

Energimyndighetens titel på projektet – svenska Metanol till jet	
Energimyndighetens titel på projektet – engelska Methanol to jet	
Universitet/högskola/företag Luleå tekniska universitet	Avdelning/institution Kemiteknik/ Institutionen för samhällsbyggnad och naturresurser
Adress 97187 Luleå	
Namn på projektledare Jonas Hedlund	
Namn på ev övriga projektdeltagare Judith Hernandez Cabello, Elisabeth Wetterlund, Zeenat Farooq, Sennai Mesfun, Erik Furusjö, Alexandra Bernlind, Tomasz Janosik, Mirva Niinipuu, Alexander Minidis, Martin Hedberg, Fredrik Granberg	
Nyckelord: 5-7 st Förnybart, Flygbränsle, Aromater, Metanol, Biomassa	

Förord

Projektet finansierades av energimyndigheten och av Haldor Topsoe.

Innehållsförteckning

Contents

Förord.....	1
Innehållsförteckning	1
Sammanfattning	2
Summary	2
Inledning/Bakgrund	3
Genomförande	5
AP1. Direkt omsättning av metanol till destillat.....	6
AP2. Vätebehandling och fraktionering av destillat till blandningar av jetbränslekomponenter	6
AP3. Processmodellering, systemanalys och genomförbarhetsbedömning.....	7
Resultat	9
AP1. Direkt omsättning av metanol till destillat.....	9
AP2. Vätebehandling och fraktionering av destillat till blandningar av jetbränslekomponenter	11
AP3. Processmodellering, systemanalys och genomförbarhetsbedömning.....	15
Diskussion.....	18
Publikationslista / Referenser, källor	19

Sammanfattning

Projektet gick ut på att utveckla en helt ny och enkel process för tillverkning av biojetbränsle direkt från biometanol med hjälp av en ny katalysator som Luleå Tekniska Universitet (LTU) utvecklat och patenterat. En industriell katalysator utvärderades som jämförelse. Vid de bästa reaktionsbetingelserna som identifierades genererade den nya katalysatorn biokolväten som bestod av 34 vikt% tyngre kolväten som är lämpliga i jetbränsle, 45 vikt% lättare kolväten som är lämpliga för bensin och 21 vikt% gas som är lämpligt för vidare omvandling till jetbränsle eller bensin. Den nya katalysatorn var mycket stabil och deaktiverades endast mycket långsamt och var på alla sätt bättre än den industriella katalysatorn. De tyngre kolvätena har ett kokpunktintervall på 150–200 °C och består mestadels av aromater. För att uppnå en slutprodukt med lämplig aromathalt (specifikationskrav 8–30% v/v), utfördes även kontinuerlig katalytisk hydrodeoxygenering av en representativ blandning av vegetabiliska fetter i miniraffinaderiet vid RISE till en mellanprodukt bestående av linjära mättade kolväten. Mellanprodukten isomeriserades därefter, vilket resulterade i en blandning av alifatiska kolväten lämplig för spädning med den tyngre kolvätefraktionen erhållen från biometanol. Efter en slutlig fraktionering för justering av kokpunktintervallet erhöles ett helt förnybart biojetbränsle med goda egenskaper. En teknoekonomisk analys av värdekedjan för kolväten från metanol, inklusive olika koncept för produktion av förnybar metanol, visade att produktionskostnaden skulle vara jämförbar eller bättre än de i sammanhanget mest relevanta produktionskoncepten för biojetbränsle.

Sammanfattningsvis blev projektet mycket lyckat med lovande resultat och nästa steg blir att vidareutveckla LTUs katalysator för att ytterligare förbättra utbytet av tyngre kolväten lämpliga för jetbränsle.

Summary

The goal of the project was to develop a completely new and straightforward process for the production of biojet fuel directly from biomethanol using a new catalyst developed and patented by Luleå Tekniska Universitet (LTU). An industrial catalyst was evaluated for comparison. At the best identified conditions in the project, the new catalyst generated biohydrocarbons consisting of 34 wt% heavier hydrocarbons suitable for jet fuel, 45 wt% lighter hydrocarbons suitable for gasoline, and 21 wt% gas suitable for further conversion to jet fuel or gasoline. The new catalyst was very stable, deactivated very slowly, and was in every way better than the industrial catalyst. The heavier hydrocarbons have a boiling point range of 150–200 °C and consist mostly of aromatics. To achieve a final product with a suitable aromatic content (8–30% v/v), continuous catalytic hydrodeoxygenation of a representative mixture of vegetable fats was carried out in the mini-refinery at RISE yielding an intermediate product consisting of straight saturated hydrocarbons. This intermediate product was then isomerized, resulting in a mixture of aliphatic hydrocarbons suitable for blending with the heavier hydrocarbon fraction obtained from biomethanol. After a final fractionation to adjust the boiling point range, a fully renewable biojet fuel with

desired properties was obtained. A techno-economic analysis of the value chain of hydrocarbons from methanol, including different concepts for production of renewable methanol, showed that the production cost would be comparable to or better than the most relevant alternative production routes for biojet fuel.

In summary, the project was very successful with promising results and the next step will be to further develop LTU's catalyst to improve the yield of heavier hydrocarbons suitable for jet fuel.

Inledning/Bakgrund

Den nuvarande kommersiella och planerade produktionen av biojetbränsle domineras helt av HEFA-tekniken, som använder ett mycket begränsat råmaterial i form av oljor och fetter, liknande HVO. För en mycket större produktion av biojetbränsle är det nödvändigt att införa tekniker för att effektivt producera jetbränsle från lignocellulosa, i första hand skogsbaserade restprodukter och biprodukter, eftersom denna råvara är mycket rikligare, särskilt i Sverige, men också i många andra länder.

Relevanta ASTM-certifierade jetbränslen i form av syntetisk paraffinfotogen (SPK) kan framställas av biomassa genom Fischer Tropsch (FT)-processen och genom alkohol-till-jet-processen (ATJ). ATJ-SPK produceras genom jäsnings av socker till etanol och butanol följt av katalytisk dehydrering och oligomerisering. Dessa bränslen framställs endast från cellulosa- och hemicellulosafraktionen av trä, vilket naturligtvis minskar utbytet från trä drastiskt. Följaktligen har mycket forskning ägnats åt att hitta en tillämpning med hög volym och högt värde för ligninfraktionen, hittills med begränsad framgång, vilket gör den övergripande processekonomin för ATJ-SPK-bränslen från lignocellulosaråvara utmanande. Det amerikanska företaget Gevo tillverkar dock ATJ-SPK i liten kommersiell skala från majs.

FT-SPK produceras i kommersiell skala genom förgasning av kol följt av FT-syntes i Sydafrika. FT-SPK kan också framställas genom förgasning av trä (hela fraktionen), men FT-processens låga selektivitet (ca 50%) gör processen mer komplex och dyrare jämfört med förgasningsbaserad produktion av metanol (Furusjö et al., 2017), där selektiviteten för metanol är nästan 100 %. Följaktligen är produktion av flygbränsle från metanol ett mycket intressant alternativ, på grund av den potentiellt mycket högre selektiviteten än FT-processen. Det finns dock hittills inga rapporter i den öppna litteraturen som beskriver en process för produktion av flygbränsle direkt från metanol.

Syntes av mer än 1500 ton biometanol och 1000 ton biodimetyleter (DME) från syntesgas genererad genom svartlutsförgasning (BLG) har demonstrerats i pilotanläggningen LTU Green Fuels med stöd från Energimyndigheten.

Framställning av flygbränsle från denna biometanol är ett mycket intressant alternativ och skulle vara ett naturligt steg från tidigare forskningsverksamhet. Södra startade nyligen produktion av biometanol i Mönsterås massabruk. Liquid Wind tillkännagav nyligen planer på att producera 50 kt/år elektrometanol i Örnsköldsvik. Sverige har således en stor potential för metanolproduktion på

grund av tillgången på skogsbaserad råvara och stora biogena koldioxidpunktkällor.

Zeoliten ZSM-5 är en mycket användbar katalysator för omvandling av metanol till kolväten (MTH). Genom att driva MTH-processen vid olika temperaturer och tryck, kan den ställas in för att producera kolväten i form av lätta olefiner (C2-C3) vid hög temperatur, lågt tryck (MTO-process) eller bensin (C4-C12) vid mellanliggande temperatur och tryck (MTG-process). ZSM-5 kan också användas för att omvandla lätta olefiner till diesel (C9-C25) eller destillat (C8-C16) vid låg temperatur och högt tryck (MOGD-process). Destillatet är lämpligt som flygbränsle efter hydrogenering. Flera MTH-processer har nått industriella tillämpningar (Keil et al., 1999) och exempel är Haldor Topsoes TIGAS-process för bensinsyntes (första kommersiella anläggningen 2019) och Honeywell UOP har byggt flera MTO-anläggningar i Kina sedan 2013. Haldor Topsoe vill vara världsledande inom koldioxid utsläppsminskningstekniker för den kemiska industrin och raffineringsindustrin. Utöver den nya TIGAS-processen designar, konstruerar och licensierar företaget ett brett utbud av processer för kemisk bearbetning, hydroprocessing och utsläppshantering och har över 150 olika katalysatorer för ändamålet. Följaktligen är detta företag en idealisk partner för detta projekt.

Gruppen i kemisk teknologi vid LTU är internationellt erkänd för sitt tidiga arbete med syntes av kolloidala zeoliter (Schoeman et al., 1997) och anses vara den ledande gruppen inom området för ultratunna zeolitmembran för sitt banbrytande arbete (Hedlund et al., 2002) som rapporterades 2002 och detta arbete pågår fortfarande. Gruppen var också en av de första som rapporterade de katalytiska egenskaperna hos kolloidal zeolit ZSM-5 i MTG-reaktionen (Rownaghi et al., 2011). Totalt har gruppen nu publicerat mer än 150 artiklar om zeoliter, vilket gör gruppen till den mest välrenommerade forskargruppen om zeolitsyntes och tillämpningar i Sverige, och gruppen har fått mycket ekonomiskt stöd från Energimyndigheten i tidigare projekt. Gruppen har även arbetat med syntesgas genererad av BLG (Öhrman et al., 2012) och även rapporterat om den första syntesen av metanol från gasen (Häggström et al., 2012) i liten skala i ett projekt med stöd av Energimyndigheten. På senare tid har en ny och mycket effektiv ZSM-5-katalysator patenterats (Hedlund et al., 2014) och mycket goda prestanda hos katalysatorerna har visats för syntes av bensin från metanol (Grahn et al., 2020). Katalysatorn består defektfria ZSM-5-kristaller som är mycket tunna (35 nm), vilket är världsrekord med bred marginal. Vi har visat att dessa kristaller deaktiveras endast mycket långsamt på grund av koks bildning (Grahn et al., 2020) och att kristallerna är mycket mer stabila än vanlig ZSM-5 (Nabavi et al., 2019). Dessutom, eftersom kristallerna är så tunna, är diffusionsmotståndet lågt, vilket resulterar i högt utbyte av bensin, dvs. relativt stora och långsamt diffunderande molekyler, och lägre utbyte av lätta olefiner.

Processen Mobil Olefins to Gasoline and Destillate (MOGD) demonstrerades i stor skala 1981. Denna process utformades för att omvandla lätta olefiner till bensin och destillat vid ett relativt högt tryck på 30–100 bar och en relativt låg temperatur på 200–300°C jämfört med andra MTH-processer. Denna process kan

ställas in för att producera mestadels destillat (eller diesel) och lite bensin eller bara bensin. Destillatet är lämpligt som flygbränsle efter hydrogenering. Processen är ganska flexibel och förhållandet bensin/(diesel eller destillat) kan varieras mellan 0,12 till >100. Omsättningen är 100 % och utbytet av destillat och bensin är så högt som 97 % och utbytet av C1 till C4 kolväten är 3 % när processen drivs i destillatläge (Avidan et al., 1988). Detta utbyte är mycket högre än för FT-processen, där utbytet av bensin och diesel är mindre än 50 % (Avidan et al., 1988). MTO- och MOGD-processerna kan naturligtvis kombineras, vilket skulle möjliggöra syntes av destillat från metanol via mellanprodukten olefiner, men processen skulle naturligtvis vara ganska komplex. MOGD-processen har dock ännu inte kommersialiserats och den har inte undersökts i syfte att producera destillat (och flygbränsle) från metanol via MTH-processerna. Processen var istället avsedd för omvandling av olefiner bildade som biprodukter från t.ex. processen för katalytisk krackning (FCC) vid oljeraffinaderier.

I detta projekt undersöktes den nya katalysatorn för omvandling av biometanol direkt till en blandning av destillat och bensin i en ny enstegsprocess. Hypotesen var att mata metanol vid låg temperatur (helst 200–300 °C) och högt tryck till den nya ZSM-5-katalysatorn som i MOGD-processen. Eftersom metanol först bildar DME och sedan lätta olefiner i MTG-processen vid 360 °C, bör dessa olefiner reagera vidare och bilda destillat i högt utbyte vid högt tryck som i MOGD-processen. I nästa steg fraktioneras blandningen och destillatet hydreras till biojetbränsle med hjälp av en molybdensulfidkatalysator i en liknande process som används för råoljedestillat.

Systemanalys användes för att visa att processen möjliggör storskalig hållbar produktion av biojetbränsle med rätt specifikation till en låg kostnad. Systemanalysgrupperna vid LTU och RISE som är involverade i detta projekt har nyligen varit involverade i ett antal relevanta studier, inklusive både metanol-till-bensin (Wetterlund et al., 2020) och produktion av biojetbränsle (Ahlström et al., 2021).

Projektets huvudman var LTU och projektet finansierades av Energimyndigheten och Haldor Topsö. Projektet har pågått från 2021-07-01 till 2023-09-30.

Genomförande

Projektet genomfördes genom fyra sammanhängande arbetspaket (AP) numrerade 0–3 enligt nedan.

AP0. Ledning.

Professor Jonas Hedlund vid LTU (Kemisk Teknologi) ledde projektet. Ledningen skedde genom ett stort antal nätbaserade projektmöten.

AP1. Direkt omsättning av metanol till destillat.

En testutrustning vid LTU för utvärdering av katalysator placerad i ett labb utformat för säkra experiment med brännbara gaser och vätskor upp till 100 bar användes för det experimentella arbetet. En doktorand vid kemisk teknologi på LTU utvärderade katalysatorn för syntes av jetbränsle i utrustningen under handledning av en senior forskare. Reaktionsbetingelserna (temperatur, tryck och uppehållstid) optimerades för omsättning av metanol till destillat. Efter optimering av reaktionsbetingelserna syntetiserades flera liter av biodestillat från biometanol. Denna produkt skickades för uppgradering i arbetspaket 2 (AP2) och hela processen rapporterades till AP3 för teknoekonomisk analys. För jämförelse utvärderades även en industriell katalysator för syntes av biodestillat från biometanol i AP1.

AP2. Vätebehandling och fraktionering av destillat till blandningar av jetbränslekomponenter

Karakterisering, fraktionering, och tillverkning av ytterligare blandningskomponenter för slutlig blandning med destillat framställda i AP1 till biojetbränsle har genomförts vid RISE KPL (RISE Kemiska Processer och Läkemedel) vid Haldor Topsoe AS inom ramen för följande delaktiviteter:

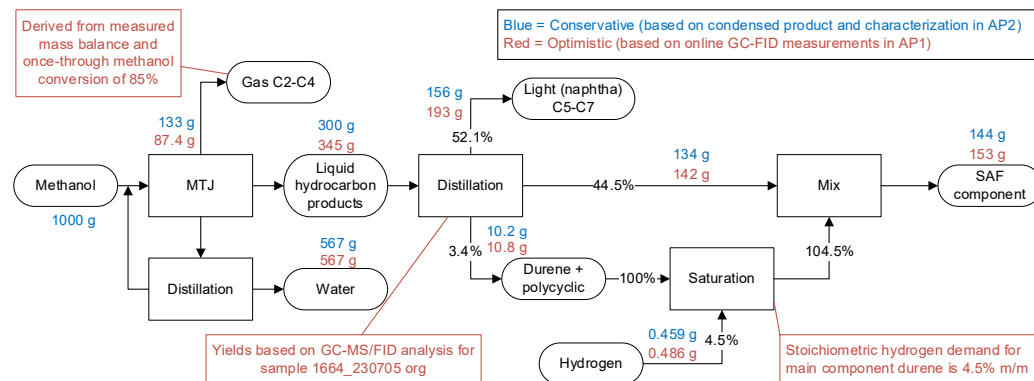
AP2.1 Destillatkarakterisering. Destillaten erhållna från AP1, liksom de som framställdes inom AP2, karakteriserades grundligt dels vid Haldor Topsoe AS, som har ett stort antal relevanta avancerade och högt specialiserade analystekniker uppsatta för löpande analyser, dels lokalt hos RISE KPL. Exempel på analystekniker som tillämpades är gaskromatografiska metoder som GC-FID, GC-MS, GC-SIMDIST, kärnmagnetisk resonans (NMR) (^1H -, ^{13}C - och ^{31}P -NMR), bestämning av flampunkt, gravimetriska metoder, elementaranalyser och vätskekromatografi med brytningsindexdetektor (LC-RI) för haltbestämning av mono-, di-, tri- samt polyaromatiska kolväten. Data användes iterativt för att välja betingelser och katalysatortyp för katalytisk vätebehandling och isomerisering. TGA-SIMDIST-data användes för att bedöma om och hur destillat skulle fraktioneras genom destillation och blandas.

AP2.2 - 2.3 Vätebehandlingstester och fraktionering. Baserat på analytiska data framgick tidigt att destillatet från AP1 inte är lämpligt för katalytisk vätebehandling (såsom först planerats) eftersom detta skulle leda till att värdefulla aromatiska komponenter mättas eller krackas, med lågt utbyte som följd. Kokpunktsintervallet för produkten från AP1 var dessutom redan tillräckligt lågt med en slutlig kokpunkt på ca 200 °C. Därför uppstod behov av framställning av en HEFA-liknande blandningskomponent bestående av grenade alifatiska föreningar, vilket ledde till att de initialt planerade satsvisa testerna ersattes av kontinuerlig vätebehandling och isomerisering av vegetabiliska oljor med hjälp av ett fastbäddsreaktorsystem på RISE KPL. Reaktorutrustningen som användes efterliknar fullskalig kommersiell infrastruktur för vätebehandling av ordinära råvaror för framställning av bensin, diesel och/eller flygfotogen i oljeraffinaderier.

Produkterna analyserades och utvärderas med liknande analystekniker som diskuteras ovan i AP2.1, med tillägg av mer produktspecifika analyser som grumlingspunkt, fryspunkt och viskositetsbestämningar utförda av Haldor Topsoe AS. Fraktionerad vakuumdestillation av intermediära blandningar och slutprodukten utfördes för att finjustera egenskaperna ytterligare. Data överfördes kontinuerligt till AP3.

AP3. Processmodellering, systemanalys och genomförbarhetsbedömning

En förenklad processmodell för processkedjan metanol till färdigt destillat utvecklades baserat på resultat från AP1 och AP2 i kombination med data från den öppna litteraturen. Modellen användes för att erhålla mass- och energibalanser för processen, vilka i sin tur användes för att uppskatta produktionskostnaden. I modellen antogs att oreagerad metanol recirkuleras så att utbytet metanol till produkt var 100%. De gaser (C2-C4) som bildades antogs ersätta fossilgas i raffinaderiet där processen integreras, medan den lätta vätskeformiga fraktionen (C5-C7) antogs gå att sälja som förnybar bensinråvara (nafta). Noteras ska att gasen bör kunna omsättas till vätskeformig produkt genom att recirkuleras till reaktorn med ZSM-5 katalysator (se till exempel MOGD-processen ovan) istället för att ersätta fossilgas som bränsle, men detta har ej beaktats här pga. tidsbrist. För överskottsvärme från processen antogs att den är i samma storleksordning som i metanol-till-bensinprocessen, och att den kan ersätta ånga producerad från fossilgas i raffinaderiet. Två olika scenarier för utbytet beaktades; *optimistic* baserat på online GC-FID-mätningar efter syntesen (AP1), och *conservative* baserat på levererad produkt (organisk vätskefas) för karakterisering och uppgradering vid RISE (AP2). Figur 1 visar den modellerade processen översiktligt, med utbyten för de två scenarierna angivna, som de använts i den teknoekonomiska analysen.



Figur 1: Flödesdiagram över metanol-till-jet-processen som den modellerats för den teknoekonomiska analysen. Två olika scenarier för utbytet har beaktats, *conservative* (blå text) respektive *optimistic* (röd text).

En av de starkaste fördelarna med att utgår från metanol är flexibiliteten uppströms, dvs., förnybar metanol kan produceras från ett flertal olika råvaror. Här beaktades metanol producerad via förgasning av svartlut eller fastbiomassa (skogsflys), e-metanol, samt olika bio-elektro-bränslekoncept, se Tabell 1.

Tabell 1: Beaktade koncept för metanolproduktion. Modellering och teknoekonomisk analys av metanolproduktionen baserades på resultat från (Mesfun et al., 2023).

Benämning	Processuppställning	Baskonfigurationer			Elektrifierade konfigurationer			
		SMR	AGR	WGS	SOEC	PEM	rWGS	eSMR
eMeOH	MEA CO ₂ -avskiljning; PEM elektrolys; omvänd vattengasskift (rWGS); metanolsyntes; metanoluppgradering					X	X	
BLG-base	svartlutsförgasning (BLG); vattengasskift (WGS); MEA CO ₂ -avskiljning (AGR); metanolsyntes; metanoluppgradering		X	X				
BLG-no WGS-PEM	svartlutsförgasning (BLG); H ₂ från PEM elektrolys; MEA CO ₂ -avskiljning (AGR); metanolsyntes; metanoluppgradering		X			X		
BLG-no WGS-SOEC	svartlutsförgasning (BLG); H ₂ från SOEC elektrolys; MEA CO ₂ -avskiljning (AGR); metanolsyntes; metanoluppgradering		X		X			
BLG-rWGS-PEM	svartlutsförgasning (BLG); H ₂ från PEM elektrolys; omvänd vattengasskift (rWGS); metanolsyntes; metanoluppgradering					X	X	
BLG-rWGS-SOEC	svartlutsförgasning (BLG); H ₂ från SOEC elektrolys; omvänd vattengasskift (rWGS); metanolsyntes; metanoluppgradering				X		X	
BMG-base	biomassaförgasning (BMG); vattengasskift (WGS); MEA CO ₂ -avskiljning (AGR); metanolsyntes; metanoluppgradering	X	X	X				
BMG-noWGS-PEM	biomassaförgasning (BMG); H ₂ från PEM elektrolys; MEA CO ₂ -avskiljning (AGR); metanolsyntes; metanoluppgradering		X			X		X
BMG-noWGS-SOEC	biomassaförgasning (BMG); H ₂ från SOEC elektrolys; MEA CO ₂ -avskiljning (AGR); metanolsyntes; metanoluppgradering		X		X			X
BMG-rWGS-PEM	biomassaförgasning (BMG); H ₂ från PEM elektrolys; omvänd vattengasskift (rWGS); metanolsyntes; metanoluppgradering					X	X	X
BMG-rWGS-SOEC	biomassaförgasning (BMG); H ₂ från SOEC elektrolys; omvänd vattengasskift (rWGS); metanolsyntes; metanoluppgradering				X		X	X

Produktionskostnad eller lägsta bränsleförsäljningspris (minimum fuel selling price, MFSP) beräknades som beskrivet av Ahlström et al. (2023) och Jafri et al. (2020) med kostnader för råvaror och CAPEX justerade till 2021 års nivå. Två olika allokeringmetoder användes; (1) MFSP beräknades för all vätskeformig bränsleprodukt (bi destillat/ jetbränsleintermediär plus nafta), och (2) nafta betraktades som en säljbar biprodukt till bi destillatet. Vad gäller kostnad för biojetbränsle så beaktades endast den framställda destillatkomponenten från metanol, inte den isomeriserade HEFA-komponenten. De resulterande produktionskostnaderna jämfördes med rapporterade kostnader för andra produktionsvägar för förnybart flygbränsle, baserat på en ingående litteraturstudie.

Ett steg i utvecklingen av den föreslagna processen i detta projekt skulle kunna vara att skala upp och testa vid LTU Green Fuels testanläggning. Befintlig och beprövad utrustning finns för att via svartlutsförgasning producera biometanol, men anläggningen är sedan mitten av 2016 kallställd. Testanläggningen har en kapacitet att producera ca 290 liter biometanol per timme. Det som skulle behöva kompletteras för jetproduktion enligt detta projekt är de steg och utrustning som beskrivs i Figur 1. En grov kostnadsberäkning har genomförts och vilka producerade mängder som skulle kunna erhållas vid LTU Green Fuels.

Det övergripande resultatet från arbetspaketet är en bedömning av genomförbarheten och konkurrenskraften hos den föreslagna metanol-till-jet-tekniken, med jämförbara produktionsvägar (t.ex. ATJ-SPK och FT-SPK) som riktmärken.

Resultat

AP1. Direkt omsättning av metanol till destillat.

I AP1 undersöktes hur biometanol på bästa sätt kan omvandlas till destillat lämpligt som komponent i biojetbränsle med hjälp av den nya katalysatorn. Många olika procesbetingelser undersöktes, men då dessa måste hållas hemliga enligt projektavtalet beskrivs endast resultaten av de bästa projektbetingelserna i denna rapport.

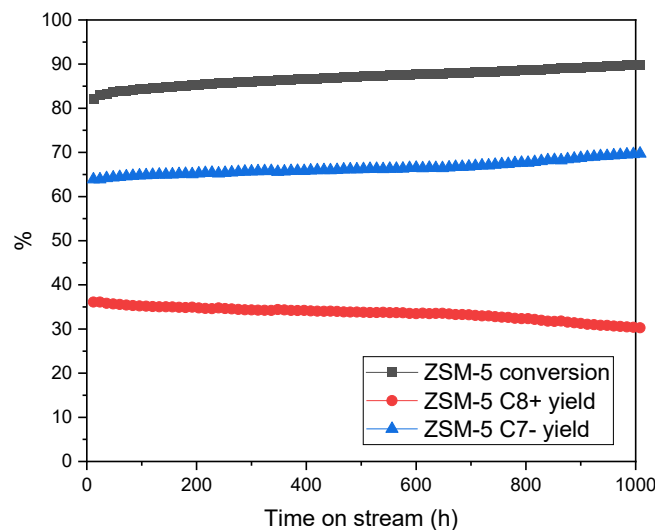
Arbetet inleddes med att modifiera testutrustningen så att den kan användas vid tryck upp till 100 bar. Bland annat installerades en HPLC-pump, en tryckregulator och en stor reaktor som möjliggör tillverkning av literkvantiteter av destillat, för vidare analys i AP2. I detta arbetspaket samlades data huvudsakligen in genom ett GC-FID instrument kopplat on-line till försöksutrustningen.

Totalt har vi genomfört ett 50-tal experiment med att omvandla metanol till destillat vid varierande temperaturer och tryck (mellan atmosfärstryck och 100 bar). Flera olika katalysatorer har syntetiserats och testats.

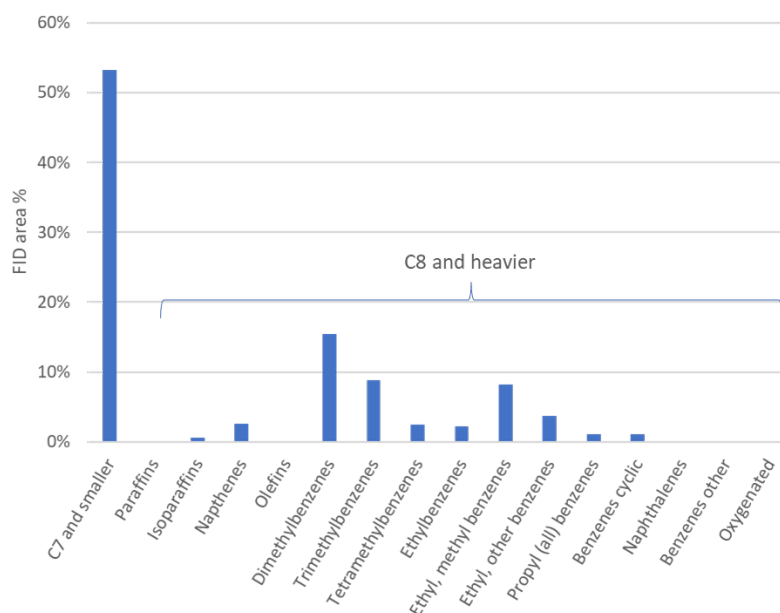
För jämförelse bereddes en industriell version av kommersiellt tillverkade ZSM-5-kristaller av Topsoe. Zeoliten blandades med en matris av aluminiumoxid, med

fokus på att tillhandahålla relevant katalysatorstyrka och porsystem och extruderades.

Den bästa katalysatorn var den nya katalysator som utvecklats och patenterats av LTU. Vid optimala betingelser var katalysatorn aktiv och tämligen stabil i 1000 timmar, se Figur 2, varefter testet avbröts av praktiska skäl. Så långa tester är ovanliga i den akademiska världen. Under detta test matades 10 liter biometanol till reaktorn under de första 260 timmarna. Under denna tid var omsättningen av metanol omkring 85% och utbytet av komponenter lämpliga för jetbränsle (C8+) var omkring 34%, se Figur 2. Utbytet av gas (C2-C4) var 21%, utbytet av lätt bensin C5-C7 var 45%, detta innebär att utbytet av C7- var ca 66%, se Figur 2. Fraktionen som var lämplig som jetbränsle (C8+) bestod mestadels av aromater enligt GC-MS data, se Figur 3. Under dessa 260 timmar bildades 2,9 kg kondenserbar organisk fas (C5+) och 4,9 kg vattenfas. Under experimentet kondenserades endast ca 80 % av produkterna i den kondenserbara organiska fasen (C5+), men i en industriell process skulle de kondenserbara komponenterna kondenseras nära nog fullständigt, och de bildade gaserna (C2-C4) skulle antingen återföras till reaktorn eller överföras till en annan ström för användning eller uppgradering. Prover av den organiska fasen och vattenfasen analyserades och behandlades vidare i AP2.



Figur 2: Omsättning av metanol och utbyte av C8+ (lämpligt som jetbränsle) och C7- som funktion av tid (timmar) under den 1000 timmar långa körningen.



Figur 3: GC-MS analys (FID-area) av den kondenserade organiska fasen. Data visar att C8+ fraktioner består mestadels av aromater.

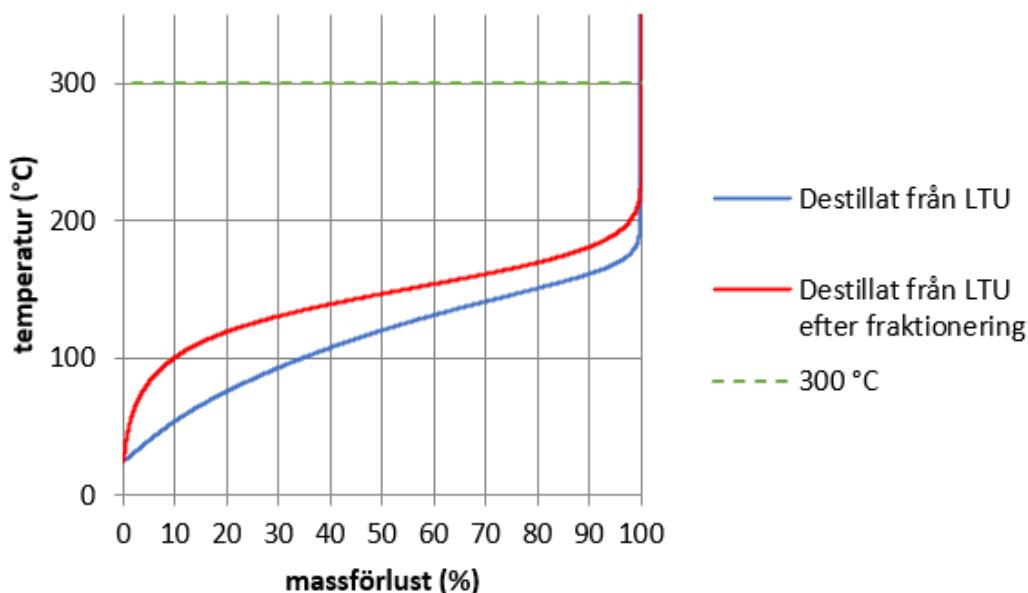
AP2. Vätebehandling och fraktionering av destillat till blandningar av jetbränslekomponenter

AP2.1 Destillatkaraktärisering. Inom AP2 utfördes löpande under hela projektet grundliga analyser av prover som levererats från AP1 som underlag för utveckling av processen för omvandling av biometanol till destillat lämpligt för framställning av biojetbränsle. I denna rapport ingår endast resultaten för det slutliga större provet av den organiska fasen från AP1 (1,53 kg) som togs emot hos RISE KPL för vidare karakterisering och bearbetning. Provet analyserades på liknande sätt som andra prover i projektet med ett flertal tekniker. TGA-Simdist visade ett brett kokpunktintervall där cirka 40% (vikt) av blandningen innehöll komponenter med kokpunkt >130 °C (nedre gräns för kokpunktintervall för jetbränsle). Analys med ¹H-NMR visade vidare att blandningen bestod nästan uteslutande av aromatiska och alifatiska kolväten, och innehöll endast spår av alkener.

Aromathaltbestämning (LC-RI) gav en totalhalt aromatiska föreningar på 54%, varav 52% var monoaromater och 2% diaromater, med endast 0,2% (samtliga vikt%) triaromater eller högre. Dessa data stämde väl överens med resultat från GC-FID och övriga analytiska data från Haldor Topsoe AS. Med denna kunskap som grund, och med hänsyn till gällande specifikationer för jetbränsle, togs en strategi fram där provet från LTU först skulle fraktioneras genom destillation för att erhålla ett destillat bestående av aromatiska föreningar med lämpligt kokpunktintervall, för att sedan blandas med en alifatisk HEFA-komponent framställd genom vätebehandling av representativa fetter följt av isomerisering. Analyser efter blandningsberedningen skulle slutligen ge viktig information inför en avslutande justering av kokpunktintervallet.

AP2.2 - 2.3 *Vätebehandlingstester och fraktionering.* Med vägledning av analytiska data från AP2.1 framstod tydligt att det krävdes en modifierad strategi, eftersom katalytisk vätebehandling av destillatet från AP1 enligt ursprunglig projektplan skulle leda till att värdefulla aromatiska föreningar framställda från biometanol skulle mättas eller krackas, vilket inte är önskvärt. Projektgruppen kom till slutsatsen att framställning av en HEFA-liknande blandningskomponent från representativa triglycerider i fastbäddsreaktorsystemet på RISE KPL, följt av blandning med aromatiska fraktionen från destillatet från LTU, samt slutlig anpassning av kokpunktintervallet skulle utgöra en framkomlig och industriellt relevant strategi för fortsatt arbete.

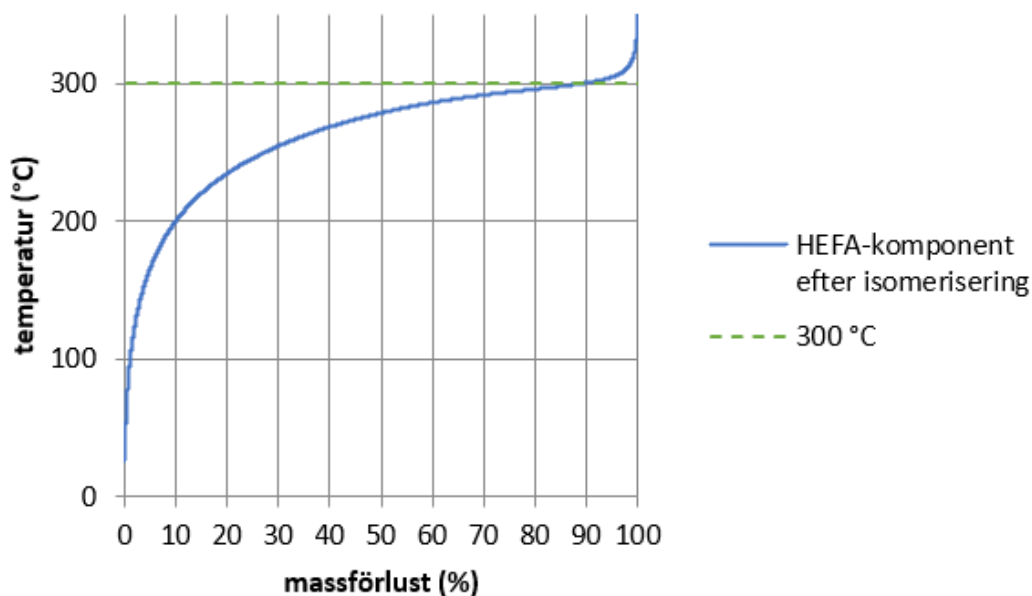
En första fraktionering av destillatet från LTU vid atmosfärstryck i syfte att avlägsna den mest lågkokande fraktionen resulterade i en återstående mellanprodukt (72% utbyte) med aromathalt 64% monoaromater och 1% diaromater. TGA-Simdist (Figur 4) visar förändringen i kokpunktsfördelning efter denna enhetsoperation. Denna mellanprodukt skulle senare användas för blandning med HEFA-komponent (se nedan).



Figur 4: Jämförelse av kokpunktsfördelning för destillat från LTU *före* (blå) och *efter* (röd) första fraktionering.

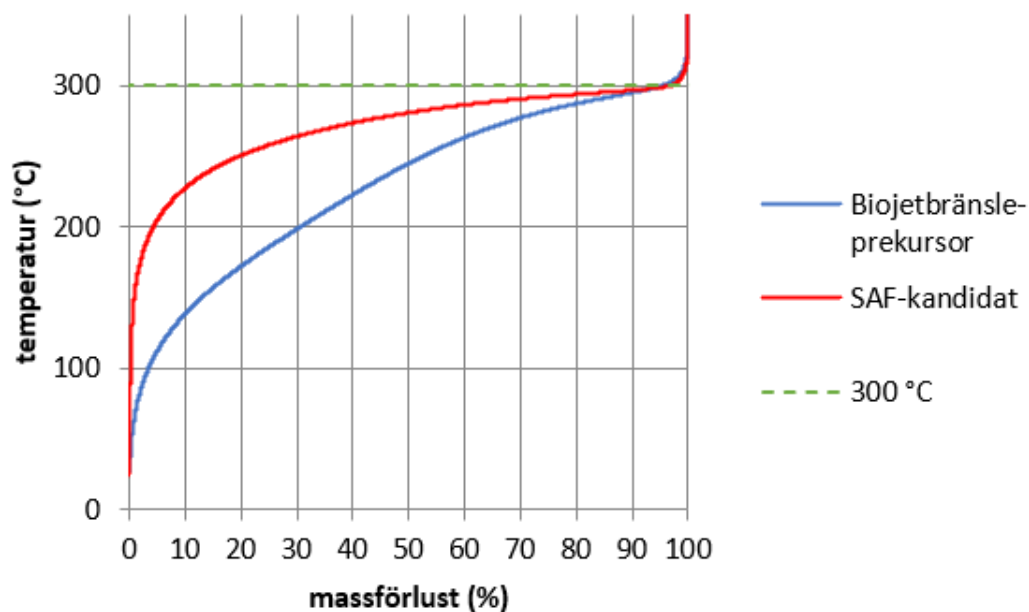
För att åstadkomma en förnybar HEFA-fraktion med gynnsam kokpunktsfördelning utgick projektet från en startmatning bestående av 2/3 sojaolja av industriell kvalitet och 1/3 kokosolja, som vätebehandlades katalytiskt vid högt tryck och temperatur i kontinuerlig drift på fast bädd i reaktorsystemet MiniRefine på RISE KPL, vilket resulterade i 3 kg av en blandning raka alifatiska kolväten. Katalysatorn för vätebehandling tillhandahölls av Haldor Topsoe AS. Denna produkt genomgick därefter isomerisering på fast bädd i samma utrustning som ovan, även denna gång med en katalysator från Haldor Topsoe AS. Isomerisering bekräftades genom analys med GC-FID och ¹H-NMR. Den erhållna HEFA-komponenten (2,6 kg) analyserades dessutom med TGA-Simdist (Figur 5).

Både vätebehandlingssteget och isomeriseringsreaktionen gav höga genomsnittliga vätskeutbyten (80% respektive 81%).

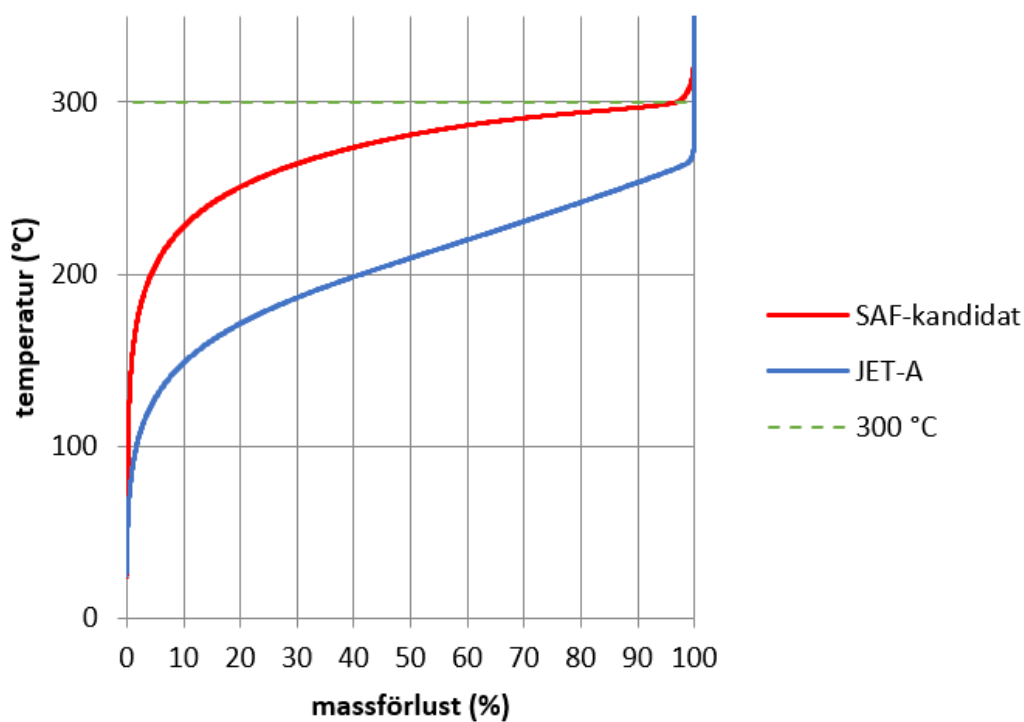


Figur 5: Kokpunktfördelning (TGA-Simdist) för HEFA-komponent efter isomerisering.

Den isomeriserade HEFA-komponenten ovan blandades därefter med den tyngre fraktionen från destillatet från LTU i förhållande 80:20 (volym/volym). Baserat på data från TGA-Simdist (Figur 6) genomfördes slutligen en justering av kokpunktfördelningen till det önskade intervallet 130–300 °C genom fraktionerad vakuumdestillation i 66% utbyte för att erhålla ett prov av projektets biojetbränsle (SAF-kandidat). Figur 7 visar en jämförelse mellan TGA för projektets SAF-kandidat och ett kommersiellt JET-A bränsle från projektet CESTAP (Competence cEntre in Sustainable Turbine fuels for Aviation and Power, Energimyndighetens projektnummer 52683-1). Trots skillnaden i kokpunktskurva uppfyller projektets SAF-kandidatspecifikationerna för kokpunktintervall och cloud point, som uppmättes till -27,4 °C (jämfört med Jet-A specifikationen -26 °C). Vidare arbete behövs för att anpassa kokpunktskurvan, vilket kan ske genom ändrad inblandningsgrad av aromatiska komponenter och/eller ökad isomeriseringsgrad hos HEFA-komponenten.



Figur 6: Kokpunktfördelning (TGA-Simdist) för biojetbränsleprekursor (*blå*) och projektets SAF-kandidat efter slutlig fraktionering genom destillation (*röd*).



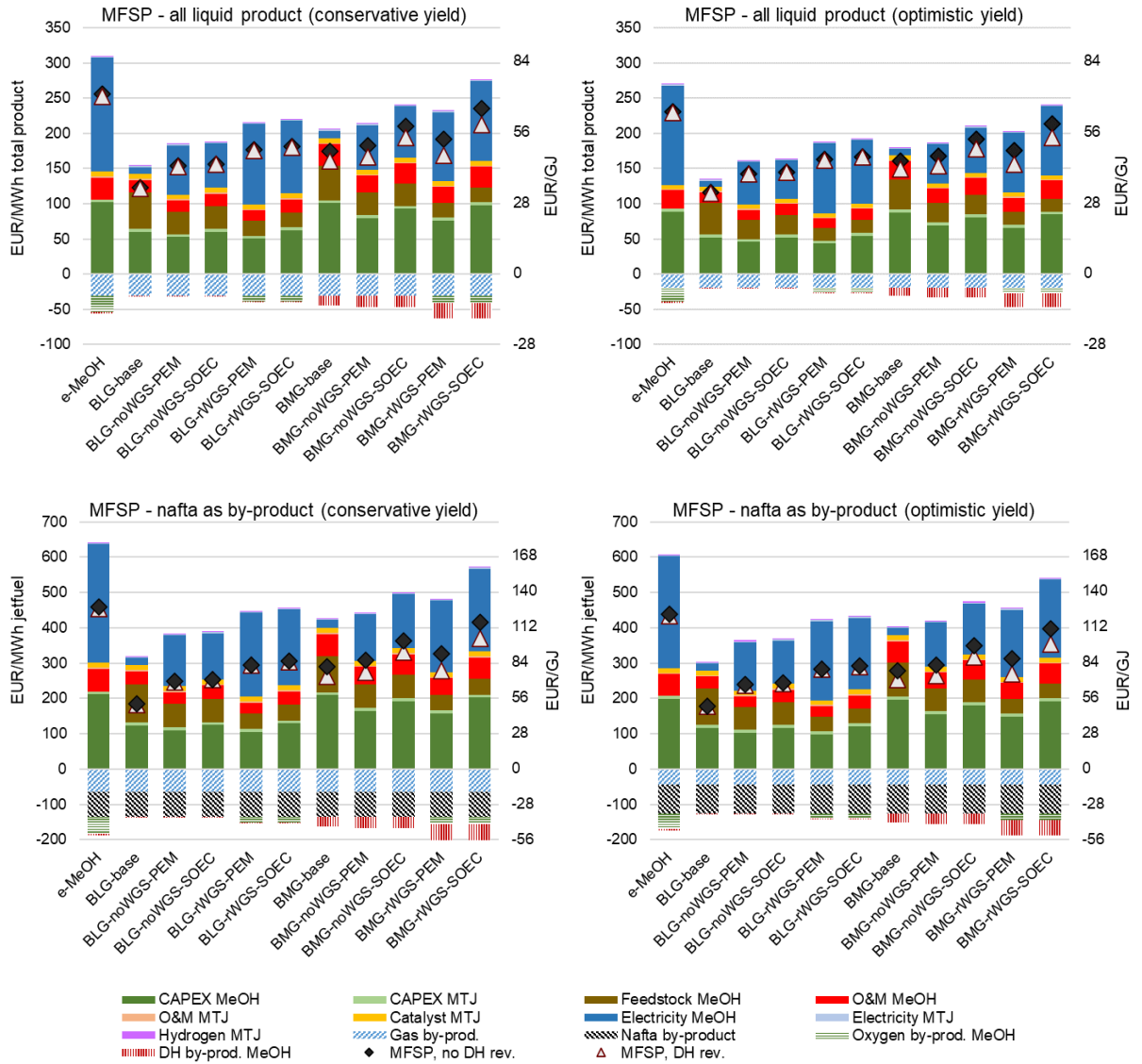
Figur 7: Kokpunktfördelning (TGA-Simdist) för kommersiell JET-A (*blå*) och projektets SAF-kandidat efter slutlig fraktionering genom destillation (*röd*).

AP3. Processmodellering, systemanalys och genomförbarhetsbedömning

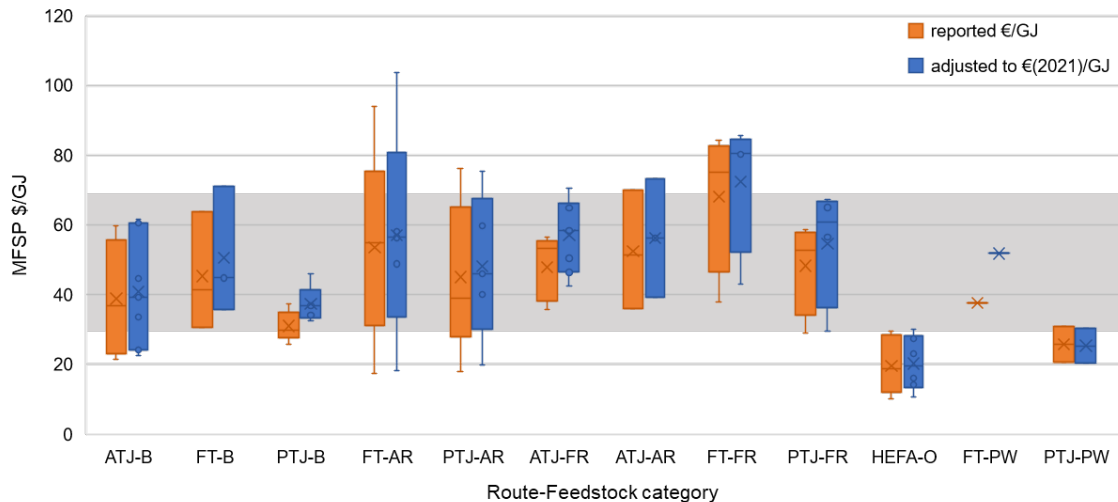
Figur 8 visar de resulterande produktionskostnaderna (MFSP) uppskattade i AP3, fördelat på de olika kostnadskomponenterna. Som framgår av figuren utgörs största delen av produktionskostnaden för färdig produkt av kostnaderna för att producera förnybar metanol, medan kostnaderna för att omvandla metanolen till förnybara kolväten är jämförelsevis låga. Metanolkostnaden domineras i sin tur av kapitalkostnad (CAPEX) och råvarukostnad (biomassa och/eller el). I figuren nedan har elpriset 59 €/MWh använts, och biomassapriset 17,5 €/MWh. Lägst totalkostnad erhålls således för metanolkoncept med låg elanvändning (svartluts- respektive biomassaförgasning utan elektrolys). Vid ett elpris av 40 €/MWh i kombination med ett biomassapris av 25 €/MWh blir hybridkoncepten jämförbara med de rena förgasningsfallen.

Som framgår av Figur 1 utgörs en betydande del av de bildade förnybara kolvätena av lättare fraktioner (gas eller nafta). Om dessa behandlas som biprodukter till destillatfraktionen i den ekonomiska analysen blir resultatet för produktionskostnaden missvisande (nedre delen av Figur 8). MFSP för all vätskeformig bränsleprodukt (övre delen av Figur 8) ger därför en bättre indikation på faktisk produktionskostnad, då även förnybar nafta/bensin betingar avsevärd efterfrågan på marknaden för förnybara kolväten.

Figur 9 sammanställer rapporterade produktionskostnader för förnybara jetbränslen för jämförbara produktionsvägar, i relation till de ekonomiska resultaten från denna studie (skuggade ytan). Som synes är spridningen på publicerade kostnader stor inom de flesta produktionsvägar. Som kommenterats ovan är även spridningen på MFSP för det studerade konceptet i detta projekt stor, vilket främst beror på spridningen i metanolproduktionskostnad. Resultande kostnad här är dock jämförbar eller bättre än de i sammanhanget mest relevanta SAF-produktionskoncepten (FT-FR respektive PTJ-FR). Med ett högre utbyte till vätskeformiga kolväten (genom optimerade processbetingelser och/eller genom polymerisering av C2-C4-fraktionen) kan MFSP för konceptet från detta projekt sannolikt förbättras ytterligare. Dock har kostnaden för ett extra processteg ej beaktats här, och utbytet från C2-C4-fraktionen till C8+ har ännu inte studerats experimentellt.



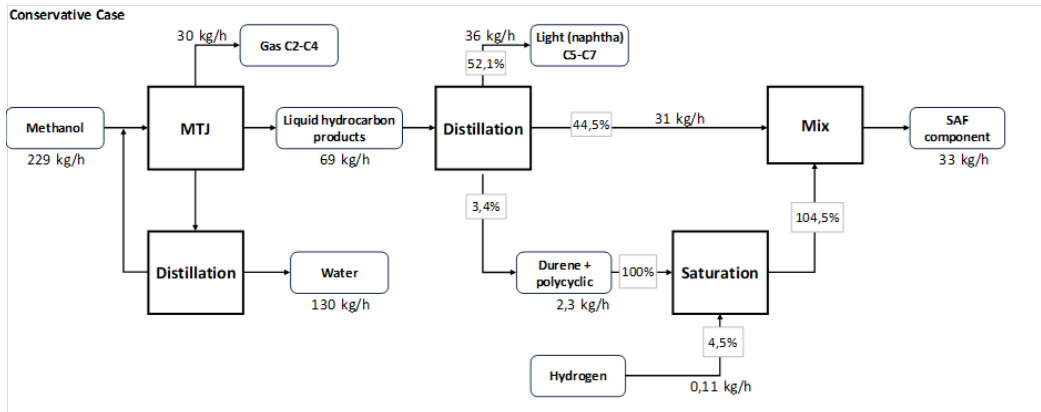
Figur 8: Resultande kostnadsfördelning och produktionskostnad (MFSP) för de analyserade scenarierna i AP3, med olika produktionskoncept för förnybar metanol. Överst: MFSP beräknat för all vätskeformig produkt; nederst: MFSP för endast biodestillat med nafta som biprodukt. Vänster: utbyte enligt scenario *Conservative*; höger: utbyte enligt scenario *Optimistic*.



Figur 9: Sammanställning av rapporterade produktionskostnader för jämförbara produktionsvägar för SAF (sustainable aviation fuels) (anpassat från Farooq et al. (2023, manuskript under arbete). Den skuggade ytan representerar spannet av produktionskostnader från denna studie (MFSP beräknat för all vätskeformig bränsleprodukt). *AR=agricultural residues*, *FR=forest residues*, *O=oil feedstock*, *PW=process waste*, *B=other lignocellulosic biomass*, *ATJ=alcohols-to-jet*, *PTJ=pyrolysis-to-jet*, *FT=gasification + Fischer-Tropsch*, *HEFA=hydroprocessed esters & fatty acids*.

Produktionskostnader för att genomföra försök i stor skala vid LTU Green Fuels har beräknats grovt. De 10 liter biometanol som under 260 timmar tillförts reaktorn i försöken vid LTU är producerade via förgasning av svartlut vid LTU Green Fuels. Testanläggningen producerar ca 290 liter biometanol per timme, vilket ger en skalfaktor på ~7 500 jämför med försöken i AP1. År 2016 var driftkostnaden vid LTU Green Fuels för denna biometanolproduktionskapacitet i testanläggningen just under 100 000 SEK/dygn utan kapitalkostnader. Kostnaderna är fördelat enligt lön ~40%, råvaror och förnödenheter ~40%, reparation och underhåll ~7% samt övriga kostnader ~13%.

För att bedöma vilka mängder som skulle kunna produceras vid en matchande uppskalning av processen mot den biometanol som kontinuerligt kan framställas vid LTU Green Fuels har en linjär uppskalning av den konservativa massbalansberäkningen i Figur 1 genomförts, se Figur 10.



Figur 10: Uppskalning av det konservativa fallet presenterat i Figur 1. Det ingående metanolflödet är den möjliga produktionen av biometanol vid LTU Green Fuels.

När det gäller driftskostnader ger en uppräknig enligt penningvärdesförsämringen mellan 2016–2023 en uppskattad ökning av driftkostnaden med 29% per dygn från ca 100 000 SEK/dygn till ca 129 000 SEK/dygn. En utbyggnad av testanläggningen med processtegen för MTJ-produktion innebär ökad förbrukning av elkraft, processånga för destillation, el för vätgasproduktion, ökad mängd kylvatten samt ökad mängd reaktionsvatten som avfall. Dessa ökade behov ger troligen inga stora merkostnader men är ej heller försumbara. Ökat underhåll och kostnader för eventuella justeringar i processen då den är under utveckling är att förvänta, enligt erfarenheter från tidigare forskning och utveckling. Just kostnaden för eventuella mindre justeringar i processen kan lätt förbises men bör om möjligt beaktas i ett eventuellt framtida projekt.

Investeringen som krävs för att komplettera utrustningen vid LTU Green Fuels enligt Figur 10 så att 800 kg/dygn (33 kg/h) biojetbränslekomponent kan tillverkas uppskattas till ca 75–100 MSEK (inkluderar förberedande ingenjörsarbete till installerad utrustning). Denna beräkning grundar sig på delar från ett tidigare Bioflygbränsleprojekt, P47457-1, delfinansierat av Energimyndigheten. I det projektet kostnadsberäknades en installation av en Fischer Tropsch-process vid testanläggningen.

Diskussion

Projektet har visat att det är med hjälp av LTUs nya katalysator möjligt att tillverka en komponent från biometanol som är lämpligt som flygbränsle med ett utbytet av denna komponent med omkring 34 vikt%. Efter blandning med hydrogenerad och isomeriserad vegetabilisk olja och fraktionering erhålls ett biojetbränsle med bra kvalitet. Detta är mycket lovande resultat och visar att biometanol kan användas som en råvara för framställning av biojetbränsle. Uppskattningar av produktionskostnaderna för denna komponent från biometanol är förhållandevis låga, vilket också är ett mycket lovande resultat. Kostnaderna för komponenten kommer därför att domineras av kostnaderna för tillverkningen av

biometanol. I projektet har några liter biojetbränsle tillverkats. Uppskattningar visar att det skulle krävas en investering av omkring 75–100 Mkr för att tillverka omkring 800 kg per dygn. Utbytet från metanol av komponent lämplig som flygbränsle var dock lägre än förväntat. Därför behövs fortsatt arbete med att optimera LTUs katalysator för ändamålet.

Publikationslista / Referenser, källor

- Furusjö et al. (2017): Furusjö, E.; Lundgren, J. Utvärdering av produktionskostnader för biodrivmedel med hänsyn till reduktionsplikten; https://f3centre.se/app/uploads/f3_2017-17_18-17_furusjo_lundgren_final_171220.pdf, 2017
- Keil et al. (1999): Keil, F. J., Methanol-to-hydrocarbons: process technology. *Microporous and Mesoporous Materials* 1999, 29 (1-2), 49-66.
- Schoeman et al. (1997): Schoeman, B. J., A high temperature in situ laser light-scattering study of the initial stage in the crystallization of TPA-silicalite-1. *Zeolites* 1997, 18 (2-3), 97-105.
- Hedlund et al. (2002): Hedlund, J.; Sterte, J.; Anthonis, M.; Bons, A.-J.; Carstensen, B.; Corcoran, N.; Cox, D.; Deckman, H.; Gijnst, W. D.; Moor, P.-P. d.; Lai, F.; McHenry, J.; Mortier, W.; Reinoso, J.; Peters, J., High-flux MFI membranes. *Microporous and Mesoporous Materials* 2002, 52 (3), 179-189.
- Rownaghi et al. (2011): Rownaghi, A.; Hedlund, J., Methanol to gasoline-range hydrocarbons : influence of nanocrystal size and mesoporosity on catalytic performance and product distribution of ZSM-5. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011, 50 (21), 11872-11878.
- Öhrman et al. (2012): Öhrman, O.; Häggström, C.; Wiinikka, H.; Hedlund, J.; Gebart, R., Analysis of trace components in synthesis gas generated by black liquor gasification. *Fuel* 2012, 102, 173-179.
- Häggström et al, (2012): Häggström, C.; Öhrman, O.; Rownaghi, A.; Hedlund, J.; Gebart, R., Catalytic methanol synthesis via black liquor gasification. *Fuel processing technology* 2012, 94 (1), 10-15.
- Hedlund et al. (2014): Hedlund, J.; Holmgren, A.; Zhou, H. Method for producing zeolite crystals and/or zeolite-like crystals. US9932240B2.
- Grahn et al. (2020): Grahn, M.; Faisal, A.; Öhrman, O. G. W.; Zhou, M.; Signorile, M.; Crocella, V.; Nabavi, M. S.; Hedlund, J., Small ZSM-5 crystals with low defect density as an effective catalyst for conversion of methanol to hydrocarbons. *Catalysis Today* 2020, 345, 136-146.

Nabavi et al. (2019): Nabavi, M. S.; Zhou, M.; Mouzon, J.; Grahn, M.; Hedlund, J., Stability of colloidal ZSM-5 catalysts synthesized in fluoride and hydroxide media. *Microporous and Mesoporous Materials* 2019, 278, 167-174.

Avidan et al. (1988): Avidan, A. A., Gasoline and Distillate Fuels From Methanol. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bibby, D. M.; Chang, C. D.; Howe, R. F.; Yurchak, S., Eds. Elsevier: 1988; Vol. 36, pp 307-323.

Wetterlund et al. (2020): Wetterlund, E.; Jafri, Y.; Furuşjö, E.; Mesfun, S.; Mossberg, J.; Hulteberg, C.; Kollberg, L.; Rådberg, H.; Vlist, K. v. d.; Mårtensson, R. Drop-in fuels from black liquor part streams – bridging the gap between short- and long-term technology tracks.; 2020.

Ahlström et al. (2021) Från flis till flygplan i Småland - FFS. [Från flis till flygplan i Småland | RISE](#)

Ahlström et al. (2023) Ahlström J, Jafri Y, Wetterlund E, Furuşjö E (2023), Sustainable aviation fuels – options for negative emissions and high carbon efficiency. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 125:103886, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2023.103886>

Farooq et al. (2023, manuskript under arbete): Farooq Z, Furuşjö E, Mesfun S, Wetterlund E (2023), Systematic review of sustainable aviation fuel production routes. Manuscript in preparation.

Jafri et al. (2020): Jafri Y, Wetterlund E, Mesfun S, Rådberg H, Mossberg J, Hulteberg C, Furuşjö E (2020), Combining expansion in pulp capacity with production of sustainable biofuels – Techno-economic and greenhouse gas emissions assessment of drop-in fuels from black liquor part-streams. *Applied Energy*, 279:115879, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115879>

Mesfun et al. (2023): Mesfun, S., Gustafsson, G., Larsson, A., Samavati, M., & Furuşjö, E. (2023). Electrification of Biorefinery Concepts for Improved Productivity—Yield, Economic and GHG Performances. *Energies*, 16(21), 7436. <https://doi.org/10.3390/en16217436>