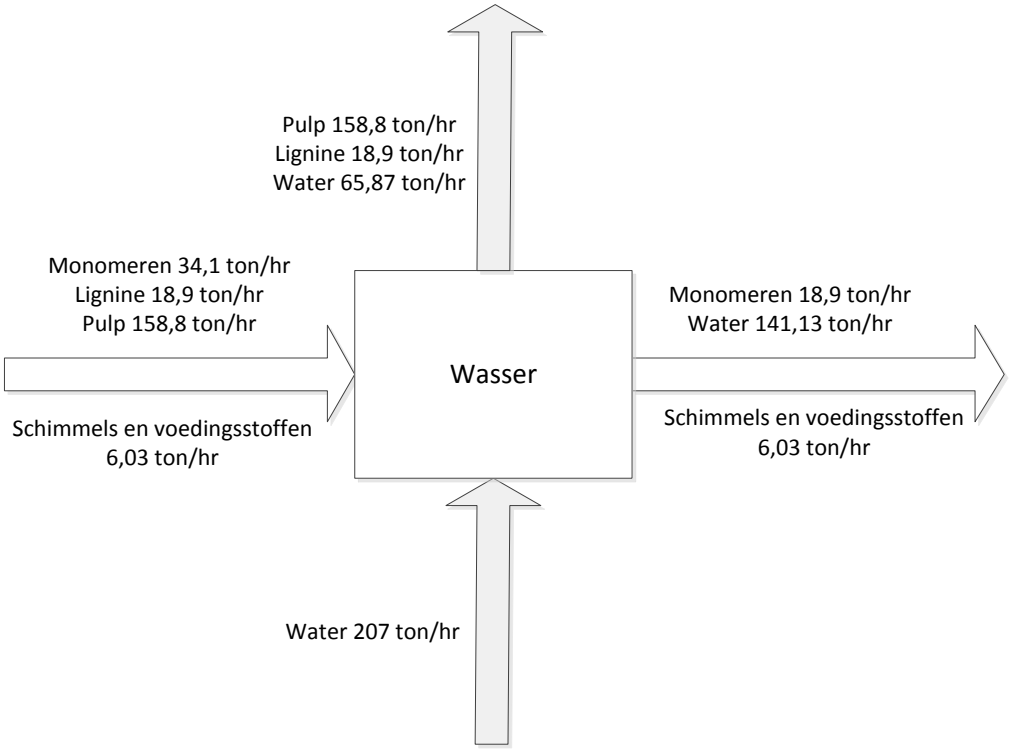


Figuur 13: Flowsheet chip pile-based reactor

De chip pile-based reactor kan gezien worden als een soort van batch reactor. De reactor wordt gevuld met een hoop houtsnippers en hier worden witte schimmels en voedingsstoffen aan toegevoegd. Deze houtsnippers worden 1 keer per dag geroerd zodat ze goed mixen. Dit wordt gedaan voor een goede verdeling van de schimmel, de voedingsstoffen en om de temperatuurverschillen zo klein mogelijk te houden. De temperatuurverschillen zitten voornamelijk tussen de buitenste laag en de binnenste laag. Door de reactor wordt weer lucht geblazen, om te zorgen voor de aerobe condities waaronder de schimmels het snelst groeien en om een te hoge temperatuur tegen te gaan. Een nadeel van de chip pile-based reactor is dat de temperatuur, vochtigheid en luchtstroom veel minder goed te controleren zijn dan bij een packed bed reactor. Economisch gezien is de chip pile-based reactor wel vele malen voordeliger.

De controle van de temperatuur, luchtstroom en vochtigheid ligt lager bij de chip pile-based reactor dan bij de packed bed reactor. De controle is echter wel groot genoeg om het proces goed te laten plaats vinden in een chip pile-based reactor. De chip-pile based reactor kan gezien worden als slechts een omhulsel om een berg chips. De kosten hiervan liggen lager dan van een packed bed reactor, aangezien dit een ingewikkelder apparaat is. Om kosten te besparen wordt daarom voor de chip pile-based reactor gekozen.

5.2 Wassen met water



Figuur 14: Massa balans wasser

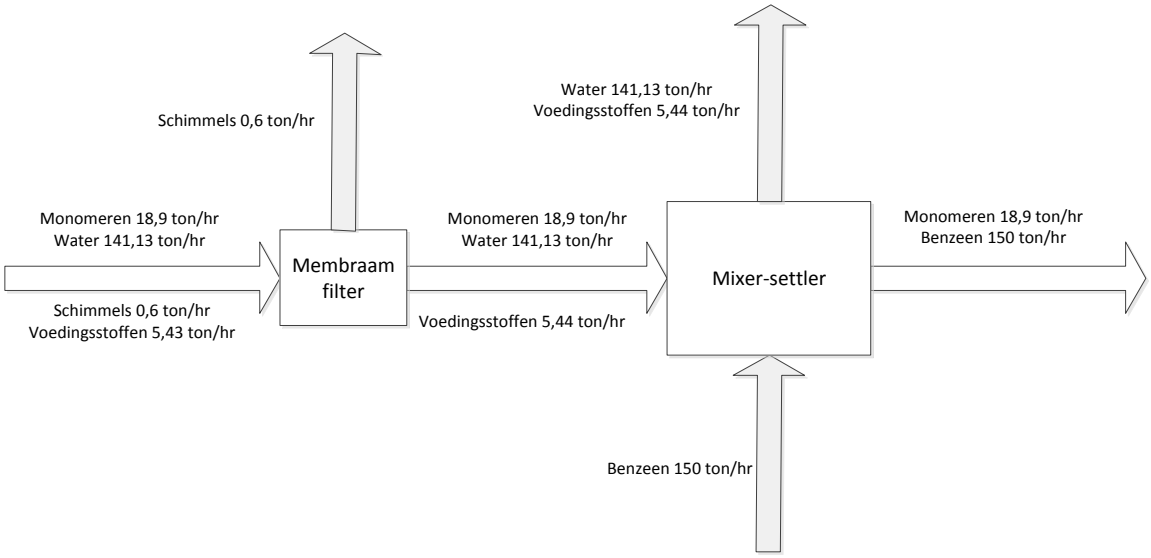
Nadat de lignine is afgebroken wordt de pulp met water gewassen. Hiervoor wordt de pulp gemengd met het water. Vervolgens wordt in de pulpwasser de pulp gewassen door middel van drie etappes. Eerst wordt met behulp van een screw press water verwijderd. Dit gebeurt twee maal, dit zijn dus twee etappes. Het water dat de wasser verlaat bezit dan de voedingsbodem, lignine monomeren en de schimmels. Vervolgens gaat de pulp verder naar de derde stap, waar het nog eenmaal met een twin wire press wordt behandeld. Ook hier zal er dus weer pulp van water gescheiden worden. Deze behandeling van de pulp met het water zorgt voor schone pulp die niet meer dan 45%w water bevat.
De reactor waar het pulpmengsel doorheen geleidt wordt is te zien in figuur 15.

Er wordt hier continu water aan de reactor toegevoegd. De pulp wordt in deze reactor drie keer gewassen.

Dit is een speciale reactor voor het zo effectief mogelijk wassen van pulp met water, deze reactor wordt dan ook al gebruikt in meerdere papierfabrieken voor het wassen van pulp.

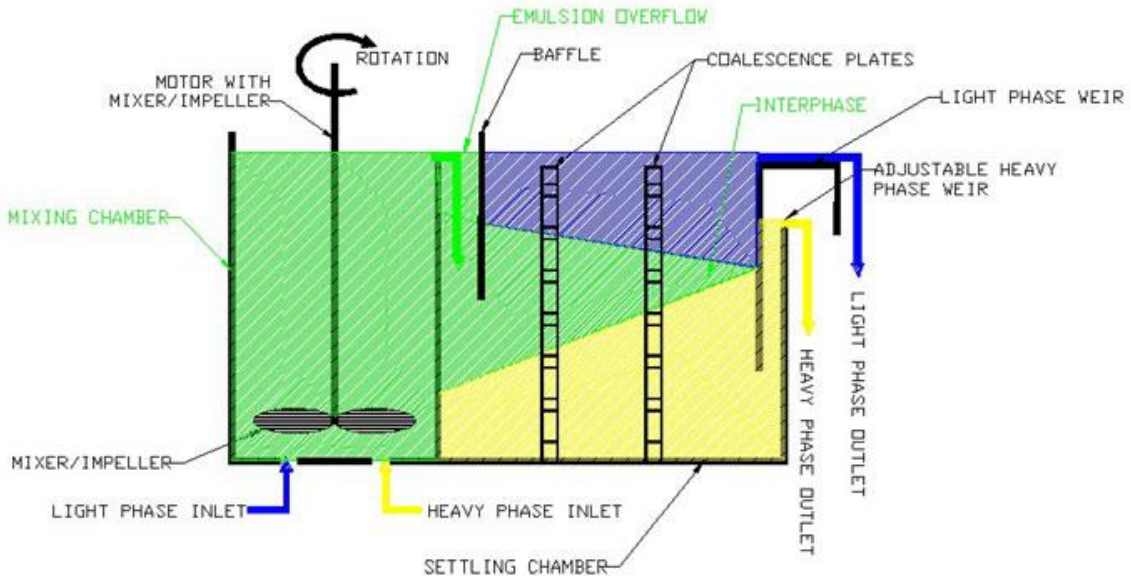
Figuur 15: Reactor voor het wassen met water [8]

5.3 Wassen met benzeen



Figuur16: Massa balans membraam filter/mixer-settler

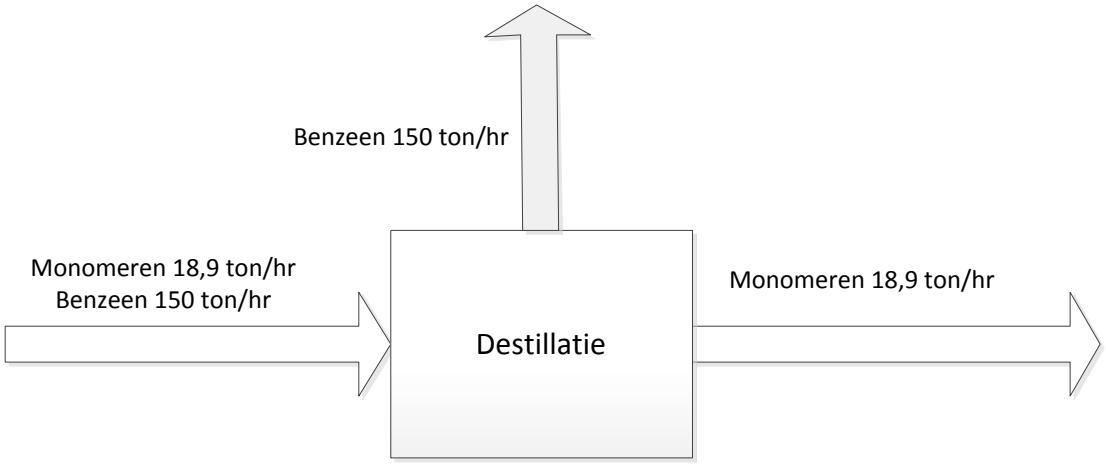
Het water dat vrijkomt bij het wassen van de pulp wordt eerst door een membraanfilter geleidt om de schimmels te verwijderen. Vervolgens wordt het water wat dan alleen nog organische monomeren en voedingsbodem bevat naar een grote mixer geleidt. Hier wordt de waterige oplossing gemengd met benzeen. De organische monomeren van lignine lossen goed op in benzeen en niet in water. Dit zorgt ervoor dat de organische monomeren in het benzeen terecht komen. Omdat benzeen en water niet mengen kunnen deze twee lagen van elkaar gescheiden worden op basis van de dichtheid.
Dit proces bestaat dan ook achtereenvolgend uit een mixer en een separator. Omdat er in dit proces gebruik gemaakt wordt van het scheiden op basis van dichtheid valt de keuze van het equipment hierbij op een mixer-settler.
In figuur 17 is de werking hiervan te zien:



Figuur 17: Mixer-settler [9]

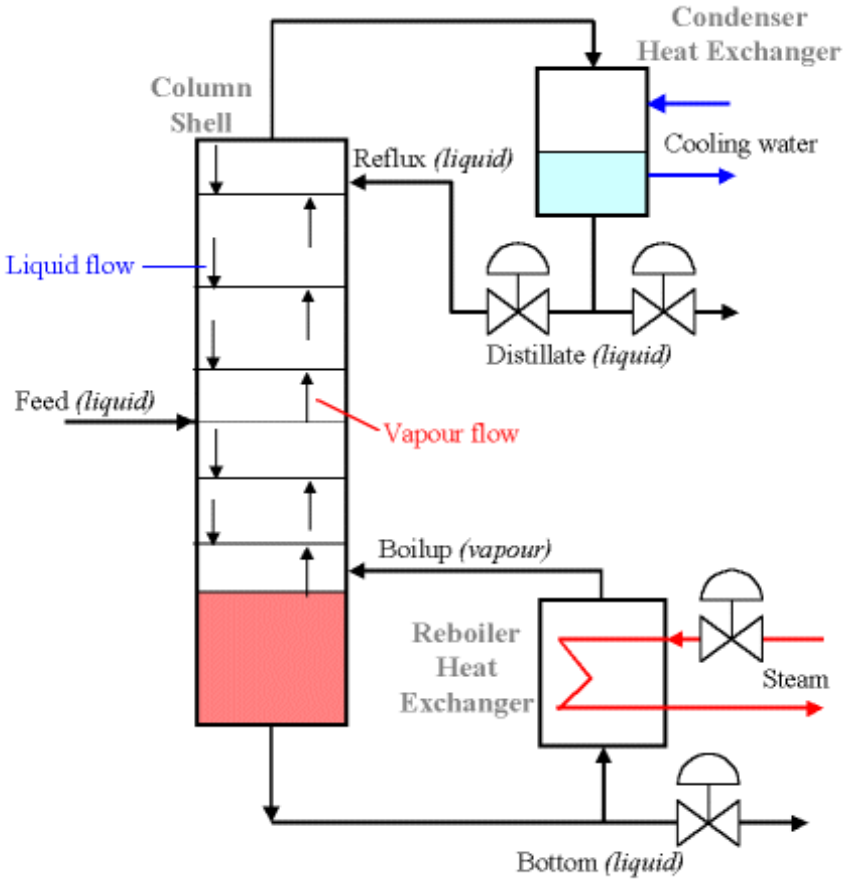
Het water en het benzeen worden beide aan de onderkant de mixer naar binnen geleid. Hier wordt het benzeen met het water gemengd. Dit zorgt ervoor dat de organische monomeren van de waterfase in de benzeenfase terecht zullen komen. Het water en het benzeen worden ideaal gemengd in de mixer en aan de bovenkant is er van dit mengsel een overflow. De overflow komt dan in de settling ruimt terecht. Hierin bevinden zich twee coalescence platen. Deze zorgen ervoor dat er een scheiding van de fases komt. De lichte fase zal zich aan de bovenkant bevinden en de zware fase aan de onderkant.
Het benzeen met hierin de organische monomeren zal dus aan de bovenkant van het settler gedeelte de reactor weer verlaten.
In het water bevindt zich na deze nog de voedingsbodem, dit gaat vervolgens verder naar de waterzuivering, waarna het gezuiverde water weer kan worden teruggeleid naar de wasstap.

5.4 Destillatie



Figuur 18: Massa balans destillatie

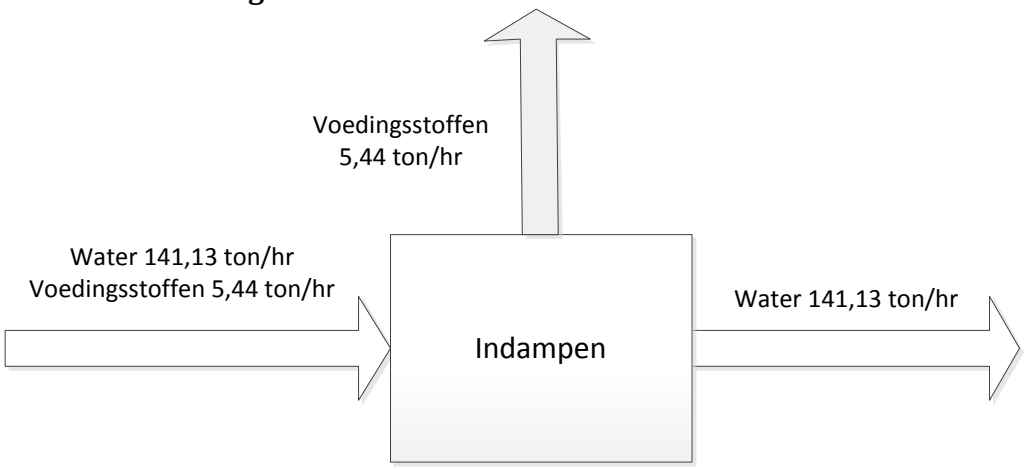
Het kookpunt van benzeen ligt laag, namelijk op 80,1°C. Dit zorgt ervoor dat het benzeen door middel van destillatie van de organische monomeren van lignine gescheiden kan worden, aangezien de kookpunten van de fenolachtige monomeren grotendeels ver boven de 100°C liggen.



Figuur 19: Destillatie [10]

Er wordt voor dit proces dus gebruik gemaakt van een destillatiekolom. De voeding komt halverwege de kolom binnen, in de kolom zal de temperatuur boven de kooktemperatuur liggen van benzeen en onder die van de organische monomeren. Dit zorgt ervoor dat het benzeen verdampt en de organische monomeren als vloeistof worden verkregen. Als het benzeen de destillatiekolom verlaat wordt het afgekoeld door middel van een condensator. Een deel van het benzeen wordt weer terug geleidt de destillatiekolom in en het andere deel wordt afgevoerd.
Aan de onderkant van de kolom verlaat de vloeistof de kolom. Een deel hiervan wordt afgevoerd en een deel door een warmtewisselaar geleidt, weer terug de destillatie kolom in. Het weer terugleiden van de stromen de destillatie kolom in wordt gedaan om een betere scheiding te behalen.

5.5 Waterzuivering



Figuur 20: Massa balans indampen

De waterstroom die uit de mixer-settler komt moet ook nog gereinigd worden. Hierin zit de voedingsbodem van de schimmels nog. Dit is corn steep liquor, wat goed oplosbaar is in water. Corn steep liquor wordt normaal verkregen door het deels indampen van water. Dat is wat er in dit proces ook gaat gebeuren alleen dan door middel van destillatie, zodat het water weer schoon verkregen wordt.
Dit betekent dat er aan de bovenkant schoon water de destillatiekolom verlaat en aan de onderkant van de destillatiekolom de corn steep liquor wordt verkregen. Niet al het water wordt uit de corn steep liquor verwijderd, de corn steep liquor zal nog 20 w% water bevatten als het de kolom verlaat. De corn steep liquor wordt aan het begin van het proces ook met 20 w% water toegevoegd aan het reactiemengsel en wordt ook hergebruikt.

6. Fenol monomeren uit lignine

6.1 Inleiding in het proces

De enzymen die zich bevinden in witte schimmel zijn in staat lignine af te breken. Het voorbehandelen van pulp met witte schimmel heeft dan ook zo zijn voordelen. Lignine wordt door de schimmels gedegradeerd tot fenolachtige monomeren. Deze fenolachtige monomeren kunnen omgezet worden tot fenol en het fenol kan dan weer voor andere doeleinden gebruikt worden. Een tweede voordeel aan het voorbehandelen van pulp met witte schimmels is de afname in de sterkte van het pulp. Dit zorgt ervoor dat er bij het mechanisch pulpen tot 30% minder energie nodig is dan wanneer het pulp niet is voor behandeld met behulp van schimmels.
Het gaat hier om het proces waarbij lignine wordt omgezet naar fenol. Er moet gekeken worden of dit economisch en industrieel rendabel is. De hoeveelheid lignine waarbij het hier om gaat wordt bepaald door de productie van de papierfabriek. De papierfabriek waar bij dit onderzoek naar gekeken wordt produceert $9*10^5$ ton papier/jaar en 106 ton papier/uur. Dit betekent dat de fabriek 95% van het jaar draait. Het hout dat hier verwerkt wordt bezit 25 %w lignine. Er wordt 211,8 ton logs/uur gebruikt om dit te produceren. Dit betekent dat er 53 ton/uur lignine geproduceerd wordt.

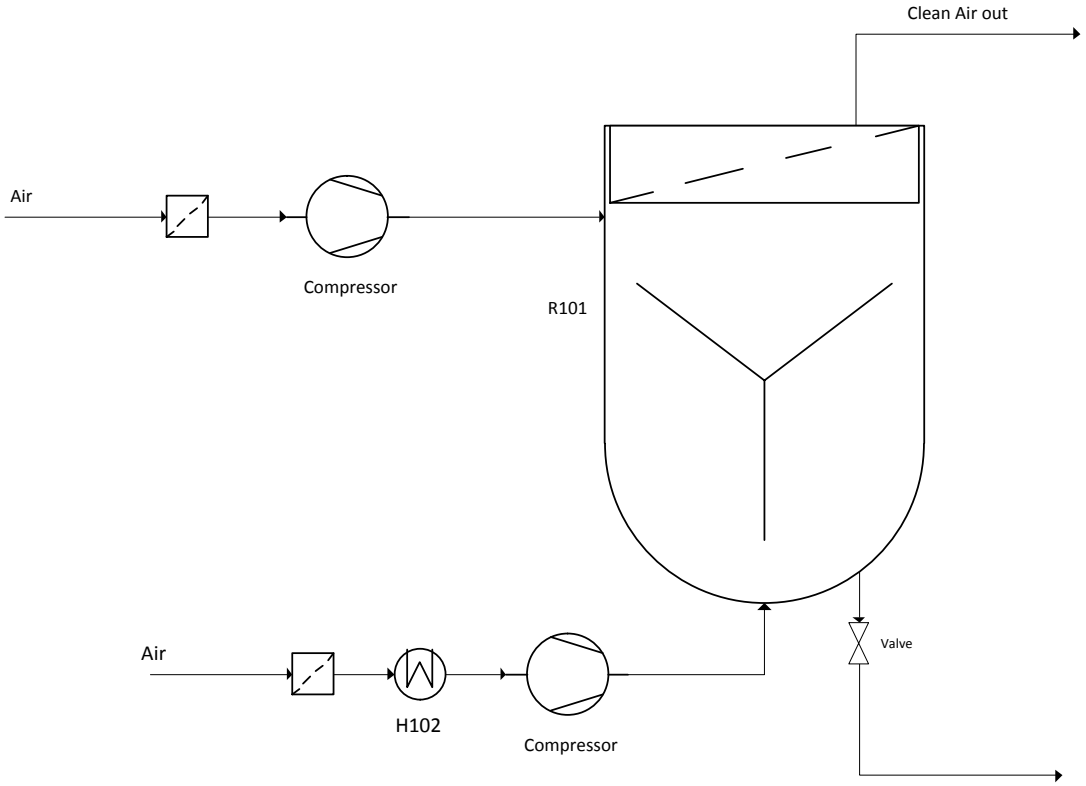
Onderzoek heeft uitgewezen dat er gemiddeld 4829 ton logs/dag gebruikt worden om deze hoeveelheid papier te produceren. Hierbij wordt het logs gezien als de stam van de boom die gebruikt wordt voor het papier maken. In dit proces zit het kaphout twee weken met de witte schimmel in een reactor. Om deze productie capaciteit te behalen moeten er 15 reactoren aanwezig zijn waarvan er 14 met 4829 ton chips gevuld zijn. Per dag wordt er 1 reactor geleegd, waarna het pulp het scheidingsproces doorloopt en per dag zal er 1 reactor gevuld worden met de chips, de voedingsbodem en de witte schimmels.

Het water dat gebruikt wordt voor het wassen van de pulp zal weer gereinigd worden en worden hergebruikt. Ook het benzeen dat in dit proces gebruikt wordt, wordt continu hergebruikt.

6.2 Lignine degradatie (sectie 100)

De lignine degradatie vindt dus plaats voor het pulpen. Voor 2 weken lang zullen er in de reactor houtsnippers zitten met witte schimmels en een voedingsbodem. Dit moet gezien worden als een grote hoop houtsnippers waar schimmels en voedingsbodem aan toegevoegd worden in een soort grote tank. Voor een goede verdeling wordt deze hoop geroerd. Verder wordt er van de onderkant lucht doorheen geblazen die ervoor zorgt dat de temperatuur in de hoop houtsnippers niet te hoog komt te liggen. Deze lucht wordt op de goede temperatuur gebracht door een warmtewisselaar (H102). Deze verlaat aan de bovenkant de reactor (R101) weer. Aan de bovenkant van de reactor (R101) waar de lucht de reactor verlaat zitten filters, zodat de lucht de reactor weer schoon verlaat.
Na twee weken is de pulp klaar voor het mechanisch pulpen en is de lignine omgezet naar fenolachtige monomeren. De gevulde reactor bezit 4829 ton pulp. Deze worden in een dag tijd verwerkt. Er verlaat dus 211,8 ton pulp de reactor (R101) per uur. Hiervoor wordt er van bovenin de reactor (R101) lucht door de reactor gepompt. Dit wordt gecontroleerd door middel van een pressure indicator controller, omdat er een

drukophoping in de reactor kan ontstaan. Onderaan de reactor (R101) wordt de klep geopend zodat het pulp, de voedingsbodem, de schimmels en de lignine monomeren de reactor kunnen verlaten.
Dit deel van het proces is te zien in figuur 21.



Figuur 21: sectie 100

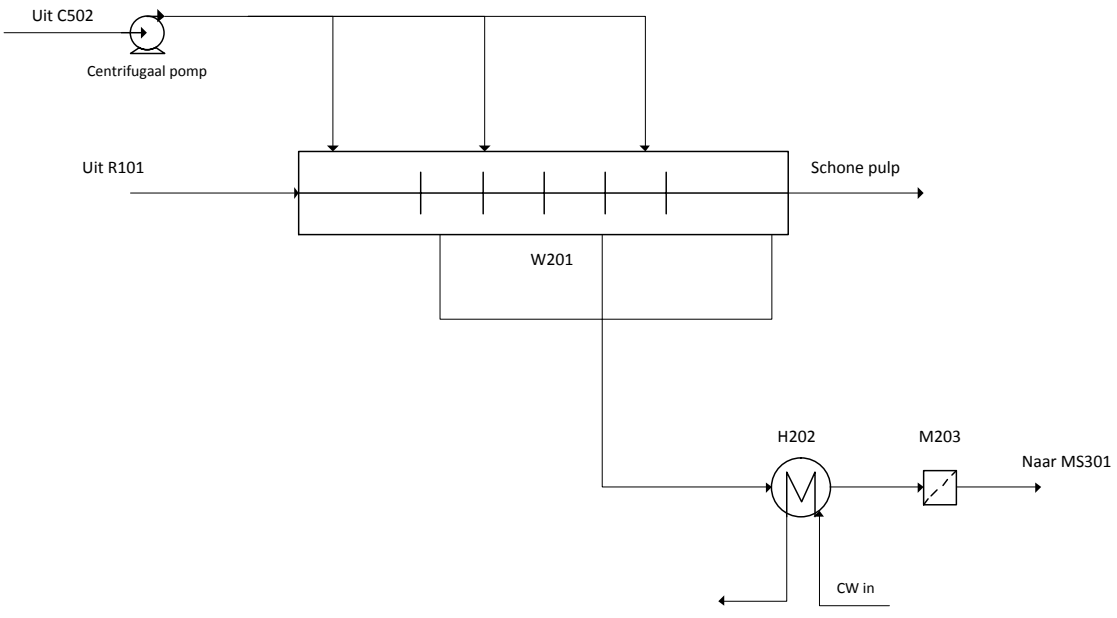
In de reactor (R101) vindt de degradatie plaats die de enzymen in het pulp veroorzaken. Door de schimmelgroei in de reactor ontstaat er een broeiproces in de pulp hoop. Dit betekent dat de temperatuur in de hoop zal stijgen. Behalve dat enzymen het snelst groeien in een aerobische omgeving zorgt de doorstroom van de lucht daarom ook voor afkoeling in de pulp hoop. De temperatuur in de hoop wordt gecontroleerd en op 27°C gehouden. Het controleren van de temperatuur gebeurd ook door middel van het af en toe mengen van de hoop. Dit zorgt voor een betere temperatuurverdeling in de reactor.
Om in de gaten te houden dat de temperatuur in de reactor niet te hoog komt te liggen, zitten er meerdere temperatuur indicatoren in de reactor.

6.3 Wassen met water (sectie 200)

De pulp, de voedingsbodem, organische monomeren en de schimmels, worden nu de pulp wasser ingeleid (W201). Aan de pulp wasser wordt water toegevoegd. Om de pulp goed te wassen is warm water nodig, er komt dan ook water binnen met een temperatuur van 90°C.
De pulp doorloopt de wasser en op drie plekken in de reactor zal er water, met daarin opgelost de voedingsbodem, organische monomeren en schimmels, de wasser verlaten.

Het water waarmee het pulp gewassen wordt, wordt hergebruikt. De waterstroom waarmee het pulp gewassen wordt komt uit sectie 500 waar het water ook weer gereinigd wordt.

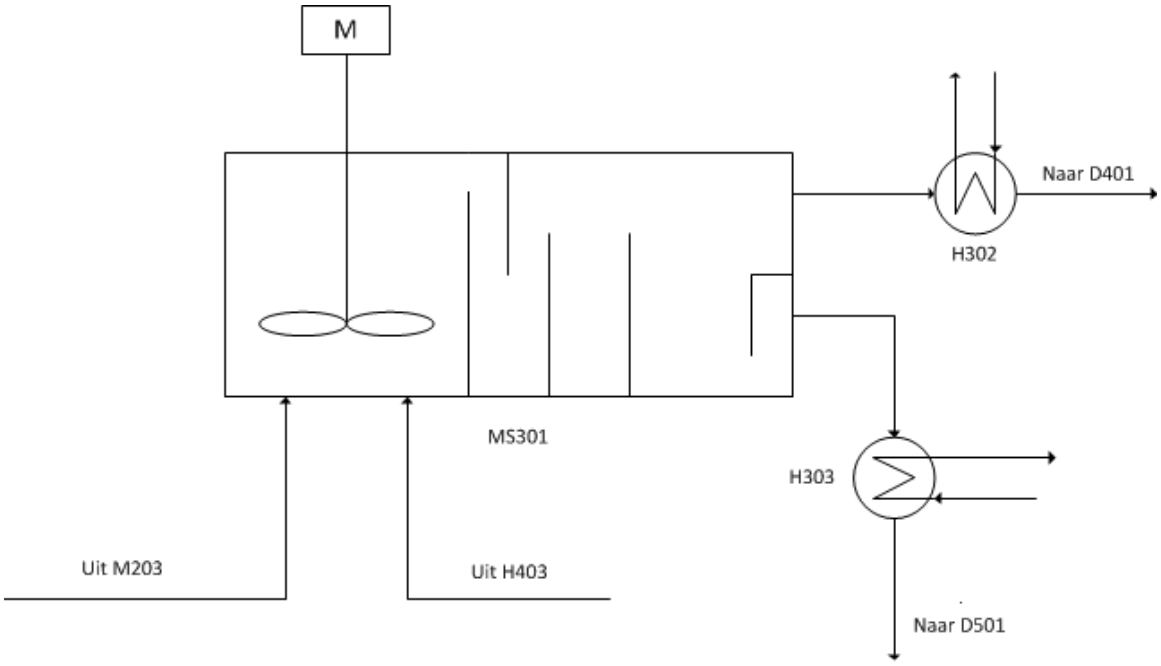
In de wasser (W201) wordt er op drie plekken gewassen. De eerste etappe die de pulp zal doorlopen is een screw press, hier zal het grootste deel van de vervuiling meegenomen worden. De pulp gaat verder door de wasser en wordt een tweede maal gewassen door middel van een screw press die ervoor zorgt dat het water met vervuiling de wasser verlaat. Als laatste komt de pulp terecht bij een twin wire press. Hier zal het laatste deel vervuiling en water van de pulp verwijderd worden.
De pulp verlaat schoon de wasser en kan door naar het verdere pulping proces.
Het water dat op drie plekken de wasser verlaat, samen met de voedingsbodem, schimmels en organische monomeren, komen in een stroom bij elkaar. De waterstroom heeft hier nog een temperatuur van rond de 80°C. Deze temperatuur ligt te hoog voor de volgende sectie. De waterstroom wordt daarom na het verlaten van de wasser afgekoeld door middel van een warmtewisselaar (H202) naar 50°C. Vervolgens worden de schimmels uit het water gefiltreerd door middel van een filter membraam (M203). Deze sectie is te zien in figuur 22.



Figuur 22: Sectie 200

6.4 Wassen met benzeen (sectie 300)

De waterstroom komt van sectie 200 met een temperatuur van 50°C. Het water met de daarin opgeloste voedingsbodem en de organische monomeren worden de mixer-settler (MS301) ingeleid.
De waterstroom komt binnen aan de onderkant van een groot gemengd vat. Hier wordt ook een stroom pure benzeen van 50°C naar binnen geleidt. De benzeenstroom wordt hergebruikt en komt uit sectie 400.
Door middel van een baffle wordt dit vat gescheiden van het settler gedeelte. Het benzeen wordt met het water gemengd, wat ervoor zorgt dat de organische monomeren die in de waterstroom zaten in de benzeen laag oplossen.
Als het vat vol genoeg is ontstaat er een overflow aan de bovenkant en loopt er een stroom het settler gedeelte binnen. In het settler gedeelte zal er een scheiding tussen de benzeenlaag en de waterlaag ontstaan. Vanwege de lagere dichtheid van het benzeen kan dit aan de bovenkant van het settler gedeelte verwijderd worden en het water aan de onderkant van het settler gedeelte.
De benzeenlaag bezit nu de organische monomeren en de waterlaag bezit de voedingsbodem en de schimmels. De benzeenstroom wordt door een warmtewisselaar (H302) geleidt die de stroom van 50°C verwarmd naar 70°C. Ook de waterstroom wordt door een warmtewisselaar (H303) geleidt. Deze zorgt ervoor dat de waterstroom qua temperatuur toeneemt van 50°C naar 90°C.
Dit deel van het proces is te zien in figuur 23.



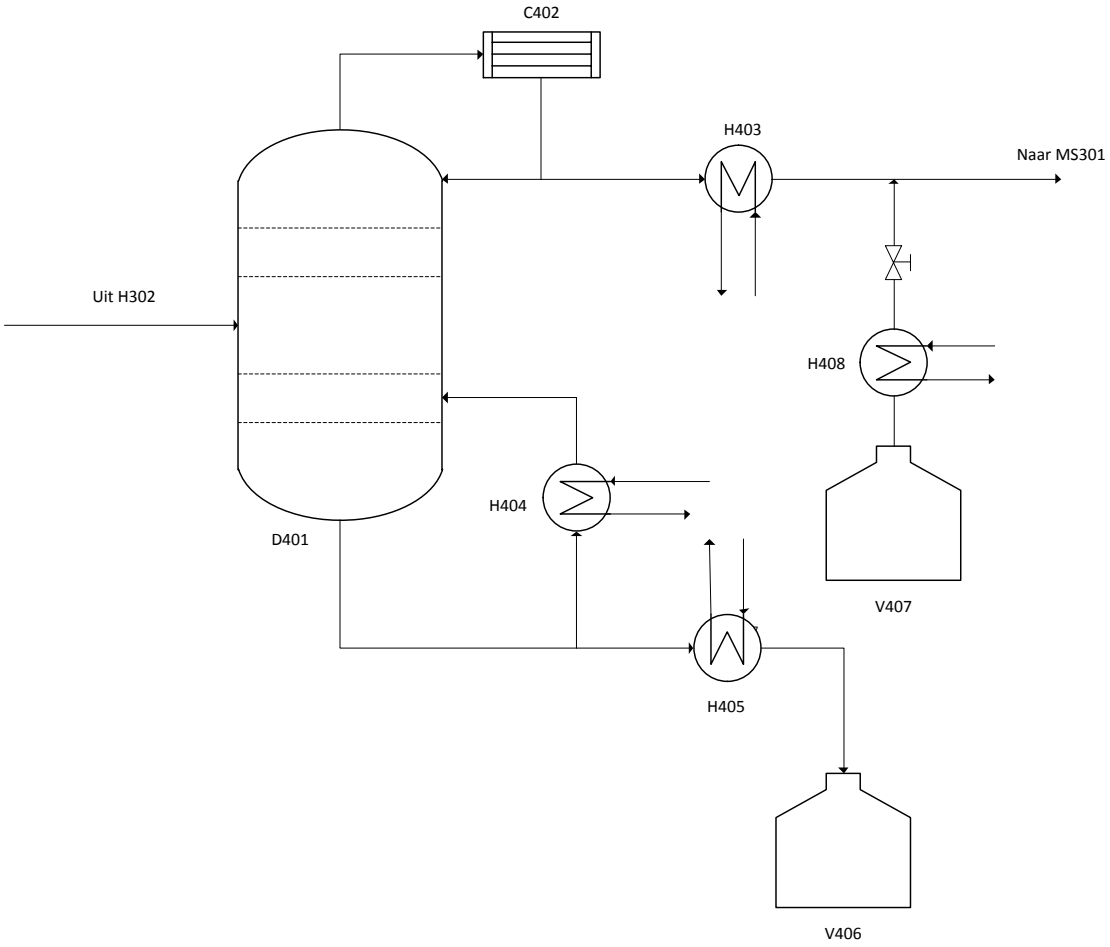
Figuur 23: Sectie 300

6.5 Destillatie benzeen (sectie 400)
De benzeenstroom bevat nu benzeen met de hierin opgeloste organische monomeren. De benzeenstroom komt met een temperatuur van 70°C de destillatie kolom (D401) binnen. Het kookpunt van de organische monomeren zal veel hoger liggen (>100°C). Dit kan afgeleid worden uit de samenstelling van lignine en de verwachte monomeren die zullen ontstaan. Het kookpunt van benzeen ligt op 80,1°C.

In de destillatiekolom, waar de temperatuur rond de 90°C ligt, zal het benzeen boven aan de kolom verdampen en zullen de organische monomeren als vloeistof aan de onderkant de destillatiekolom verlaten. Voor optimale zuivering wordt de destillatiekolom met een refluxstroom bedreven.

Het benzeen dat boven de destillatiekolom verlaat wordt door een condensator (C402) geleidt en wordt weer afgekoeld naar 65°C. Een deel van het benzeen wordt weer terug de destillatie kolom ingeleid, terwijl het grootste deel van het benzeen verder wordt afgekoeld door een warmtewisselaar (H403) en terug geleidt wordt naar de mixer-settler (MS301).
Voor het opstarten van het proces komt er benzeen uit een vat (V407). Deze benzeenstroom wordt verwarmd door een warmtewisselaar (H408) naar 50°C. Als er tijdens het proces te weinig benzeen naar de mixer-settler (MS301) stroomt, zal er ook weer benzeen uit vat (V407) aan de stroom toegevoegd worden.

Van de organische monomeren die onderaan de destillatie kolom verlaten wordt een deel de warmtewisselaar (H404) ingeleid, verwarmd naar 90°C en gaat weer terug in de destillatiekolom. Het grootste gedeelte wordt afgevoerd en afgekoeld door een warmtewisselaar (H405) naar 40°C. Dit wordt vervolgens opgeslagen in een vat (V406). Dit is het uiteindelijke product van het proces. Uit deze organische fenolachtige monomeren kan vervolgens fenol geproduceerd worden.
Deze sectie is te zien in figuur 24.

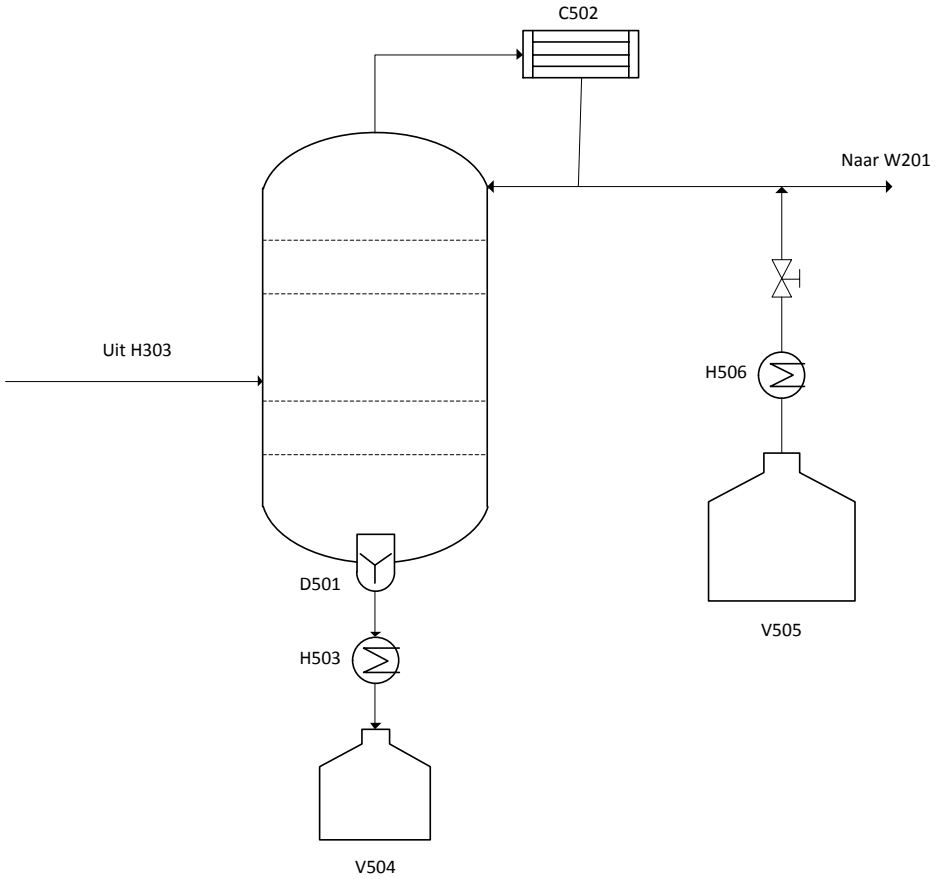


Figuur 24: Sectie 400

6.6 Destillatie water (sectie 500)

De waterstroom bevat nu alleen nog de voedingsbodem. De waterstroom wordt de destillatiekolom (D501) ingeleid met een temperatuur van 90°C. Aan de bovenkant verlaat het water de destillatiekolom in de gasfase, net als in sectie 400 wordt ook hier met een reflux gewerkt.
Het water dat boven de destillatiekolom verlaat wordt door een condensator (C502) geleidt en afgekoeld naar 90°C. Vervolgens wordt een deel terug gevoerd de destillatiekolom in en wordt een deel naar de wasser (W201) geleid.
Voor het opstarten van het proces komt er water uit een vat (V505). Deze waterstroom wordt verwarmd door een warmtewisselaar (H506) naar 90°C. Als er tijdens het proces te weinig water naar de wasser (W201) stroomt, zal er ook weer water uit vat (V505) aan de stroom toegevoegd worden.

Aan de onderkant van de destillatiekolom zal het corn steep liquor zich bevinden. Deze stof is opgelost in water en als het water dus verdampt zal hier een vaste stof ontstaan, onderaan de destillatiekolom bevindt zich dan ook een regelklep. De corn steep liquor hoeft niet helemaal droog te zijn. De corn steep liquor met nog een beetje water verlaat de destillatiekolom en wordt vervolgens afgekoeld door een warmtewisselaar (H503) en wordt dan in een vat (V504) geleidt, zodat het vervolgens hergebruikt kan worden.
Deze sectie is te zien in figuur 25.



Figuur 25: Sectie 500

6.7 Aspen model voor proces

In Aspen is het lignine degradatieproces gesimuleerd. De simulatie loopt vanaf de reactor tot aan de uitstromen van producten, afvalstoffen en recycleproducten. Er zijn een aantal aannames en versimpelingen gemaakt, deze staan hieronder weergegeven:

- Lignine en pulp worden als aparte stromen genomen. Dit betekent dat de hoeveelheden lignine en pulp apart ingevuld worden. De ligninestroom bestaat uit alle lignine die wordt omgezet, de pulpstroom bestaat uit het pulp en de resterende lignine die niet wordt omgezet. In de reactor wordt voor versimpeling uitgegaan van complete lignine omzetting. In werkelijkheid is dit maar 66%w [5]. De lignine die niet omgezet wordt, 34%w, wordt in Aspen dus bij de pulp stroom inbegrepen.
- Zowel de opslagtank voor het waswater als de opslagtank voor het wasbenzeen worden in het Aspen model niet inbegrepen.
- Voor lignine is een gemiddeld molecuul genomen, met een kookpunt dat overeenkomt met die van hout.
- Corn steep liquor heeft dezelfde stofeigenschappen als water.
- Het eindproduct bestaat in de Aspen simulatie uit één soort monomeer, namelijk 2-methoxy-4-vinylfenol (in de werkelijkheid zijn dit meerdere soorten).
- Er wordt uit gegaan van een gemiddelde productiehoeveelheid per tijdseenheid, waarbij aangenomen wordt dat de fabriek 100% draait.
- Er wordt aangenomen dat zowel de pulp en de schimmel een soortgelijke structuur hebben als cellulose. Daarom wordt hiervoor in Aspen cellulose en de daarbij horende stofeigenschappen gebruikt.
- Er bevindt zich na de wasstap met water nog 40%w vloeistof in het pulp.
- Het filter is 100% selectief bij het verwijderen van schimmels.
- Voor de destillatiekolom voor het scheiden van water en corn steep liquor is een separator blok gebruikt. Dit omdat de aanname is gemaakt dat corn steep liquor dezelfde stofeigenschappen heeft als water en dus in Aspen niet gescheiden kan worden door middel van een normale destillatiekolom.

Met deze invoer wordt in de simulatie een productstroom verkregen van 34,1 ton/uur van 94,6%w pure monomeer. Als dit wordt vergeleken met de totale hoeveelheid lignine die per uur de reactor binnenkomt is de totale opbrengst 64%w.

7. Veiligheid en milieu

7.1 Dow FEI

De Dow FEI staat voor Fire & Explosion Index. Het is een simpele methode om de afstand te berekenen die nodig is om vlamoverslag te vermijden. Het helpt ook de mogelijke schade te voorspellen die ontstaat bij een ongeluk.
Het is zeer moeilijk om absolute metingen van gevaren te doen. De Dow FEI is een goede methode om de gevaren van brand, reacties en explosies toch enigszins in beeld te brengen.
Bij deze fabriek wordt er gewerkt met water, corn steep liquor, benzeen en organische monomeren. Nu moet er gekeken worden waar de Dow FEI relevant voor is. Voor water en corn steep liquor is de Dow FEI bij deze temperaturen niet relevant.
Benzeen is licht ontvlambaar, dus hier moet de Dow FEI wel voor doorlopen worden. Dit wordt gedaan voor de destillatiekolom, aangezien benzeen hier met de hoogste temperatuur in aanraking komt.
Ook 2-methoxyfenol heeft een laag vlampunt. Deze ligt op 82°C. Dit is een afbraak product van lignine en zal dus gescheiden worden van het benzeen in de destillatie kolom. Ook hiervoor wordt de Dow FEI doorlopen.
De straal van blootstelling aan benzeen is 32 meter en voor 2-methoxyfenol is deze 25 meter.

7.3 Dow CEI

De Dow CEI staat voor Chemical Exposure Index. Deze Dow CEI wordt doorlopen voor de gezondheid van de werknemers en de omwonenden. Er wordt gekeken wat er gebeurd als er bij een fabrieksongeval gevaarlijke stoffen vrij komen. Hoe schadelijk is dit voor de gezondheid van de werknemers en de omwonende en wat voor maatregelen moeten hiervoor getroffen worden.
De schadelijkste componenten in deze fabriek zijn de witte schimmel en het benzeen. De Dow CEI wordt doorlopen voor benzeen.

De witte schimmel is schadelijk voor de gezondheid als het wordt ingeademd, als dit vrij komt moet daar rekening mee gehouden worden. Dit betekent onder andere het dragen van mondkapjes.

De Dow CEI wordt dus doorlopen voor benzeen. Hierbij zijn de volgende aannames gemaakt:

- Buitenlucht temperatuur: 10°C
- Proces temperatuur: 90°C
- Diameter leidingen: 2000 mm
- Volume vat: 100 m^3

Dit geeft de volgende resultaten:

- Bij uitstroming: vloeistofplas en gaswolk bestaande uit gas, gas condenseert tot druppeltjes in de gaswolk en vloeistofplas blijft vloeibaar
- Na uitstroming:
  Hazard distance toxiciteit: 56 m (geen acuut giftige gaswolk)

Chemical exposure index Explosie en Brandgevaar: 3,49 (o.b.v. 5 min. release)
Hazard distance Explosie en Brandgevaar o.b.v. L.E.L.: 35 m.
Hazard distance m.b.t. effect van explosie en/of brand: 56 m (explosieve gaswolk met vloeistofdruppeltjes)

7.3 HAZOP

Bij een HAZOP studie wordt door middel van een gestructureerde en systematische aanpak gekeken waar de gevaren, voor het personeel of het materiaal, in het proces zijn en hoe deze gevaren aangepakt moeten worden.
Er is HAZOP studie over het proces uitgevoerd. Met behulp van deze HAZOP studie is de P&ID gemaakt. De uitwerking van de HAZOP studie is terug te vinden in bijlage E.

7.4 Duurzaamheid

Dit proces zorgt voor de afbraak van lignine naar fenolachtige monomeren. Deze fenolachtige monomeren kunnen verder verwerkt worden naar fenol. Fenol kan daarna weer gebruikt worden voor andere doeleinden. Een ander voordeel aan deze voorbehandeling met schimmels is dat het mechanisch pulpen ongeveer 30% minder energie kost.
De afbraak van lignine door schimmels op zich is erg duurzaam. De schimmels zelf komen gewoon voor in de natuur en produceren de enzymen die al het werk doen. Ook zijn de rest van de stoffen die gebruikt worden makkelijk in grote hoeveelheden te verkrijgen. Er is ook het voordeel dat bijna alle stoffen die gebruikt worden in het scheidingsproces herbruikbaar zijn.

8. Discussie

Er is een groot nadeel aan dit proces. De behandeling met de witte schimmel heeft een erg lange verblijftijd. De schimmels hebben twee weken de tijd nodig om de lignine af te breken. Per dag wordt er 4829 ton kaphout verwerkt. Dit komt neer op 9658 m^3 kaphout per dag. Om dit proces continu te laten verlopen zijn er 15 reactoren nodig waarin de schimmels het lignine afbreken (elke dag wordt er een reactor gevuld en een reactor geleegd, plus 14 reactoren waarin lignine degradatie plaatsvind.
Het gaat bij deze fabriek om 15 reactoren die elk gevuld zijn of gevuld worden met 4829 ton kaphout. 9658 m^3 chips zou neerkomen op een chip pile-based reactor van ongeveer 30mx30mx10m. Dit betekent dat dit proces enorm veel ruimte in beslag neemt, aangezien een enkele reactor dit volume zou moeten verwerken. Er zouden meerdere kleinere reactoren gebruikt kunnen worden om met deze grote hoeveelheden te kunnen werken, maar aangezien er al 15 grote reactoren nodig zijn wordt de benodigde ruimte wel heel erg veel.
Er wordt hier echter wel qua productie vergeleken met de grootste papierfabriek van Zweden. Het zou dus ook nog op kleinere schaal gebruikt kunnen worden, maar ook dan blijft de verblijftijd twee weken. Dit zou wel betekenen dat er minder ruimte nodig is, omdat de productiecapaciteit lager ligt.

Er kan ook gekozen worden om de enzymatische afbraak van lignine op een andere manier te gebruiken. In plaats van het enzymatisch degraderen van lignine in houtsnippers gevolgd door mechanische verwerking van die houtsnippers, zou er een alternatief kunnen zijn die gebruik maakt van het sulfaat pulpproces. Hierbij wordt de lignine eerst uit het hout verwijderd door middel van het sulfaatproces en daarna enzymatisch afgebroken met behulp van schimmels.
Dit zou betekenen dat er 53 ton/uur lignine (bij 100% verwijdering uit het pulp) vrij zou komen en verwerkt zou moeten worden. Ook hierbij werk je waarschijnlijk met een lange verblijftijd bij de reactie van de schimmels met de lignine. Dit betekent dat er ook bij dit proces erg veel ruimte nodig is, als aan de productiecapaciteit van de onderzochte papierfabriek voldaan moet worden. Dit zou echter een alternatief kunnen zijn voor ons enzymatische pulpproces.

9. Conclusie

Het proces dat door ons is onderzocht en uitgewerkt zou hele grote hoeveelheden materiaal moeten verwerken wil er voldaan worden aan de productiecapaciteit van de Kvarnsveden Mill. Dit heeft als gevolg dat de benodigde unit operations zeer groot moeten zijn en er waarschijnlijk meerdere exemplaren moeten worden aangeschaft, ook is er veel ruimte nodig om dit proces te kunnen opzetten.
De combinatie van chip pile-based reactor en enzymatische degradatie van lignine is in een nog te vroeg onderzoeksstadium om een concrete schatting van het energieverbruik te maken. Het energieverbruik van de rest van de unit operations gezamenlijk wordt geschat op (Aspen) 409 MW.
Het voornaamste deel van de kosten zal bij dit proces liggen bij de grote reactoren. Voor een reactor met een volume van 9658 m^3 zijn de kosten rond de € 3.200.000,- per reactor. Wordt er een manier gevonden waarmee de reactie wordt versneld en dat deze versnelde reactie vervolgens resulteert in minder of kleinere reactoren, dan zal dit financieel gezien zeer gunstig zijn voor dit proces.
Het is echter wel een vrij milieuvriendelijk en ook een relatief veilig proces.
Als voldaan moet worden aan de gebruikte productiecapaciteit is het enzymatische pulpproces niet rendabel. Hoewel het qua duurzaamheid en veiligheid een goed te gebruiken proces is, kan het de grote hoeveelheden niet aan en is het nog maar de vraag of het financieel gezien uit kan. Als er wordt gewerkt met een kleine productiecapaciteit zou het proces uiteindelijk nog redelijk veel kosten. De lange verblijftijd in de reactor is hiervan de grootste oorzaak.
Om dit proces te verbeteren en het uiteindelijk tot een rendabel proces te maken, zou vooral gekeken moeten worden naar de enzymatische activiteit van de schimmels en het type reactor dat gebruikt wordt. Als de degradatie van lignine versneld kan worden door het optimaliseren van het type schimmel of combinatie van verschillende schimmels zou dit enorm veel schelen, aangezien de lange reactietijd van de schimmels met lignine de zogenaamde ‘bottleneck’ is. Het ontwikkelen van een eventuele continue reactor die grote hoeveelheden kan verwerken bij langzame reactietijden zou het proces ook wellicht interessanter maken voor de industrie.

Referenties

[1] Kirk & Farrell, Enzymatic "combustion": the microbial degradation of lignin, 1987.
[2] Sigma-Aldrich, Enzymes for Alternative Energy Research, 2011, http://www.sigmaaldrich.com/life-science/metabolomics/enzyme-explorer/analytical-enzymes/enzymes-for-aer.html#lignin_related_enzymes.
[3] P. Singh, O. Sulaiman, R. Hashim, L.C. Peng, P.F. Rupani, Biopulping of lignocellulosic material using different fungal species: a review, 2010.
[4] Gary M. Scott, Masood Akhtar, Michael J. Lentz and Ross E. Swaney; Engineering, Scale-Up, and Economic Aspects of Fungal Pretreatment of Wood Chips, 1998.
[5] Ángel T. Martínez, Mariela Speranza, Francisco J. Ruiz-Dueñas, Patricia Ferreira, Susana Camarero, Francisco Guillén, María J. Martínez, Ana Gutiérrez, José C. del Río; Biodegradation of lignocellulosics: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin, 2005.
[6] Engineering Toolbox, www.engineeringtoolbox.com.
[7] Storaenso, http://www.storaenso.com/media-centre/publications/annual-report/Documents/Stora_Enso_Sustainability_Report_2010_E_April.pdf.
[8] Penola Pulp Mill, http://www.penolapulpmill.com.au/technical-design.html
[9] Rousselet Robatel, http://www.rousselet-robatel.com/products/laboratory-mixer-settlers.php.
[10]CSD, University of Newcastle, http://csd.newcastle.edu.au/simulations/dist_sim.html.
[11] Simetric, Density of wood, http://www.simetric.co.uk/si_wood.htm
[12] Silva Fennica, Jussi Laurila and Risto Lauhanen, Moisture content of Norway Spruce stump wood at clear cutting areas and roadside storage sites.
[13] Prof. Dr. Annele Hatakka, Biodegradation of lignin, http://www.wiley-ch.de/books/biopoly/pdf/v01_kap05.pdf.
[14] M. Ohkuma, Y. Maeda, T. Johjima, T. Kudo, Lignin degradation and roles of white rot fungi: Study on an efficient symbiotic system in fungus-growing termites and its application to bioremediation, http://www.riken.go.jp/lab-www/library/publication/review/pdf/No_42/42_039.pdf.
[15] BioFuelGroup, Lignin Conversion, http://www.biofuelgroup.com/?page_id=148.
[16] Mike Kleinert & Tanja Barth, Phenols from Lignin, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ceat.200800073/pdf, 2008.
[17] Martin Hofrichter, Review: lignin conversion by manganese peroxidase (MnP)http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141022901005282, 2002.
[18] BREF, Pulp and paper, Integrated pollution prevention and control (IPPC), December 2001.
[19] BREF, Energy efficiency, February 2009.
[20] Gary M. Scott, Scale Up of Biopulping, http://www.esf.edu/pbe/scott/research/scaleup.html, 2003.

Bijlage A

Afkortingenlijst

PFD	=	Proces Flow Diagram
P&ID	=	Piping and Instrumental Diagram
%w	=	gewichtsprocent
HAZOP	=	hazard and operability
FEI	=	Fire & Explosion Index
CEI	=	Chemical Exposure Index
OST	=	On Stream Time
DS	=	Dry Substance

Bijlage B

MSDS

Benzeen (C_6H_6)

Molecuul massa: 78,11 g/mol
Kookpunt: 80,1°C
Smeltpunt: 5,5°C
Vlampunt: -11°C
Dichtheid: 0,8765 g/cm^3

Water (H_2O)

Molecuul massa: 18 g/mol
Kookpunt: 100°C
Smeltpunt: 0°C
Dichtheid: 0,998 g/cm^3

2-methoxyphenol ($C_7H_8O_2$)

Molecuul massa: 124,14 g/mol
Kookpunt: 204-206°C
Smeltpunt: 28°C
Vlampunt: 82°C
Dichtheid: 1,13 g/cm^3

(E)-2,6-dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol ($C_{11}H_{14}O_3$)

Molecuulmassa: 194,23 g/mol
Kookpunt: 305,4°C
Vlampunt: 138,5°C
Dichtheid: 1,098 g/cm^3

2-methoxy-4-vinylphenol ($C_9H_{10}O_2$)

Molecuulmassa: 150,18 g/mol
Kookpunt: 89°C
Vlampunt: 113°C

4-allyl-2-methoxyphenol ($C_{10}H_{12}O_2$)

Molecuulmassa: 164,2 g/mol
Kookpunt: 248°C
Smeltpunt: 9°C
Dichtheid: 1,066 g/cm^3

(E)-2-methoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol ($C_{10}H_{10}O_2$)

Molecuulmassa: 164,2 g/mol
Kookpunt: 252°C
Smeltpunt: -7,5°C

Vlampunt: 110°C

2,6-dimethoxyphenol ($C_8H_{10}O_3$)

Molecuulmassa: 154,17 g/mol
Kookpunt: 261°C
Smeltpunt: 52-56°C
Vlampunt: 140°C

2,6-dimethoxy-4-vinylphenol ($C_{10}H_{12}O_3$)

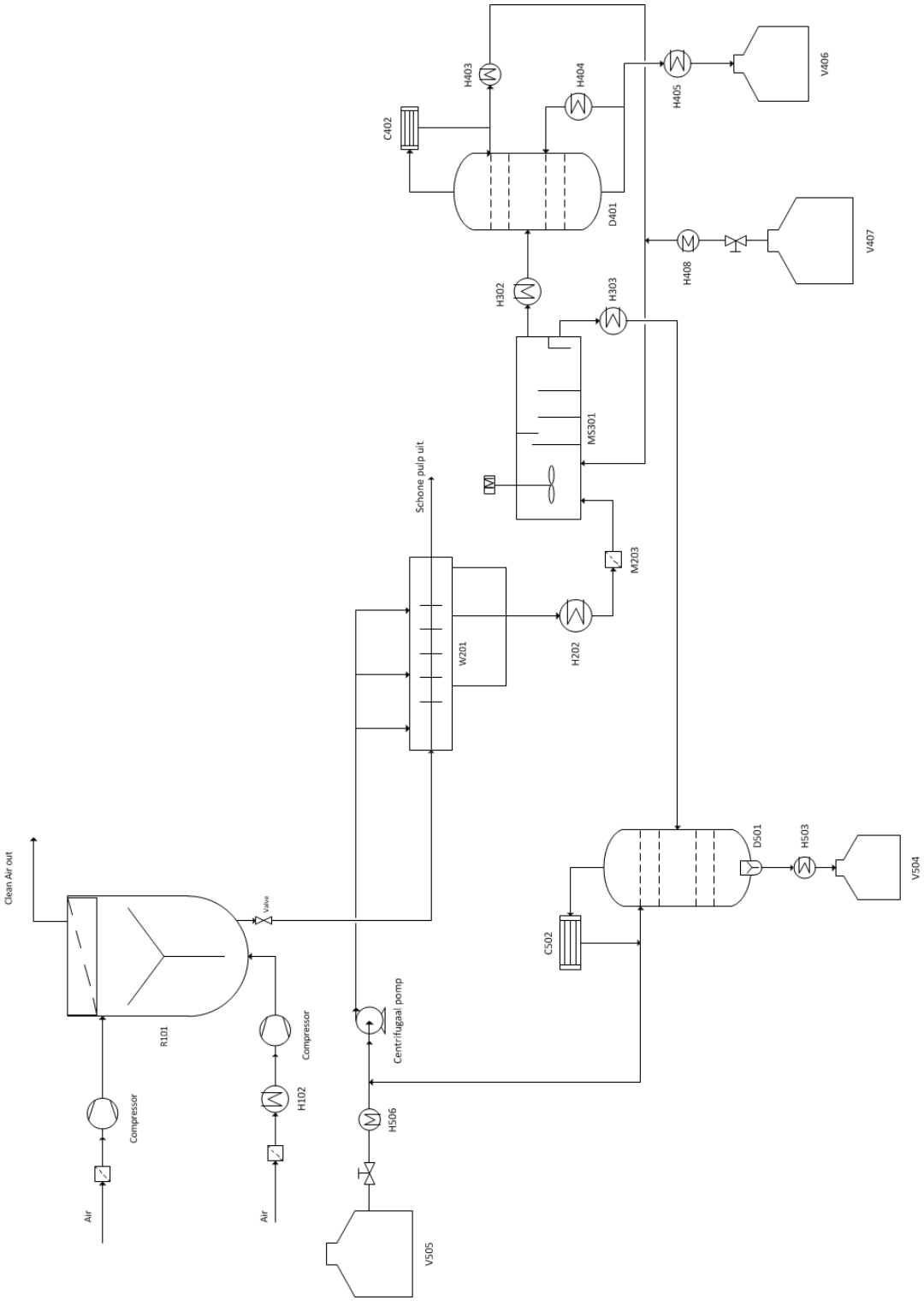
Molecuulmassa: 180,2 g/mol
Kookpunt: 314°C
Smeltpunt: 133°C
Vlampunt: 126°C

4-allyl-2,6-dimethoxyphenol ($C_{11}H_{14}O_3$)

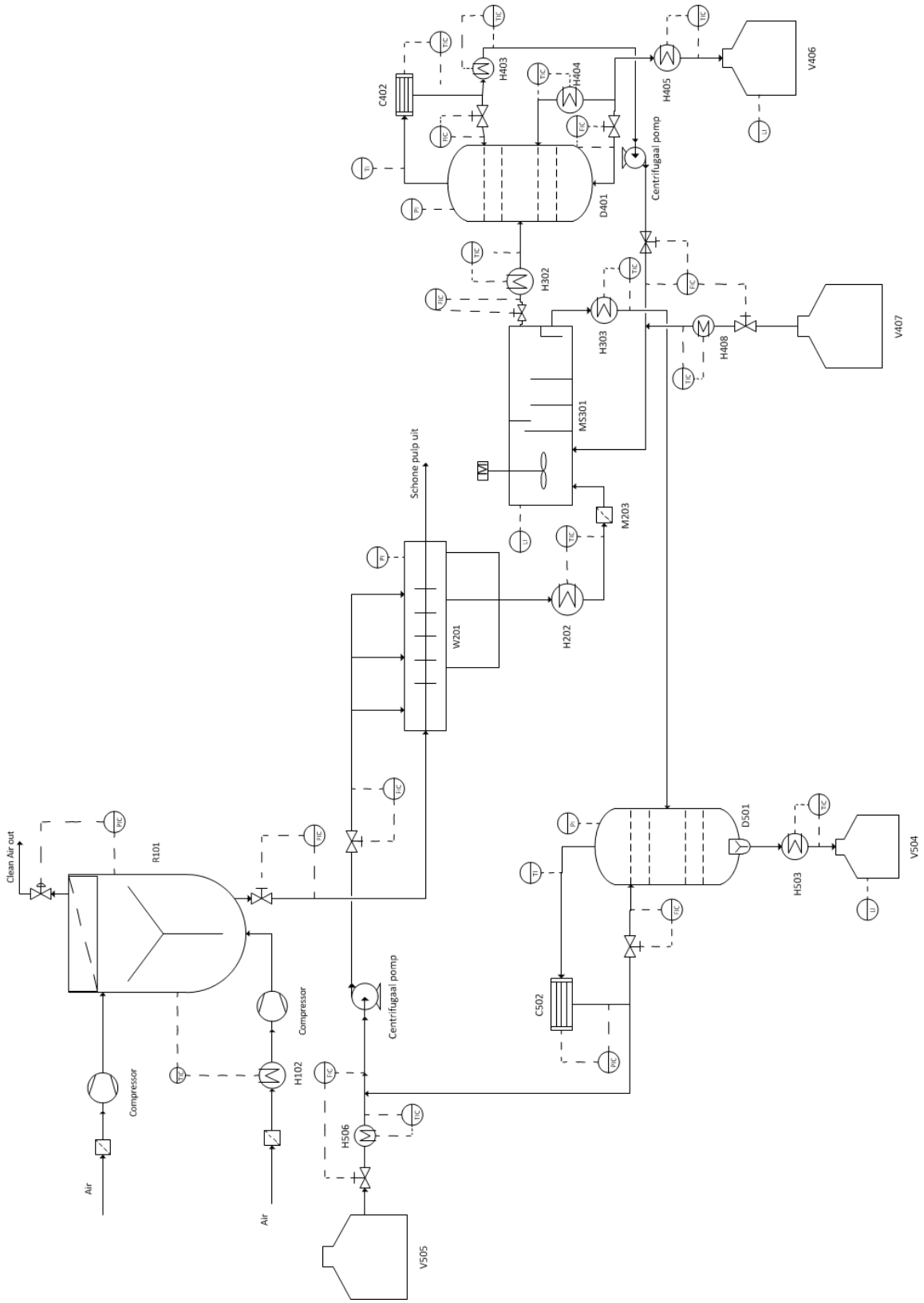
Molecuulmassa: 194,23 g/mol
Kookpunt: 168°C
Vlampunt: 113°C

Bijlage C

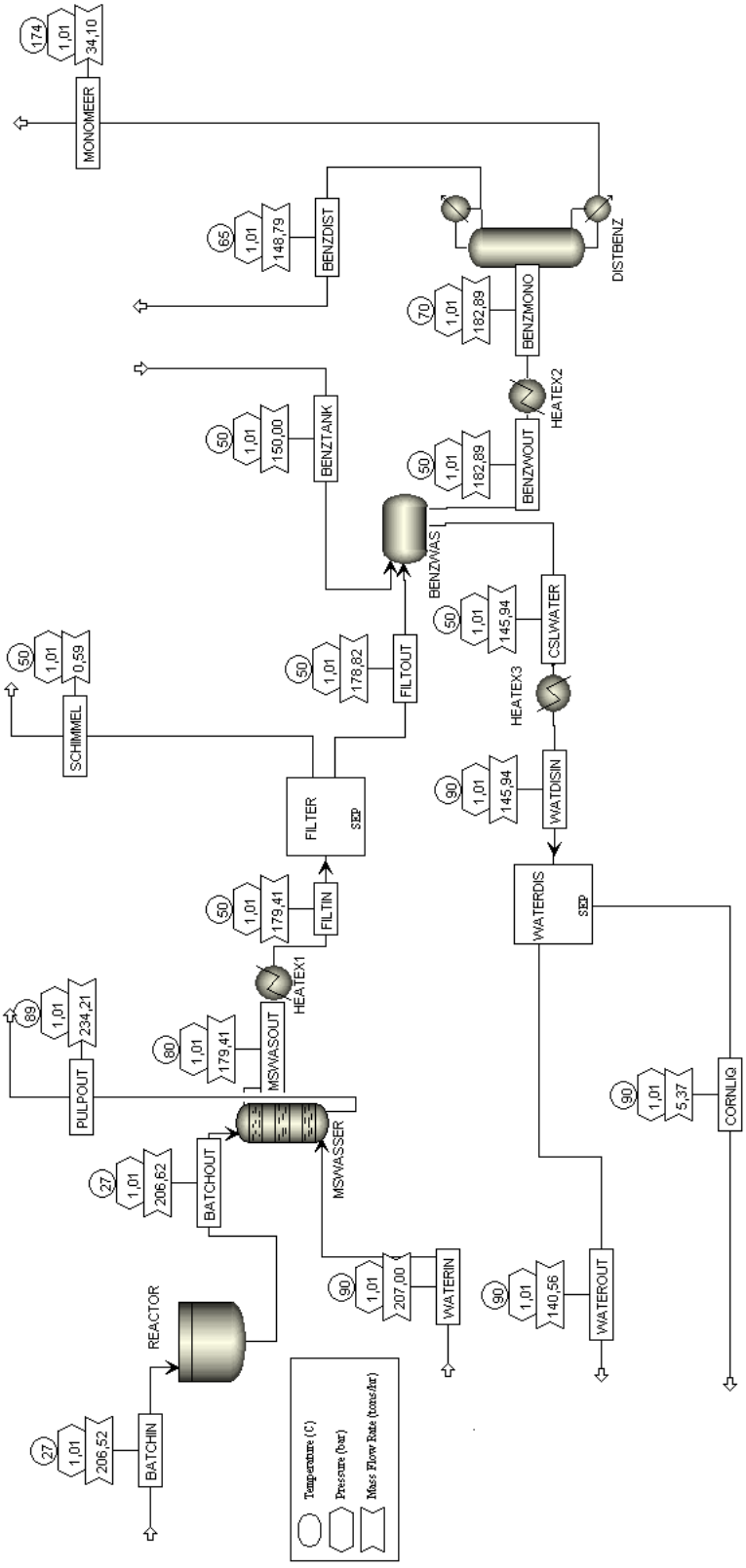
PFD



P&ID


Clean Air out
R101
Compressor
Air
Compressor
H102
Air
H506
V505
Centrifugaal pomp
Schone pulp uit
W201
H202
M203
MS301
H303
H302
H403
H404
H405
V406
V407
H408
C402
D401
Centrifugaal pomp
C502
DS501
H503
V504

Aspen Model


MONOMEER
BENZDIST
DISTBENZ
BENZMONO
HEATEX2
BENZTANK
BENZWOUT
BENZWAS
CSLWATER
HEATEX3
FILTOUT
SCHIMMEL
FILTER
SEP
WATDISIN
WATERDIS
FILTIN
HEATEX1
MSWASOUT
PULPOUT
MSWASSER
BATCHOUT
CORNLIQ
WATERIN
WATEROUT
REACTOR
BATCHIN
Temperature (C)
Pressure (bar)
Mass Flow Rate (tons/hr)

Bijlage D

Massabalansen

		BATCHIN	BATCHOU	BENZDIST	BENZMON	BENZTAN	BENZWOU	CORNLIQ	CSLWATE	FILTIN	FILTOUT
From			REACTOR	DISTBENZ	HEATEX2		BENZWAS	WATERDIS	BENZWAS	HEATEX1	FILTER
To		REACTOR	MSWASSER		DISTBENZ	BENZWAS	HEATEX2		HEATEX3	FILTER	BENZWAS
Substream: ALL											
Mass Flow	TONS/HR	206,52	206,62	148,79	182,89	150,00	182,89	5,37	145,94	179,41	178,82
Substream: MIXED											
Phase:		Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Component Mass Flow											
PULP	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LIGNINE	TONS/HR	33,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MONOMEER	TONS/HR	0,00	33,29	0,05	32,30	0,00	32,30	0,11	0,11	32,41	32,41
SCHIMMEL	TONS/HR	0,60	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,59	0,00
CORNLIQ	TONS/HR	5,43	5,43	0,02	0,02	0,00	0,02	5,26	5,26	5,29	5,29
WATER	TONS/HR	0,00	0,00	0,57	0,57	0,00	0,57	0,00	140,56	141,13	141,13
BENZENE	TONS/HR	0,00	0,00	148,15	150,00	150,00	150,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AIR	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flow	TONS/HR	39,23	39,33	148,79	182,89	150,00	182,89	5,37	145,94	179,41	178,82
Temperature	C	27,00	27,00	65,50	70,00	50,00	50,00	90,00	50,00	50,00	50,00
Pressure	BAR	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Vapor Fraction		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Liquid Fraction		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Solid Fraction		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Average Molecular Weight		116,83	75,09	77,11	84,36	78,11	84,36	18,35	18,03	21,50	21,43
Substream: CISOLID											
Component Mass Flow											
PULP	TONS/HR	167,29	167,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LIGNINE	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MONOMEER	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SCHIMMEL	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CORNLIQ	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
WATER	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BENZENE	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AIR	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flow	TONS/HR	167,29	167,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Temperature	C	27,00	27,00								
Pressure	BAR	1,01	1,01		1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Vapor Fraction		0,00	0,00								
Liquid Fraction		0,00	0,00								
Solid Fraction		1,00	1,00								
Average Molecular Weight		162,14	162,14								

		MONOMEE	MSWASO	PULPOUT	SCHIMMEL	WATDISIN	WATERIN	WATEROU
From		DISTBENZ	MSWASSER	MSWASSER	FILTER	HEATEX3		WATERDIS
To			HEATEX1			WATERDIS	MSWASSER	
Substream: ALL								
Mass Flow	TONS/HR	34,10	179,41	234,21	0,59	145,94	207,00	140,56
Substream: MIXED								
Phase:		Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Component Mass Flow								
PULP	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LIGNINE	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MONOMEER	TONS/HR	32,25	32,41	0,88	0,00	0,11	0,00	0,00
SCHIMMEL	TONS/HR	0,00	0,59	0,02	0,59	0,00	0,00	0,00
CORNLIQ	TONS/HR	0,00	5,29	0,14	0,00	5,26	0,00	0,00
WATER	TONS/HR	0,00	141,13	65,87	0,00	140,56	207,00	140,56
BENZENE	TONS/HR	1,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AIR	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flow	TONS/HR	34,10	179,41	66,92	0,59	145,94	207,00	140,56
Temperature	C	174,32	79,86	89,15	50,00	90,00	90,00	90,00
Pressure	BAR	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Vapor Fraction		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Liquid Fraction		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Solid Fraction		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Average Molecular Weight		142,99	21,50	18,23	985,22	18,03	18,02	18,02
Substream: CISOLID								
Component Mass Flow								
PULP	TONS/HR	0,00	0,00	167,29	0,00	0,00	0,00	0,00
LIGNINE	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MONOMEER	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SCHIMMEL	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CORNLIQ	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
WATER	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BENZENE	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AIR	TONS/HR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flow	TONS/HR	0,00	0,00	167,29	0,00	0,00	0,00	0,00
Temperature	C			89,15				
Pressure	BAR	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Vapor Fraction				0,00				
Liquid Fraction				0,00				
Solid Fraction				1,00				
Average Molecular Weight				162,14				

Bijlage E

Veiligheid

Scenario: Het benzeen wat gebruikt word bevindt zich voornamelijk in drie onderdelen van het proces: de benzeenwasser, de destillatiekolom en een opslagvat. Vanuit het opslagvat wordt het naar de wasser geleid, waar het wordt gemend met een waterige oplossing. Het benzeen wordt in de wasstap vervolgens weer gescheiden van de waterige oplossing en gaat door naar de destillatiekolom. Daar wordt het benzeen gezuiverd en vervolgens teruggeleid in het opslagvat.

Dow FEI benzeen

	benzeen		
DOW F&E Index			Applies to startup, continuous operation and shutdown.
Material Factor (MF)	**16**		**Liquids & Gases Flammability or Combustibility**
Input data:			
Proces temperatuur (FEITp)	**90**	**[°C]**	**Temperature adjustment MF**
Buiten temperatuur (FEITo)	**10**	**[°C]**	**Default should be 10°C.**
NFPAFt	**3**		**Temperature corrected NFPAF**
NFPARt	**0**		**Temperature corrected NFPAR**
Material Factor T corrected (MFt)	**16**		
1. General Process Hazards:	Penalty Factor		Applies under the most hazardous normal operating conditions.
Base Factor:	**1,00**		
A. Exothermic Chemical Reactions:	**0,00**		Applies to process unit.
0. No Exothermic Chemical Reaction	0		
B. Endothermic Process:	**0,20**		Applies only to reactors.
3a. Pyrolysis or Cracking with electric or remote hot gas	0,2		
C. Material Handling and Transfer:	**0,50**		Applies to pertinent Proces Units.
1.Loading and unloading operation where transfer lines are connected and disconected.	0,5		Invloving Class I flammables or LPG-type materials.
0. No warehouse or yard storage involved	0		
D.Enclosed or Indoor Process Units:	**0,90**		Roofed area with 3 or more sides or roofless structure with walls on all sides.
3b. Flammable liquified gas and mass > 4500 kg	0,90		
No mechanical ventilation present	0,00		Only applicable if enclosed area.

E. Access:	**0,00**		1. Access from at least two sides and 2. one access approaches from the roadway.
0. Adequate access present	0,00		
F. Dranage and Spill Control:	**0,50**		Only applicable if Tv < 60 °C.
2b. Flat are around the process unit	0,5		
General Process Hazards Factor (F1):	**3,10**		
2. Special Process Hazards:	Penalty Factor		
Base Factor:	**1,00**		
A. Toxic Material(s):	**0,40**	1,40	Based on NFPAH.
B. Sub-Atmospheric Pressure:	**0,00**	1,40	Applies to trippers, distillation column and some compressor.
0. No Sub-Atmosferic Pressure involved.	0,00		
C. Operation In or Near Flammable Range:	**0,00**	1,40	
2a. Due to equipment or instrument failure in or near flammable range.	0,30		Applicable for process equipment or process storage tanks.
1d. Inerted, closed vapor recovery system is used and its air-tightness can be assured.	0,00		Applicable if C. 1a., 1b. or 1c. is used.
D. Dust Explosion:	**0,00**	1,40	Applied to Any process unit involving dust handling: transferring, blending, grinding, bagging etc.
0. No dust explosion possible; NFPAF=0 or no dust.	0,00		Bij FEITo is deze sFEITof geen vaste sFEITof!
0. Not applicable.	0,00		Applicable to dust with NFPAF>0
E. Relief Pressure:	**0,16**	1,56	
Input data:			
Operating Pressure (Pp):	**1,014**	[bar]	pressure in bar absolute.
Relief Pressure (Pr):	**1,1**	[bar]	
1. Flammable & Combustible liquids (FEITp>Tv or Tv<FEITo).	0,16		based on Pp not corrected for Pr.
0. Not applicable.	1,00		
F. Low Temperature:	**0,00**	1,56	Applied for normal and abnormal operating conditions.
0. Not applicable due to material choise or absence of needed abnormal operating conditions.	0,00		
G. Quantity of Flammable/Unstable Material:	**0,00**	1,56	
Input data:			
Mass of material involved (Qhm):	**50**	[ton]	Quantity unit is 1000 kg
0. Not applicable, due to Tv>60°C, FEITp,Tv or Nr<2.	0,00		0
H. Corrosion and Erosion:	**0,00**	1,56	NHPAF>1
0. No corrosion is anticipated.	0,00		
I. Leakage - Joints and Packing:	**0,30**	1,86	NHPAF>1
2. Regular leakage problems at pumps, compressors and joints flange.	0,30		
J Use of Fired equipment:	**0,19**	2,05	NHPAF>1
Input data:			
Distance to anticipated process unit (Df):	20	[m]	

1a Process unit with FEITp > Tv.	0,19		Distance to process unit with NFPAF>1 material.
K. Hot Oil Heat Exchange System:	**0,00**	2,05	Depending of TpHO, TvHO en TbHO.
Input data:			
Quantity of heat exchanger system (active part)	10	[m^3]	
Process temperature HO (TpHO):	264	[°C]	
Flash point HO (TvHO):	260	[°C]	
Boiling point HO (TbHO):	271	[°C]	
0. No hot oil heat exchanger system is ussed.	0,00		
L. Rotating Equipment:	**0,50**		
2. Rotating equipment: pump > 75 hp.	0,50		
Special Process Hazards Factor (F2):	2,6		
Process Unit Hazards Factor (F1*F2)=F3:	7,9		
Fire and Explosion Index (F3*MF=F&EI):	**127**		**Degree of Hazard INTERMIDIATE**
	106	[ft]	
	32	[m]	**Radius of exposure**

2-methoxyfenol

	2-methoxyfenol		
DOW F&E Index			Applies to startup, continuous operation and shutdown.
Material Factor (MF)	**10**		**Liquids & Gases Flammability or Combustibility**
Input data:			
Proces temperatuur (FEITp)	**90**	**[°C]**	**Temperature adjustment MF**
Buiten temperatuur (FEITo)	**10**	**[°C]**	**Default should be 10°C.**
NFPAFt	**3**		**Temperature corrected NFPAF**
NFPARt	**0**		**Temperature corrected NFPAR**
Material Factor T corrected (MFt)	**16**		
1. General Process Hazards:	Penalty Factor		Applies under the most hazardous normal operating conditions.
Base Factor:	**1,00**		
A. Exothermic Chemical Reactions:	**0,00**		Applies to process unit.
0. No Exothermic Chemical Reaction	0		
B. Endothermic Process:	**0,20**		Applies only to reactors.
3a. Pyrolysis or Cracking with electric or remote hot gas	0,2		
C. Material Handling and Transfer:	**0,50**		Applies to pertinent Proces Units.
1.Loading and unloading operation where transfer lines are connected and disconected.	0,5		Invloving Class I flammables or LPG-type materials.
0. No warehouse or yard storage involved	0		

D.Enclosed or Indoor Process Units:	**0,90**		Roofed area with 3 or more sides or roofless structure with walls on all sides.
3b. Flammable liquified gas and mass > 4500 kg	0,90		
No mechanical ventilation present	0,00		Only applicable if enclosed area.
E. Access:	**0,00**		1. Access from at least two sides and 2. one access approaches from the roadway.
0. Adequate access present	0,00		
F. Dranage and Spill Control:	**0,00**		Only applicable if Tv < 60 °C.
2b. Flat are around the process unit	0,5		
General Process Hazards Factor (F1):	**2,60**		
2. Special Process Hazards:	Penalty Factor		
Base Factor:	**1,00**		
A. Toxic Material(s):	**0,20**	1,20	Based on NFPAH.
B. Sub-Atmospheric Pressure:	**0,00**	1,20	Applies to trippers, distillation column and some compressor.
0. No Sub-Atmosferic Pressure involved.	0,00		
C. Operation In or Near Flammable Range:	**0,00**	1,20	
2a. Due to equipment or instrument failure in or near flammable range.	0,30		Applicable for process equipment or process storage tanks.
1d. Inerted, closed vapor recovery system is used and its air-tightness can be assured.	0,00		Applicable if C. 1a., 1b. or 1c. is used.
D. Dust Explosion:	**0,00**	1,20	Applied to Any process unit involving dust handling: transferring, blending, grinding, bagging etc.
0. No dust explosion possible; NFPAF=0 or no dust.	0,00		FEITo < Ts
0. Not applicable.	0,00		Applicable to dust with NFPAF>0
E. Relief Pressure:	**0,16**	1,36	
Input data:			
Operating Pressure (Pp):	**1,014**	[bar]	pressure in bar absolute.
Relief Pressure (Pr):	**1,1**	[bar]	
1. Flammable & Combustible liquids (FEITp>Tv or Tv<FEITo).	0,16		based on Pp not corrected for Pr.
0. Not applicable.	1,00		
F. Low Temperature:	**0,00**	1,36	Applied for normal and abnormal operating conditions.
0. Not applicable due to material choise or absence of needed abnormal operating conditions.	0,00		
G. Quantity of Flammable/Unstable Material:	**0,00**	1,36	
Input data:			
Mass of material involved (Qhm):	**50**	[ton]	Quantity unit is 1000 kg
0. Not applicable, due to Tv>60°C, FEITp,Tv or Nr<2.	0,00		0
H. Corrosion and Erosion:	**0,00**	1,36	NHPAF>1
0. No corrosion is anticipated.	0,00		
I. Leakage - Joints and Packing:	**0,30**	1,66	NHPAF>1

2. Regular leakage problems at pumps, compressors and joints flange.	0,30		
J Use of Fired equipment:	**0,19**	1,85	NHPAF>1
Input data:			
Distance to anticipated process unit (Df):	20	[m]	
1a Process unit with FEITp > Tv.	0,19		Distance to process unit with NFPAF>1 material.
K. Hot Oil Heat Exchange System:	**0,00**	1,85	Depending of TpHO, TvHO en TbHO.
Input data:			
Quantity of heat exchanger system (active part)	10	[m^3]	
Process temperature HO (TpHO):	264	[°C]	
Flash point HO (TvHO):	260	[°C]	
Boiling point HO (TbHO):	271	[°C]	
0. No hot oil heat exchanger system is ussed.	0,00		
L. Rotating Equipment:	**0,50**		
2. Rotating equipment: pump > 75 hp.	0,50		
Special Process Hazards Factor (F2):	2,4		
Process Unit Hazards Factor (F1*F2)=F3:	6,1		
Fire and Explosion Index (F3*MF=F&EI):	**98**		**Degree of Hazard INTERMIDIATE**
	82	[ft]	
	25	[m]	**Radius of exposure**

HAZOP

Reactor (R101)

Afwijking	**Oorzaak**	**Consequenties**	**Veiligheidsmaatregel**	**Actie**
Te hoge druk	*Bij verstopping van de leidingen als de pulp uit de reactor stroomt * Klep te nauw bij uitstroom van de pulp	*Als de pulp niet door stroomt, loopt de druk steeds hoger op, wat uiteindelijk zorgt voor beschadiging van de reactor	*Pressure indicator op reactor * Pressure safety valve opent * Flow indicator controller aangesloten op klep	*Bij verstopping fabriek stil leggen en verstopping verhelpen * Als de klep te nauw is, klep verder open laten gaan
Te lage druk	n.v.t.			
Te hoge temperatuur	* Broeien door de schimmels *Warmte wordt niet goed afgevoerd doordat de luchstroom niet koud genoeg is	* De enzymen van de schimmels sterven * Lignine wordt niet meer afgebroken	* Temperatuur indicator controller op reactor aangesloten, en regelt via een warmtewisselaar de temperatuur van de luchtstroom	* Als de temperatuur in de reactor te hoog komt te liggen wordt de luchtstroom verder afgekoeld
Te lage temperatuur	* Luchstroom is te koud waardoor er te hard afgekoeld wordt	* De schimmels groeien steeds minder snel * Afbraak lignine verloopt vele malen langzamer	* Temperatuur indicator controller op reactor aangesloten, en regelt via een warmtewisselaar de temperatuur van de luchtstroom	* Als de temperatuur in de reactor te laag komt te liggen wordt de luchtstroom verwarmd
Te hoog peil	n.v.t.			
Te laag peil	n.v.t.			
Te hoge flow (bij verlaten reactor)	* De druk van de lucht op de pulp is te hoog	* Opvolgende reactoren kunnen het niet meer goed verwerken * Werking (reiniging, zuivering, etc.) van de reactoren wordt slechter	* Flow indicator controller aangesloten op klep	* Als de flow te hoog ligt wordt de klep verder dicht gedraaid
Te lage flow (bij verlaten reactor)	* De druk van de lucht op de pulp is te laag	* Capaciteit van de reactoren komt lager te liggen	* Flow indicator controller aangesloten op klep	* Als de flow te laag ligt wordt de klep verder geopend

	* De leidingen zitten verstopt	*Fabriek leidt verlies		* Als de leidingen verstopt zitten wordt de fabriek stil gelegd om de verstopping te verhelpen

Wasser (W201)

Afwijking	**Oorzaak**	**Consequenties**	**Veiligheidsmaatregel**	**Actie**
Te hoge druk	* Verstopping van apparaat *Bij verstopping van de leidingen * Als er te veel water en pulp tegelijk aanwezig is	* Als het niet door kan stromen, zal de druk steeds hoger oplopen, wat uiteindelijk zal resulteren in een beschadigde/kapotte wasser	* Pressure indicator op de wasser * Flow indicator controller op de pulpstroom en de waterstroom	* Bij een te hoge druk wordt het apparaat uitgeschakeld en de fabriek stil gelegd en de verstopping verholpen *Bij te hoge stromen wordt de klep verder dicht gedraaid
Te lage druk	n.v.t.			
Te hoge temperatuur	* De waterdamp is in sectie 500 door de condensor niet ver genoeg afgekoeld	* Water komt als gas binnen in plaatst van als vloeistof	* Temperatuur indicator controller na de condensor in sectie 500	* Als de temperatuur van het water te hoog komt te liggen gaat de condensor in sectie 500 harder koelen
Te lage temperatuur	* De condensor in sectie 500 koelt te hard	* Pulp wordt niet meer goed genoeg gereinigd * Het rendement van de wasser wordt lager	* Temperatuur indicator controller na de condensor in sectie 500	* Als de temperatuur van het water te laag komt te liggen gaat de condensor in sectie 500 minder hard koelen
Te hoog peil	n.v.t.			
Te laag peil	n.v.t.			
Te hoge flow	* Er wordt te veel pulp en/of water toegevoerd doordat de klep te ver open staat	* De wasser komt te vol te zitten, de druk kan hierdoor oplopen, wat de wasser kan	* Pressure indicator op de wasser * Flow indicator controller aangesloten op een	* De klep van de waterstroom en/of pulpstroom wordt verder dicht gedraaid als de flow

		beschadigen of waardoor hij verstopt komt te zitten	klep, op de waterstroom en pulpstroom	te hoog is * Als de druk te hoog komt te liggen wordt de fabriek stil gelegd (zie ook te hoge druk)
Te lage flow	* Er wordt te weinig pulp en/of water toegevoerd doordat de klep te ver gesloten is	* De capaciteit van de wasser verlaagt, waardoor de fabriek verlies leidt	* Flow indicator controller aangesloten op een klep, op de waterstroom en pulpstroom	* De klep van de waterstroom en/of pulpstroom wordt verder open gedraaid als de flow te laag is

Mixer-settler (MS301)

Afwijking	**Oorzaak**	**Consequenties**	**Veiligheidsmaatregel**	**Actie**
Te hoge druk	n.v.t.			
Te lage druk	n.v.t.			
Te hoge temperatuur	* Waterstroom wordt niet voldoende afgekoeld door de warmtewisselaar * Benzeen wordt niet voldoende afgekoeld door de condensor	* Bij een te hoge temperatuur kan benzeen gaan verdampen	* Temperatuur indicator controller op de warmtewisselaar en condensor	* Als de temperatuur te hoog komt te liggen gaan de warmtewisselaar en condensor harder koelen
Te lage temperatuur	* Waterstroom wordt te hard afgekoeld door de warmtewisselaar * Benzeen wordt te hard afgekoeld door de condensor	* Temperatuur verlies zorgt voor energie verlies in het proces	* Temperatuur indicator controller op de warmtewisselaar en condensor	* Als de temperatuur te hoog komt te liggen gaan de warmtewisselaar en condensor minder hard koelen
Te hoog peil	* Er komt te veel water en/of benzeen het mixer gedeelte in doordat de flow te hoog is * Er wordt te weinig water en/of benzeen afgevoerd in het settler gedeelte	* Overstroming van water en benzeen uit het apparaat	* Level indicator op het mixer gedeelte * Flow indicator controller die de klep verder open of dicht kan zetten	* Als er te veel benzeen en/of water wordt toegevoerd wordt de klep verder dicht gedraaid * Als er te weinig benzeen en/of water wordt afgevoerd wordt de klep verder open gedraaid

Te laag peil	* Er komt te weinig water en/of benzeen het mixer gedeelte in doordat de flow te hoog is * Er wordt te veel water en/of benzeen afgevoerd in het settler gedeelte	* Verminderde capaciteit van de mixer-settler, waardoor de fabriek verlies leidt	* Level indicator op het mixer gedeelte * Flow indicator controller die de klep verder open of dicht kan zetten	* Als er te weinig benzeen en/of water wordt toegevoerd wordt de klep verder open gedraaid * Als er te veel benzeen en/of water wordt afgevoerd wordt de klep verder dicht gedraaid
Te hoge flow	* De klep staat te ver open	* Level in de mixer kan flink toenemen, waardoor overstroming plaats kan vinden * Vindt geen optimale overdracht meer plaats (organische monomeren naar benzeen laag) * Te weinig tijd voor het vormen van een goede scheidingslaag tussen benzeen en water	* Level indicator op het mixer gedeelte * Flow indicator controller die de klep verder open of dicht kan zetten	* Als er te veel benzeen en/of water wordt toegevoerd wordt de klep verder dicht gedraaid
Te lage flow	* De klep staat te ver dicht	* Level in de mixer kan flink afnemen, waardoor de capaciteit van de mixer-settler verminderd	* Level indicator op het mixer gedeelte * Flow indicator controller die de klep verder open of dicht kan zetten	* Als er te weinig benzeen en/of water wordt toegevoerd wordt de klep verder open gedraaid

Destillatie kolom (D401)

Afwijking	**Oorzaak**	**Consequenties**	**Veiligheidsmaatregel**	**Actie**
Te hoge druk	* Er komt te veel voedingsstroom de destillatie kolom in * De temperatuur komt te hoog te liggen	* Te hoge druk beschadigd de destillatie kolom	* Pressure indicator op de destillatie kolom	* Er wordt minder warmte toegevoegd, zodat de druk ook weer daalt * De voedingsstroom wordt verkleind * Bij een dramatische druk toename wordt de

				destillatie kolom uitgezet en de fabriek wordt stil gelegd
Te lage druk	n.v.t.			
Te hoge temperatuur	* Er wordt te veel warmte toegevoegd voor het proces * De voedingsstroom komt te warm binnen *De reflux stromen komen te warm binnen	* Toename van de temperatuur kan ervoor zorgen dat de scheidingsmethode niet meer werkt * Een te hoge temperatuur kan de druk in de destillatie kolom laten toenemen	* Temperatuur indicator op de uitgaande stroom * Temperatuur indicator controller op beide reflux stromen * Temperatuur indicator controller op de voedingsstroom	* Er wordt minder warmte aan het proces toegevoegd * De reflux stromen worden verder afgekoeld * De voedingsstroom wordt verder afgekoeld
Te lage temperatuur	* Er wordt te weinig warmte toegevoegd voor het proces * De voedingsstroom komt te koud binnen * De reflux stromen komen te koud binnen	* Daling van de temperatuur zorgt ervoor dat de scheidingsmethode niet meer werkt	* Temperatuur indicator op de uitgaande stroom * Temperatuur indicator controller op beide reflux stromen * Temperatuur indicator controller op de voedingsstroom	* Er wordt meer warmte aan het proces toegevoegd * De reflux stromen worden minder ver afgekoeld * De voedingsstroom wordt minder ver afgekoeld
Te hoog peil	n.v.t.			
Te laag peil	n.v.t.			
Te hoge flow	* De voedingsstroom is te groot * Er wordt te veel terug de destillatie kolom in geleidt	* Er bevindt zich te veel vloeistof in de destillatie kolom, waardoor de scheiding niet meer optimaal werkt	* Flow indicator controller op voedingsstroom en reflux stromen	* De klep van de voedingsstroom wordt verder dicht gezet * De klep van de reflux stromen wordt verder dicht gezet
Te lage flow	* De voedingsstroom is te klein * Er wordt te weinig terug de destillatie kolom in geleidt	* Er bevindt zich te weinig vloeistof in de destillatie kolom, waardoor niet de maximale capaciteit van de destillatie	* Flow indicator controller op voedingsstroom en reflux stromen	* De klep van de voedingsstroom wordt verder open gezet * De klep van de reflux stromen

		kolom bereikt wordt. Dit leidt tot verlies van de fabriek		wordt verder open gezet

Destillatie kolom (D501)

Afwijking	**Oorzaak**	**Consequenties**	**Veiligheidsmaatregel**	**Actie**
Te hoge druk	* Er komt te veel voedingsstroom de destillatie kolom in * De temperatuur komt te hoog te liggen	* Te hoge druk beschadigd de destillatie kolom	* Pressure indicator op de destillatie kolom	* Er wordt minder warmte toegevoegd, zodat de druk ook weer daalt * De voedingsstroom wordt verkleind * Bij een dramatische druk toename wordt de destillatie kolom uitgezet en de fabriek wordt stil gelegd
Te lage druk	n.v.t.			
Te hoge temperatuur	* Er wordt te veel warmte toegevoegd voor het proces * De voedingsstroom komt te warm binnen *De reflux stroom komt te warm binnen	* Toename van de temperatuur kan ervoor zorgen dat de scheidingsmethode niet meer werkt * Een te hoge temperatuur kan de druk in de destillatie kolom laten toenemen	* Temperatuur indicator op de uitgaande stroom * Temperatuur indicator controller op reflux stroom * Temperatuur indicator controller op de voedingsstroom	* Er wordt minder warmte aan het proces toegevoegd * De reflux stroom wordt verder afgekoeld * De voedingsstroom wordt verder afgekoeld
Te lage temperatuur	* Er wordt te weinig warmte toegevoegd voor het proces * De voedingsstroom komt te koud binnen * De reflux stroom komt te koud binnen	* Daling van de temperatuur zorgt ervoor dat de scheidingsmethode niet meer werkt	* Temperatuur indicator op de uitgaande stroom * Temperatuur indicator controller op reflux stroom * Temperatuur indicator controller op de voedingsstroom	* Er wordt meer warmte aan het proces toegevoegd * De reflux stroom wordt minder ver afgekoeld * De voedingsstroom wordt minder ver afgekoeld
Te hoog peil	n.v.t.			
Te laag peil	n.v.t.			

Te hoge flow	* De voedingsstroom is te groot * Er wordt te veel terug de destillatie kolom in geleidt	* Er bevindt zich te veel vloeistof in de destillatie kolom, waardoor de scheiding niet meer optimaal werkt	* Flow indicator controller op voedingsstroom en reflux stroom	* De klep van de voedingsstroom wordt verder dicht gezet * De klep van de reflux stroomwordt verder dicht gezet
Te lage flow	* De voedingsstroom is te klein * Er wordt te weinig terug de destillatie kolom in geleidt	* Er bevindt zich te weinig vloeistof in de destillatie kolom, waardoor niet de maximale capaciteit van de destillatie kolom bereikt wordt. Dit leidt tot verlies van de fabriek	* Flow indicator controller op voedingsstroom en reflux stroom	* De klep van de voedingsstroom wordt verder open gezet * De klep van de reflux stroom wordt verder open gezet

F. Sulfiet pulpproces

Een alternatief proces om lignine te verwijderen is het zogenaamde sulfiet pulpproces. Dit proces wordt in de industrie grootschalig gebruikt, hoewel tegenwoordig slechts minder dan 10% van de totale pulpproductie verloopt via het sulfiet pulpproces. Ook is in de afgelopen 10 jaar geen nieuwe sulfiet pulpfabriek gebouwd.
De pulp die gemaakt wordt met dit proces is dan vaak ook voor speciale doeleinden in de papierindustrie. De voornaamste redenen waarom het sulfietproces niet zo vaak gebruikt wordt zijn:

- Dennenhout is als grondstof niet mogelijk voor dit proces, dit limiteert de hoeveelheid materialen die gebruikt kan worden.
- De sterkte van het pulp uit het sulfietproces is over het algemeen niet zo goed als die van het pulp uit het veelgebruikte Kraft (sulfaat) proces.
- Het degradeert lignine niet dermate zoals andere veelgebruikte processen dat wel doen.
- Het sulfiet proces bevat een aantal milieuonvriendelijke onderdelen waar rekening mee moet worden gehouden. Dit brengt hoge kosten met zich mee, wat het sulfietproces economisch een stuk minder aantrekkelijk maakt.

Het grote voordeel aan sulfiet pulpen is dat het proces heel flexibel is. Door aanpassing van de pH van het proces kunnen verschillende soorten pulp worden verkregen die voor uiteenlopende doeleinden gebruikt kunnen worden. Ook wordt vergeleken met de andere processen een helder pulp verkregen, wat minder gebleekt hoeft te worden dan bij bijvoorbeeld het Kraft (sulfaat) proces.
De reacties die in het proces worden gebruikt staan hieronder weergegeven:

De productie van het sulfiet:

$$SO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2SO_3$$

Counterionen

$M=K^+ Na^+ NH_4^+$

$$H_2SO_3 + MOH \Leftrightarrow MHSO_3 + H_2O$$

$$MHSO_3 + MOH \Leftrightarrow M_2SO_3 + H_2O$$

$M = Mg^{2+} Ca^{2+}$

$$MCO_3 + 2H_2SO_3 \Leftrightarrow M(HSO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

$$M(HSO_3)_2 + MCO_3 \Leftrightarrow 2\,MSO_3 + CO_2 + H_2O$$

Pulping en lignine degradatie:

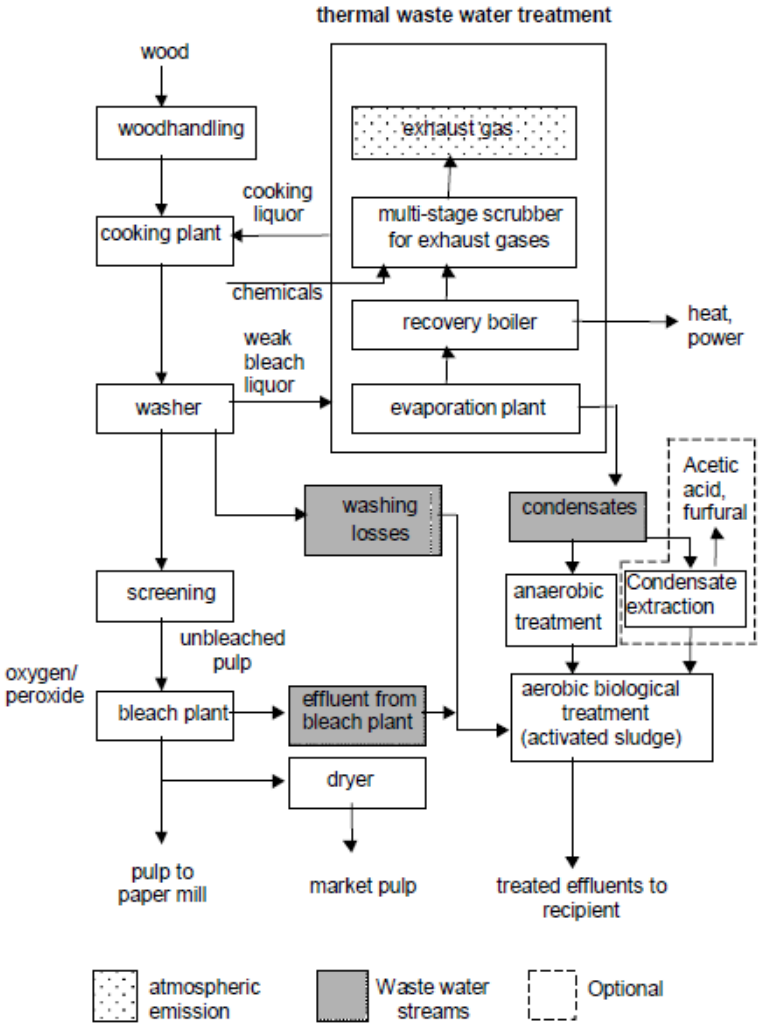
$$R\text{-}O\text{-}R' + H^+ \rightarrow R^+ + R'OH$$

$$R^+ + HSO_{3-} \rightarrow R\text{-}SO_3H$$

Door te variëren met de hoeveelheden zuur en counterionen kan de pH aangepast worden en daarmee de uiteindelijke eigenschappen van het pulp.

Een lager pH zorgt er voor dat er meer bindingen worden verbroken en zal resulteren in een minder sterk maar flexibeler pulp.

Het proces van het sulfiet pulpen staat weergegeven in figuur 18. In de eerste stap wordt het hout verwerkt (van bomen naar houtsnippers). Vervolgens wordt de zogenaamde cooking liquor aan de houtsnippers toegevoegd, deze liquor bevat de chemicaliën die zorgen voor de reacties die met het pulp plaatsvinden. Na het wassen gaat het pulp vervolgens verder naar het screenen waar het pulp wordt gesorteerd. Het dan nog ongebleekte pulp wordt als laatste stap gebleekt en kan uiteindelijk naar een papierfabriek vervoerd worden of rechtstreeks worden verkocht.
De chemicaliën en afvalstoffen die uit de kookstap en de wasstap vandaan komen worden gezuiverd of gerecycled. De afvalgassen worden door een scrubber geleid en verdwijnen vervolgens in de atmosfeer. Een deel van de afvalvloeistoffen wordt via een verdamper in een boiler gebruikt om daar weer energie uit te halen. Het andere deel van de chemicaliën en afvalstoffen wordt gezuiverd of afgebroken door een aantal stappen, dat onder andere bestaat uit anearobische verwerking gevolgd door biologische afbraak onder aerobische condities.



Figuur 26: Het sulfiet pulpproces