

MeLiJet - Membranfiltrerat lignin för produktion av flygbränslekomponenter



Anders Arkell, Peter Blomqvist, Hanna Kivijärvi

SunCarbon AB/RISE ETC

Martin Hedberg, Anne-Charlotte Hällgren

RISE AB

Christian Hulteberg, Sara Blomberg

Lund Universitet

Anna von Schenck, Niklas Berglin

NiNa Innovation AB

December 2020



SLUTRAPPORT

Datum
201215Dnr
2019-005986Projekt nr
48428-1

Energimyndighetens titel på projektet – svenska	
Membranfiltrerat lignin för produktion av flygbränslekomponenter	
Energimyndighetens titel på projektet – engelska	
Membrane filtrated lignin for production of aviation fuel components	
Umsättningsföretag	Avdelningsinstitution
RISE AB	KPL
Adress	
Box 857; 501 15 Borås	
Namn på projektledare	
Anna von Schenck	
Namn på ett övrigt projektbidragare	
Lund Universitet, SunCarbon AB	
Nyckelord: 5-7 st	
Lignin, Membranfiltrering, SlurryHydroCracker, BioJet, Fraktionering	

Förord

Projektet har samfinansierats av de deltagande parterna RISE AB, SunCarbon AB, Lund Universitet och av Energimyndighetens program Hållbara biobränslen för flyg. Projektet har letts av NiNa Innovation AB på uppdrag av RISE och övriga parter.

Sammanfattning

Projektet har undersökt möjligheten att utveckla värdekedjan från lignin extraherad från ett massabruk till bioflygbränsle producerat i ett oljeraffinaderi. Fokus har varit att undersöka möjligheten att isolera en fraktion med komponenter som kan gå in i flygbränslepoolen samt kartlägga vad som krävs i form av certifiering för att kunna producera bioflygbränsle från lignin via denna processväg.

Den aktuella processen består av ett flertal delsteg. De första bygger på SunCarbons processteknik som innebär membranfiltrering av svartlut för att koncentrera upp ligninet i svartluten, återvinna alkali i permeatet/filtratet samt justera kvoten mellan alkali och lignin inför nästa delsteg. Efter det följer värmebehandling där ligninet i den membranfiltrerade svartluten depolymeriseras. Därefter separeras ligninfraktionen och renas i ett slutsteg. Dessa processteg har genomförts i SunCarbons pilotanläggning i Piteå och labb i Lund. Efter det sista reningssteget har ligninfraktionen blandats med vakuumbgasolja (VGO) och en tensid för vidare vätebehandling i en slurry hydrocracker (SHC) hos RISE ETC i Piteå.

Processbetingelserna har varierats i syfte att få fram komponenter som passar för just flygbränslepoolen, dvs i kokpunktsintervallet 205-300°C. Två olika biooljeprodukter från SHCn har sedan fraktionerats genom destillation hos RISE KPL i Södertälje. Analyser har genomförts på de fraktioner som är aktuella att gå in i flygbränslepoolen för att undersöka dess innehåll av önskvärda komponenter såsom t ex iso- och cykloalkaner samt aromater. Det visade sig att ca 23% av biooljan hamnade i en fraktion lämplig för flygbränsle samt att huvuddelen av det biogena kolet från ligninet återfanns i denna fraktion.

Projektet tillför också ny kunskap kring hur katalysatorer som används i hydreringsprocesserna påverkas av processbetingelserna. Katalysatorkaraktärisering har utförts av Lund Universitet, både av katalysator för fastbäddsreaktioner samt den katalysator som användes i försöken i SHCn. Fastbäddskatalysatorn var baserad på en bimetall av nickel och molybden där Al_2O_3 användes som bärare. Karakterisering av denna användes för att öka förståelsen av den slutliga katalysatorn som valdes för slurryfasomvandling vilken var en molybdenbaserad katalysator. Dessa resultat har lett till två publikationer från projektet.

Majoriteten av det flygbränsle som används idag benämns JET A-1 och omfattas av standarden ASTM D1655 som specificerar ett antal fysikaliska egenskaper hos bränslet. Det finns en kompletterande standard, ASTM D7566 som har införts för alternativa bränslen (SAF -Sustainable Aviation Fuels) och är tillämplig på bioflygbränsle. Det är även tillåtet med samprocessning av upp till 5% fetter och oljor i raffinaderier för produktion av flygbränsle. Detta regleras i en bilaga till ASTM D1655. Dessa fetter och oljor utgörs av fria fettsyror, mono-, di-, och triglycerider, och andra fettsyrestrar. Inom projektet har viktig kunskap för att förstå förutsättningarna för ligninolja att certifieras enligt ASTM D7566 eller samprocessas upp till 5% tagits fram.

Möte har ägt rum med representanter från CAAFI (Commercial Aviation Alternative Fuels Initiative) som ansvarar för certifieringsprocessen. En möjlig färdplan för certifiering för den i projektet undersökta råvaran och processen har tagits fram.

Summary

The project has investigated the possibility of developing the value chain from lignin extracted from a pulp mill to sustainable aviation fuel (SAF) produced in an oil refinery. The focus has been on investigating the possibility of isolating a fraction of components that can enter the aviation fuel pool and mapping what is required regarding certification to be able to produce SAF from lignin via this process.

The current process consists of several sub-steps. The first are based on SunCarbon's process technology, which involves membrane filtration of black liquor to concentrate the lignin in the black liquor, recycle alkali in the permeate/filtrate and adjust the ratio between alkali and lignin before the next step. This is followed by heat treatment where the lignin in the membrane-filtered black liquor is depolymerized. The lignin fraction is then separated and purified in a final step. These process steps have been carried out in SunCarbon's pilot plant in Piteå and at a lab in Lund. After the last purification step, the lignin fraction has been mixed with vacuum gas oil (VGO) and a surfactant for further hydrogen treatment in a slurry hydrocracker (SHC) at RISE ETC in Piteå.

The process conditions have been varied in order to produce components that are suitable for the aviation fuel pool, ie in the boiling point range 205-300 °C. Two different bio-oil products from the SHC have then been fractionated by distillation at RISE KPL in Södertälje. Analyzes were carried out on the fractions that are relevant to enter the aviation fuel pool to investigate its content of desirable components such as iso- and cycloalkanes as well as aromatics. It turned out that about 23% of the bio-oil ended up in a fraction suitable for aviation fuel and that the majority of the biogenic carbon from the lignin was found in this fraction.

The project also adds new knowledge about how catalysts used in the hydrogenation processes are affected by the process conditions. Catalyst characterization has been performed by Lund University, both catalyst for fixed bed reactions and the catalyst used in the experiments in the SHC. The fixed bed catalyst was based on a bimetal of nickel and molybdenum where Al_2O_3 was used as the support. Characterization of this was used to increase the understanding of the final catalyst selected for slurry phase conversion which was a molybdenum-based catalyst. These results have led to two publications from the project.

The majority of the aviation fuel used today is called JET A-1 and is covered by the standard ASTM D1655 which specifies a number of physical properties of the fuel. There is a complementary standard, ASTM D7566 which has been introduced for alternative fuels (SAF - Sustainable Aviation Fuels) and is applicable to biojet. It is also permitted to co-process up to 5% fats and oils in refineries for the production of aviation fuel. This is regulated in an appendix to ASTM D1655. These fats and oils are free fatty acids, mono-, di-, and triglycerides, and other fatty acid esters. Within the project, important knowledge to understand the conditions for lignin oil to be certified according to ASTM D7566 or co-process up to 5% has been developed.

A meeting has taken place with representatives from CAAFI (Commercial Aviation Alternative Fuels Initiative) who are responsible for the certification process. A possible roadmap for certification for the raw material and process that have been examined in this project has been developed.

Innehållsförteckning

1. Introduktion.....	5
1.1. Syfte	5
1.2. Bakgrund	5
2. Mål.....	7
3. Genomförande.....	7
3.1. Projektgrupp	8
3.2. Aktiviteter	8
Aktivitet 1.....	8
Aktivitet 2.....	8
Aktivitet 3.....	8
Aktivitet 4.....	8
Aktivitet 5.....	9
Aktivitet 6.....	9
Aktivitet 7.....	9
Aktivitet 8.....	9
4. Certifieringsprocessen och marknadsförutsättningar för bioflygbränsle	9
4.1. Marknaden för bioflygbränsle	13
5. Resultat	15
5.1. Membranfiltrering av svartlut från massabruk.....	15
5.2. Förbehandling av lignin för inblandning i fossil matris	16
5.3. Vätebehandling av lignin/VGO blandning i slurry hydrocracker (SHC)	16
5.4. Karakterisering av katalysator	18
5.5. Fraktionering av vätebehandlat lignin/VGO blandning.....	21
6. Färdplan.....	23
7. Slutsatser	26
Bilagor	28
Publikationer	28

1. Introduktion

1.1. Syfte

Projektet syftar till att undersöka potentialen för att använda lignin extraherad från ett massabruk via membranfiltrering som råvara för produktion av bioflygbränslekomponenter i ett oljeraffinaderi samt identifiera nästa steg för möjlig certifiering av denna processväg.

Projektet har lett till ökad kunskap om möjliga produkter för det lignin som kan tas ut ur ett massabruk genom SunCarbons processteknik, men även gett grundläggande kunskap om hur bioolja kan uppgraderas och samprocessas med fossil råvara i olika enhetsoperationer i ett oljeraffinaderi för framställning av flygbränslekomponenter.

Projektet tillför också ny kunskap kring hur katalysatorer som används i dessa processer påverkas av processbetingelserna.

1.2. Bakgrund

I den utredning om styrmedel för att främja användning av biobränsle för flyget (SOU 2019:11) som presenterades i början av mars 2019 analyserades hur flygets användning av hållbara biobränslen kan främjas för att bidra till övergången till ett fossilfritt energisystem och minskad klimatpåverkan. Utredningens förslag var att införa reduktionsplikt även för flyget.

Under 2021 väntas en reduktionsplikt införas för flyget såsom gjordes under 2018 för vägtransporter. Sverige har som land en stor potential att få igång inhemsk produktion av flygbränsle från skogsråvara. Det finns också goda möjligheter för svenska processtekniker att få en exportmarknad genom att utveckla teknologier som kan producera certifierat bioflygbränsle. Utredningen skattar behovet av bioflygbränsle 2030 till ca 420 000 m³ per år vid ca 30 % inblandning. Marknaden för flygbränsle i Sverige var under år 2019 ca 1,2 miljoner m³/år, varav ca 200 000 m³ användes för inrikesflyget. Det finns nu alltså en uttalad ambition att till 2030 ersätta ca 30 % av det totala behovet med bioflygbränsle. Det nämns också ett långsiktigt mål att till 2045 ha en helt fossilfri flygsektor. Potentialen för minskade koldioxidutsläpp är i storleksordningen 3 miljoner ton/år.

Majoriteten av det flygbränsle som används idag benämns JET A-1 och omfattas av standarden ASTM D1655 som specificerar ett antal fysikaliska egenskaper hos bränslet, bl a fryspunkt, densitet, viskositet, värmevärde och aromathalt. Bioflygbränsle måste uppfylla samma specifikationer som fossilt flygbränsle för att det ska kunna blandas i befintliga system och användas i flygplansmotorer som har certifierats med konventionellt bränsle. Det finns en kompletterande standard, ASTM D7566 som har införts för alternativa bränslen och är tillämplig på bioflygbränsle.

SunCarbon är en svensk processutvecklare som utvecklar en processteknik för att isolera lignin från massabruken. Processen har utvecklats under flera år och består av ett flertal delsteg. Det första är en kostnadseffektiv membranfiltrering för att koncentrera upp ligninet i svartluten. Efter det följer värmebehandling där ligninet i den membranfiltrerade svartluten depolymeriseras och partiellt deoxygeneras. Pilottester av membranfiltrering i massabruksmiljö ha utförts under flera tusen timmars stabil produktion inom bl a projektet BioLi2.0 (delfinansierat av

BioInnovation) som avslutades under 2019. Inom BioLi2.0 har det visats att det går att göra drivmedel av svensk skogsråvara. Lignin har omvandlats till ett oljeliknande material som fungerar för produktion av både bensin och diesel.

Riksdagen har beslutat att Sveriges energiförsörjning ska vara hållbar, resurseffektiv och fri från nettoutsläpp av växthusgaser år 2045. Som ett steg på vägen ska fordonsflottan vara fossiloberoende år 2030. Mot bakgrund av detta har RISE KPL jobbat ett flertal år med forskning på hur biomassa kan konverteras till en bioolja samt uppgraderas för vidare användning till produktion av biodrivmedel.

Hydrering av ligninoljan sker genom katalytiska reaktioner och det är därför viktigt att förstå hur ligninet påverkar katalysatorn i dessa processer. Lunds universitet besitter god kunskap vad gäller karakterisering av katalysatorer.

I "HydroLig - Värdekedja från lignin till bensin via en partiellt hydrogenerad ligninolja" (delfinansierat av Energimyndigheten, ProjektNr 47507-1) som avslutades i maj 2020 var fokus på att utvärdera en "lätt" hydrogenering av ligninet vid massabruket för att göra en bioolja som kan transporteras i flytande form till ett oljeraffinaderi. I projektet deltog både en svensk och en brasiliansk massaproducent vilket gjorde att både lignin från svensk barr- och lövved samt lignin från eukalyptusved utvärderades.

Processvägar för att omvandla den partiellt deoxygenerade ligninooljan till drivmedel via samprocessning i ett konventionellt oljeraffinaderi utvärderades både tekniskt och ekonomiskt. I HydroLig var fokus främst på bensin som slutprodukt. Produktionen av kemisk massa i Brasilien har under en tioårsperiod ökat kraftigt. Större delen av produktionen där sker dessutom i energieffektiva massabruk, vilket gör att förutsättningarna för ligninuttag därmed är goda.

Inom detta projekt har endast lignin från svensk vedråvara studerats men lyckade resultat kan i ett nästa steg göra att incitamenten att gå vidare med certifieringsprocessen för flygbränsle ökar då råvaruutbudet är betydligt större om man även tittar på marknader även utanför Sverige.

Lyckade resultat från projektet gör att möjligheterna att bidra både till ökad sysselsättning och ökade exportmöjligheter är goda.

Under år 2020 drabbades hela världen av en pandemi orsakad av ett nytt Coronavirus. Detta gjorde att resandet avstannade och flygbränslemarknaden minskade med ca 90%. Det kommer förmodligen ta ett par år innan resandet är tillbaka på samma nivå som det var år 2019 men det finns också en stark vilja och drivkraft att nu starta upp ekonomin igen med mer hållbara alternativ. Framtida marknaden för bioflygbränsle ser därför positiv ut. Globalt användes innan pandemin ca 300 miljoner m³ flygbränsle/år.

2. Mål

Målet för detta projekt har varit att ta fram ny kunskap som ökar förståelsen för om värdekedjan från membranfiltrerat lignin till bioflygbränsle via massabruk och oljeraffinaderi har potential att tas vidare för att påbörja en certifieringsprocess.

Utöver det övergripande målet sattes 7 delmål upp

1. Identifiering av processbetingelser för satsvis vätebehandling av matning baserad på ligninolja tillsammans med andra relevanta fossila och förnyelsebara komponenter och additiv till produkter med sammansättning lämplig för vidare fraktionering till flygbränsle.
2. Vätebehandling i kontinuerlig process i slurry-reaktor, utifrån identifierade processbetingelser. Framtagande av några liter produkt från 2-3 olika processbetingelser.
3. Karakterisering av katalysatorn använd för omvandling av lignin till bioolja för kvantifiering av deaktivering samt undersöka ett flertal egenskaper såsom t ex specifik yta, porstorleksfördelning, morfologi, sura- och basiska säten, funktionella grupper, kristallfaser och partikelstorlekar.
4. Fraktionerad destillation av en eller flera utvalda produktblandningar varav en produktblandning som ger minst 30% av en fraktion som potentiellt lämpar sig för flygbränsle.
5. Analytisk karaktärisering av produktblandningar före och efter fraktionering, och identifiering av fraktioner med störst relevans för användning som bioflygbränsle genom jämförelse mot gällande specifikationer.
6. Kontakt med 3-4 aktörer i värdekedjan skog till flygbränsle för att förstå deras intresse av att delta i en certifieringsprocess av lignin till bioflygbränsle via denna processväg samt ta fram en färdplan för detta arbete.

Delmål 1 och 2 integrerades och kunde uppfyllas genom semikontinuerliga försök i slurry-reaktor. Gällande delmål 4 visade det sig svårt att uppnå 30% med den co-feed i form av VGO som valdes, 23% kunde uppnås. För delmål 6 ändrades förutsättningarna vad gällde möjliga aktörer att kontakta då en pandemi utbröt i världen under 2020 och många företag drabbades hårt av denna. Preem och Sveaskog har dock varit delaktiga i projektet via sitt delägarande i SunCarbon.

3. Genomförande

Projektet har varit uppdelat på 8 aktiviteter med följande tidplan kopplade till delmålen

1. Koncentration av lignin via membranfiltrering.
2. Depolymerisering och förvätskning av koncentrerat lignin till en ligninolja.
3. Satsvis vätebehandling av matning beredd enligt ovan samt utvärdering av vätebehandling i flöde.
4. Karakterisering av katalysator som används vid vätebehandling.
5. Fraktionerad destillation av produktblandningar från vätebehandlingsförsöken.
6. Detaljerad analytisk utvärdering av de produktfraktioner efter destillation som lämpar sig som bioflygbränsle.
7. Certifiering och marknadsförutsättningar.

8. Projektledning och rapportering.

3.1. Projektgrupp

I projektet har följande aktörer samverkat:

SunCarbon (processutvecklare och teknologileverantör) har bidragit med kunskap och processer för att extrahera ut lignin från svartlut samt omvandla lignin till bioolja. Försök i Slurry hydrocrackern har utförts av RISE ETC på uppdrag av SunCarbon.

RISE KPL (forskningsinstitut) har bidragit med kunskap om depolymerisering och hydrogenering av lignin samt fraktionerad destillation.

Lund universitet har bidragit med kunskap kring katalysator karakterisering och har karakteriserat katalysatorerna som använts.

NiNa Innovation (konsultbolag) har varit projektledare. NiNa Innovation har också bidragit med kunskap om certifieringsprocessen och marknadsförutsättningar för bioflygbränsle samt om biobaserade värdekedjor och dess aktörer.

3.2. Aktiviteter

Projektet har genomförts juni 2019 – december 2020 och har innehållit följande övergripande aktiviteter:

Aktivitet 1

Membranfiltrering och separation av lignin från svartlut i pilotskala (1,5 kg lignin/h) i ett svenskt massabruk för att ta fram startmaterial för resten av processen. Membranfiltreringen har utförts vid hög temperatur med keramiska membran. Separationen har delvis gjorts med flytande ligninfaser för att minimera påverkan på bruket. (SunCarbon)

Aktivitet 2

Genom förbehandling av ligninet vid olika temperaturer kan utbytet till den önskade produkten styras samt även förenkla inblandningen i en fossil matris. Inblandningen av lignin i den fossila matrisen har anpassats genom val av tensid för att anpassa matningen för omvandling under raffinaderilika betingelser. (SunCarbon)

Aktivitet 3

Vätebehandling i slurry hydrocracker (SHC) av matningar baserade på ligninolja i fossil matris över NiMoS katalysatorer under raffinaderilika betingelser i syfte att åstadkomma en effektiv hydrodeoxygenering till komponenter relevanta för flygbränsle med fokus på att bibehålla en lämplig andel aromater i förhållande till alifatiska kolväten har utförts. Utvärdering har skett m a p matningarnas kokningsbenägenhet samt utbyte baserat på ingående matningskomponenter. 5 produktblandning (300-500 mL) för den fraktionerade destillationen som sedan utförts i Aktivitet 5 togs fram. (SunCarbon/RISE ETC)

Aktivitet 4

Karakterisering av katalysatorn före och efter användning för att förstå hur den reagerar med ligninet samt kartläggning av eventuell deaktivering samt ett flertal olika egenskaper. Fokus har också lagts på att förstå om det bildas kolutfällningar på katalysatorn under drift. Genom att grundligt undersöka katalysatorn kan

rekommendationer på förbättringar göras baserat på den förståelse som erhållits. (Lund Universitet)

Aktivitet 5

Fraktionerad destillation av 2 olika produktblandningar från vätebehandlingsförsöken i Aktivitet 3 har utförts. För detta ändamål har ca 300-500 g av representativ produktblandning använts. Fraktioner efter destillation har fått fram i sådana volymer att materialet från varje fraktion räckt för tillförlitlig karakterisering som utförts i Aktivitet 6. (RISE KPL)

Aktivitet 6

Analytisk utvärdering av produktblandningar och fraktioner från destillation m h a ^1H -NMR (kvantifiering av molförhållande alifatiska/aromatiska kolväten), ^{31}P -NMR (hydroxyltalsbestämning), termogravimetri, elementarsammansättning, GC-MS (identifiering av enskilda nyckelkomponenter med relevans för flygbränsle). Utvalda prover har även analyserats med ^{13}C -NMR (förekomst alifatiska/aromatiska kol) och med ^{14}C för bestämning av förnybart innehåll. Resultaten har jämförts mot specifikationer enligt standarden för flygbränsle Jet A-1. Analyserna har genomförts av RISE samt handlats upp av extern part. (RISE KPL)

Aktivitet 7

Fysiskt möte med representant för CAAFI (Commercial Aviation Alternative Fuels Initiative) för att förstå hur certifieringsprocessen ser ut för bioflygbränsle. Framtagande av möjlig färdplan för certifiering av denna processväg för produktion av bioflygbränsle. (NiNa Innovation)

Aktivitet 8

NiNa Innovation har på Parternas uppdrag ansvarat för projektledning och rapportering.

4. Certifieringsprocessen och marknadsförutsättningar för bioflygbränsle

Majoriteten av det flygbränsle som används idag benämns JET A-1 och omfattas av standarden ASTM D1655 som specificerar ett antal fysikaliska egenskaper hos bränslet, bl a fryspunkt, densitet, viskositet, värmevärde och aromathalt, se Tabell 1. Tabell 1. Flygbränslespecifikation (Jet A-1) enligt standard ASTM D1655

Tabell 1. Flygbränslespecifikation (Jet A-1) enligt standard ASTM D1655

Property	Unit	Value
Flash point	°C	> 38
Freezing point	°C	< -47
Final boiling point	°C	< 300
Lower Heating Value	MJ/kg	> 42.8
Viscosity	cSt	< 8
Total Sulfur Content	w%	< 0.3
Mercaptan Sulfur Content	w%	< 0.003
Density (at 15 °C)	kg/m ³	775-840
Aromatics	v%	< 25
Naphthalenes	v%	< 3

Bioflygbränsle måste uppfylla samma specifikationer som fossilt jetbränsle för att det ska kunna blandas i befintliga system och användas i flygplansmotorer som har certifierats med konventionellt bränsle. Det finns en kompletterande standard, ASTM D7566 som har införts för alternativa bränslen och är tillämplig på bioflygbränsle.

ASTM D1655 specificerar minimi- eller/och maxvärden för bränsleparametrar snarare än definierade värden. Detta gör att konventionella fossilbaserade flygbränslen täcker ett ganska brett intervall. Det maximala möjliga blandningsförhållandet för bioflygbränslen beror därför inte bara på bioflygbränslet utan också på det konventionella fossilbaserade bränslet. Detta gör att det idag inte finns något bioflygbränsle som är tillåtet för mer än 50% inblandning.

Varje nytt flygbränsle får ett eget Annex till ASTM D7566 där bl a råvara, processväg och inblandningsgrad beskrivs. För att flygbränslet ska kunna bli certifierat enligt ASTM D7566 standarden så behöver den gå igenom en kvalificeringsprocess som definierats i en egen ASTM-standard, D4054.

CAAFI (Commercial Aviation Alternative Fuels Initiative) är den organisation som driver denna process för utvecklingen av alternativa flygbränslen. I denna organisation ingår flertalet aktörer såsom t ex flygbolag, motortillverkare, myndigheter och drivmedelsproducenter.

Denna process består i stort av tre olika faser med vissa tester och utvärderingar som ska göras inom varje fas. Efter varje fas görs en dokumentering av resultaten och en utvärdering för att bestämma om bränslet kan tas vidare till nästa fas. I den första fasen av certifieringsprocessen utvärderas ett antal egenskaper hos bioflygbränslet som inte finns med i standarden för fossilt flygbränsle därför att de är relativt konstanta för fossilbaserade bränslen. Vilka tester som behövs är bl a beroende av om det är ett drivmedel som liknar något av de som redan är certifierade. Hur lång tid certifieringen tar varierar men är generellt kortare om det finns en liknande certifierad processväg eller om det rör sig om en ny råvara för en befintlig processväg. Ett exempel är ändringen av Annex A5 Alcohol to Jet då etanol lades till som tillåten råvara, tidigare omfattade standarden endast isobutanol.

De tre faserna i certifieringsprocessen enligt ASTM D4054 beskrivs överskådligt här nedan

Fas 1

- Steg 1: Bränslets specifika egenskaper undersöks (Tier 1)
- Steg 2: Bränslets påverkan på bränslesystem och flygplanskropp undersöks (Tier 2).

Motor- och flygplanstillverkarna undersöker testresultaten och beslutar sedan om bränslet kvalificeras vidare till fas 2.

Fas 2

- Steg 1: Komponenter bränslet kommer i kontakt med testas, t ex bränslepump, bränslemunstycken och brännkammare (Tier 3)
- Steg 2: Motor/APU tester där bl a emissioner mäts samt uthållighet och prestanda vid såväl hög höjd som vid havsnivå testas (Tier 4).

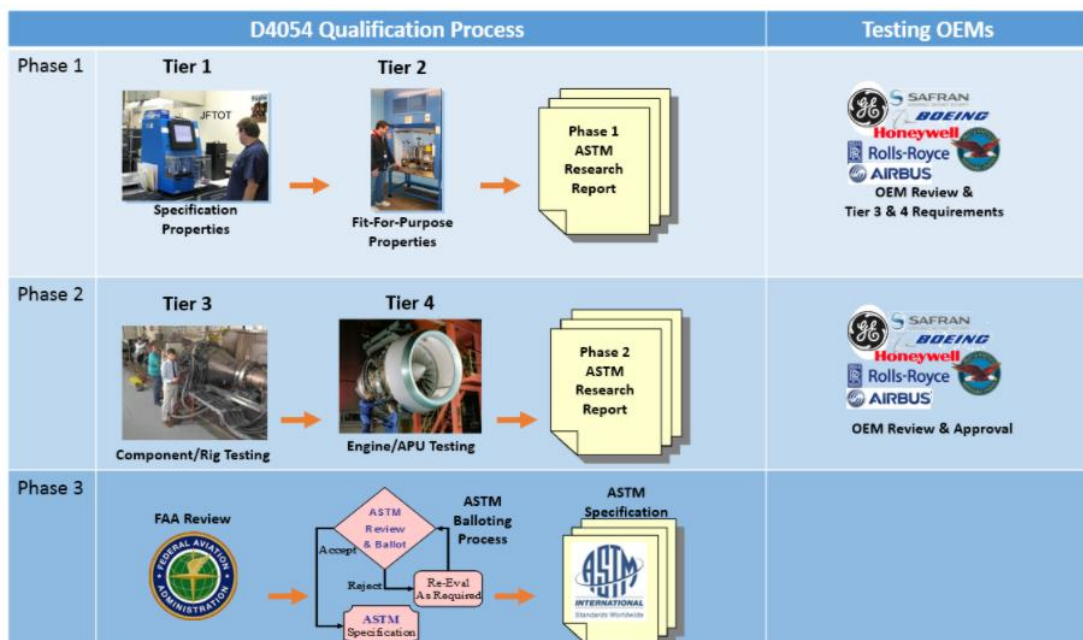
Resultaten ses över och därefter beslutar motor- och flygplanstillverkarna om bränslet skall vidare till fas 3.

Fas 3

- FAA (Federal Aviation Administration) går igenom godkännandet och beslutet taget i föregående fas. Sedan undersöker ASTM:s kommitté bränsletesternas insamlade data och bestämmer huruvida ytterligare data, testning eller forskning behövs.

När alla synpunkter åtgärdats och samtliga medlemmar i ASTM:s kommitté röstat för bränslet får det sitt eget annex i D7566.

Certifieringsprocessen visas överskådligt i Figur 1 nedan.



Figur 1 Certifieringsprocessen enligt D4054 (Ref. www.caafi.org)

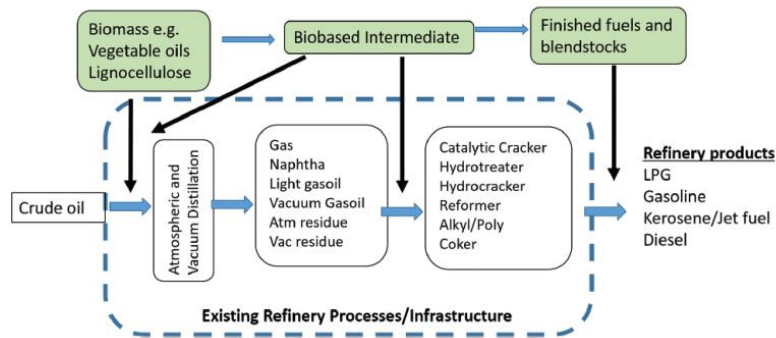
För närvarande finns 7 bränslen godkända i ASTM D7655 som var och ett har sitt eget Annex, se Tabell 2.

Tabell 2 Certifierade SAF (Sustainable Aviation Fuels) enligt ASTM D7566

Annex	Namn	Råvara	Process	Inblandning (max)	Certifiering År
A1	FT-SPK -Fischer-Tropsch Synthetic Paraffinic Kerosene	Biomassa, energigrödor, avfall mm	Fischer-Tropsch, en katalyserad kemisk reaktion där syntesgas omvandlas till flytande kolväten.	50%	2009
A2	HEFA-SPK -Hydroprocessed Esters and Fatty Acids Synthetic Paraffinic Kerosene	Fettsyror, estrar, fetter från växt- och djurriket, växtbaserade oljor mm	Vätebehandling av råvaran för att omvandla fetter, oljor till kolväten.	50%	2011
A3	HFS-SIP -Hydroprocessed Fermented Sugars to Synthetic Isoparaffins	socker	Jäsning av socker till farnesene (C15, omättat kolväte) som efter hydrering blir farnasene (C15, mättat kolväte).	10%	2014
A4	FT-SPK/A -Fischer-Tropsch Synthetic Paraffinic Kerosene with Aromatics	Samma råvara som A1, dvs biomassa, energigrödor, avfall mm	Samma process som A1 plus alkylering av lätta aromater för att skapa en kolväteblandning som inkluderar aromatiska föreningar.	50%	2015
A5	ATJ-SPK -Alcohol to Jet Synthetic Paraffinic Kerosene	Etanol eller Iso-butanol som producerats från t ex stärkelse, socker, lignocellulosa via jäsning eller från annan biokemisk omvandling av t ex CO, H2 eller CO2 till dessa alkoholer	Dehydrering av isobutanol eller etanol följt av oligomerisering, hydrering och fraktionering.	50%	2016
A6	CH-SK or CHJ -Catalytic Hydrothermolysis Synthesized Kerosene	Fettsyror och fettsyraestrar, eller olika lipider som kommer från vegetabiliska och animaliska fetter/ oljor	Hydrotermisk omvandling av råvaran tillsammans med vilken kombination som helst av hydrobehandling, hydrokrackning eller hydroisomerisering och andra konventionella raffinaderiprocesser inklusive fraktionering.	50%	2020
A7	HHC-SPK or HC-HEFA-SPK -Hydroprocessed Hydrocarbons, Esters and Fatty Acids Synthetic Paraffinic Kerosene	Botryococcus braunii-arter av alger.	Hydrering av biobaserade kolväten och fetter. Kolvätena krackas och isomeriseras.	10%	2020

Kommittén D02 för petroleumprodukter, flytande bränslen och smörjmedel liksom deras D02.J0-underrkommitté för flygbränslen, har också godkänt samprocessning av förnybart innehåll med råoljederivat i oljoraffinaderier. Detta inkluderar:

- Lipider (vegetabiliska oljor och animaliska fetter)
- Fischer-Tropsch Biocrude (oraffinerade kolväten från en FT-reaktor)



Figur 2. Beskrivning av hur samprocessning kan gå till. Ref. Van Dyk et al. Potential synergies of drop-in biofuel production, Biofuels, Bioprod. Bioref. 13:760–775 (2019)

Bestämmelserna för samprocessning har lagts till i Annex A1 till ASTM D1655. I förfarandet ingår samprocessning av upp till 5 volymprocent av dessa komponenter som råvaror i oljeraffinaderiprocesser.

Det finns också några processvägar som påbörjat certifieringen men ej är klara ännu, dessa visas i Tabell 3 nedan.

Tabell 3 Bioflygbränslen som påbörjat certifieringsprocess enligt D4054 (Ref. www.caafi.org)

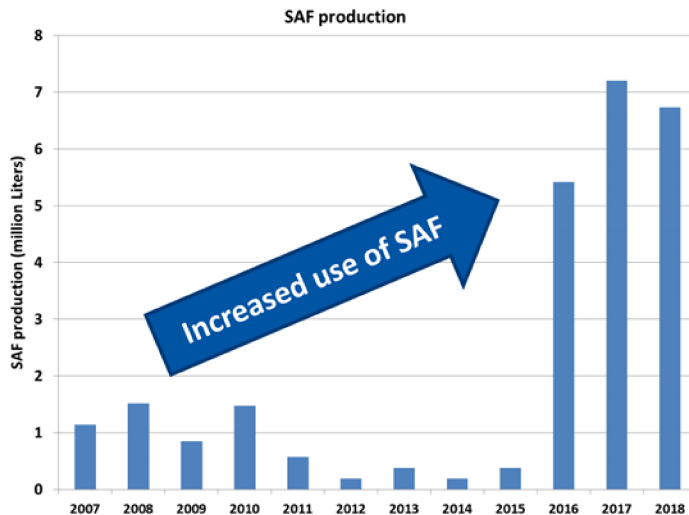
ASTM Progress	Pathway	Feedstock	Task Force Lead
ASTM Balloting			
Phase 2 OEM Review			
Phase 2 Testing	Hydro-deoxygenation Synthetic Kerosene (HDO-SK)	Sugars and cellulotics	Virent (inactive)
	Hydro-deoxygenation Synthetic Aromatic Kerosene (HDO-SAK)	Sugars and cellulotics	Virent
Phase 1 OEM Review	High Freeze Point Hydroprocessed Esters and Fatty Acids Synthetic Kerosene (HFP HEFA-SK)	Renewable FOG	Boeing
	Integrated Hydropyrolysis and Hydroconversion (IH ²)	Lignocellulosics	Shell
Phase 1 Research Report			
Phase 1 Testing	Alcohol-to-Jet Synthetic Kerosene with Aromatics (ATJ-SKA)	Sugars and lignocellulosics	Swedish Biofuels, Byogy
	Alcohol-to-Jet (ATJ)	Sugars	Global Bioenergies

Det finns ett antal ytterligare potentiella vägar som för närvarande utreds av olika organisationer men som ännu inte har gått in i ASTM-kvalificeringsprocessen. Dessa tillvägagångssätt har potential att omvandla kol- eller kolvätehalten i olika råvaror med hjälp av biologiska (jäsnings eller mikrobiell omvandling) eller termokemiska (pyrolys, hydrotermisk förvätskning, katalytisk omvandling mm) processer till flygbränslekomponenter.

4.1. Marknaden för bioflygbränsle

I dag är HEFA (hydroprocessed esters and fatty acids) som produceras av vegetabiliska och animaliska oljor och fetter vanligast förekommande bioflygbränslet.

Den globala produktionen av bioflygbränsle ökade kraftigt från 2015 fram till 2019. Det är främst två företag som har stått för produktion i kommersiell skala, World Energy (tidigare AltAir) och Neste, även om produktionen fortfarande är mycket låg i förhållande till flygbränslemarknaden som helhet. Produktionen var under 2017 och 2018 i storleksordningen 7000 m³ per år totalt.



Figur 3. Global produktion av bioflygbränsle 2007-2018. SAF = Sustainable Aviation Fuel. Källa: ICAO Stocktaking Presentation; Jane Hupe Session 8 2019

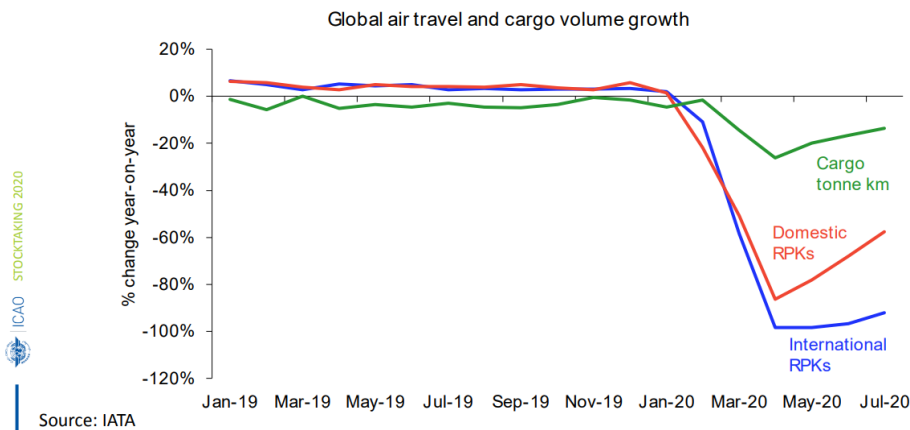
Kostnaderna för att producera hållbara flygbränslen beräknas minska över tiden, allt eftersom nya produktionsvägar godkänns, skalas upp och förbättras och när kontinuerliga och dedikerade produktionsanläggningar skapar stordriftsfördelar.

I utredningen om styrmedel för att främja användning av biobränsle för flyget (SOU 2019:11) förutspås en minskning till två tredjedelar av kostnaden för bioflygbränsle fram till 2030 jämfört med 2021.

Tabell 4. Ref: Svenska regeringens SAF-mandatstudie "Biojet för flyget" (SOU 2019:11)

	2021	2025	2030
Total volume of bio-jet fuel (m ³)	13 500	70 000	424 000
Amount of energy (TWh)	0,1	0,7	4,1
Price of bio-jet fuel (SEK/litre)	18	14	12
Total additional cost of bio-jet fuel (SEK millions)	162	560	2 544

Flyget drabbades hårt av det minskade resandet under 2020 till följd v COVID19 pandemin. Figuren nedan visar hur RPK (Revenue Passenger Kilometers) sjönk drastiskt. Hur snabbt resandet kommer igång igen efter pandemin är förstås avgörande för flygbränslemarknaden.



Figur 4. Minskning av flygtrafik till följd av COVID19 pandemin under 2020. Ref. ICAO Stocking seminar 2020, Brian Pearce IATA

5. Resultat

5.1. Membranfiltrering av svartlut från massabruk

Membranfiltrering är det första steget i SunCarbons process. Syftet med membranfiltreringen är att öka koncentrationen av framförallt lignin samtidigt som såväl vatten som alkali och andra kokkemikalier avskiljs. Detta skiljer membranfiltreringen från indunstningen där såväl innehållet av ickeflyktiga organiska ämnen som kokkemikalier ökar i koncentration simultant.

Membranfiltreringen i detta projekt har genomförts i en pilot som körs vid ungefär samma temperatur som svartluten har när den tas ut från bruket. Den lut som har processats är en svensk blandlut i dubbel bemärkelse. Dels är den en blandning av lut från lövkok och från barrkok, dels är den något koncentrerad i jämförelse med tunnluten samt avsåpad. Blandluten har tagits färsk direkt från blandlutsystemerna på det aktuella massabruket och membranfiltrerats utan någon däremellan kylning av luten. Detta har varit möjligt genom att ha en membranfiltreringspilot installerad på bruket och direkt kopplat till det.

Membranfiltreringen har delats upp i två olika typer av studier: parameterstudie och koncentreringsstudie. Syftet med den initiala parameterstudien är att finna de mest optimala processbetingelserna för den svartlut som ska filtreras med avseende på tryck och flödes hastighet. Vad gäller de efterföljande koncentreringsstudierna så var syftet dels att producera ett retentat som är den produkt från detta processteg som sedan används nedströms i processen, dels att få fram data för kapacitet, utbyte samt selektivitet över detta processteg.

Vid den initiala parameterstudien så uppvisade svartluten som användes i detta projekt en kapacitet och avskiljningsgrad som låg i paritet med andra svenska blandlutar som tidigare har testats. Detta kan jämföras med eukalyptuslutar som generellt brukar uppvisa lite högre kapacitet (30–50%) men ha ungefär samma avskiljningsgrad.

Sammanfattningsvis så uppvisade svartluten en förväntad prestanda och låg i paritet med andra svenska blandlutar som testats. Det var således möjligt att filtrera svartluten för att producera den produkt, retentatet, som behövdes för de efterföljande processtegen.

5.2. Förbehandling av lignin för inblandning i fossil matris

Det membranfiltrerade materialet från Aktivitet 1 tillsattes satsvis i en omrörd reaktor och värmdes till en temperatur $<240^{\circ}\text{C}$ för att utföra värmebehandling på materialet. Detta processteg är tidskritiskt och påverkar resultat i det efterföljande processteget. Efter värmebehandlingen sänks temperaturen och koldioxid tillsätts för utfällning av en ligninrik fas vilket skapar en fassetparation mellan en ligninfattig fas och den ligninrika fasen vilka båda är flytande eller semi-flytande. När fassetparation är uppnådd kyls materialet och den ligninrika fasen övergår till fast tillstånd. Det fasta materialet samlas och är produkten i detta processteg.

Upprening av den ligninrika fasen sker genom upprepade förtvättar med lågkoncentrerad syra följt av en tvätt med en alkohol och slutligen eftertvättar, initialt med svag syra och därefter med avjoniserat rent vatten. För- och eftertvättarna utförs genom att den fasta ligninrika fasen tillsätts till tvättvätskan och får stå med omrörning under en förbestämd tid och separeras därefter ifrån den genom centrifugering och dekantering.

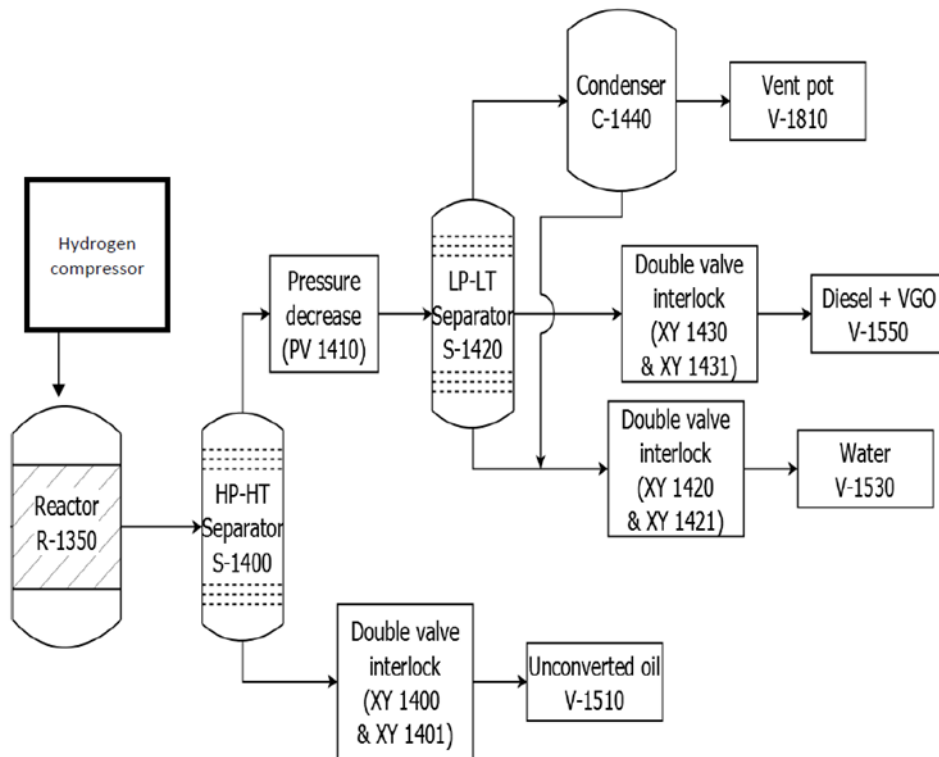
Alkoholtvätten utförs genom att alkohol och vatten tillsätts en mantlad glasreaktor vid förhöjd temperatur till vilken den ligninrika fasen sakta adderas för att lösas upp. När upplösningsfasen är över tillsätts vatten sakta till lösningen samtidigt som temperaturen hålls konstant hög. Detta resulterar i en ytterligare utfällning av en ligninrik fas som därefter genomgår ovan beskrivna eftertvättar. Efter sista eftertvätten får den tvättade ligninrika fasen torka i dragskåp.

Den fossila matrisen som valdes för projektet var vakumgasolja, VGO. För att blanda in det torkade ligninet i VGO löses det först i ett lösningsmedel tillsammans med en liten tillsats av vatten och tensid. När ligninet är löst tillsätts lösningen mycket långsamt till den fossila oljan under omrörning. Slutligen höjs temperaturen och lösningsmedlet kokas bort. Blandningen samlas upp i en hink och ställs utan lock i dragskåp så att eventuellt kvarvarande lösningsmedel kan avdunsta.

5.3. Vätebehandling av lignin/VGO blandning i slurry hydrocracker (SHC)

Samraffinering av lignin i VGO genomfördes därefter genom satsvis vätebehandling i en pilotanläggning på uppdrag av SunCarbon hos RISE ETC i Piteå, en slurry hydrocracker. I pilotanläggningen sker termisk krackning och vätebehandlig simultant. Kraftlignin från SunCarbons process enligt ovan beskrivning satsades i en semi batch reaktor (kontinuerligt vätgasflöde) tillsammans med VGO och en katalysator. Ligninet är partikulärt och levererades inblandat (8,4 wt%) i en tung VGO tillsammans med en tensid.

Försöken genomfördes vid högt tryck (>100 bar) med fem olika temperaturer och tre reaktionstider. En katalysator tillfördes reaktorn tillsammans med VGO och lignin inför varje försök. Förutom temperatur och reaktionstid hölls övriga parametrar, så som katalysatorhalt, tryck och vätgasflöde, konstanta under försöksserien. Se Figur 5 för schematisk bild över uppställningen.



Figur 5. Schematisk bild över försöksupställningen. Råvara (VGO, lignin och katalysator) satsas till reaktorn innan varje försök. Kontinuerlig tillförsel av vätgas till reaktorn sker under försöket. Lätta komponenter följer med utgående gasflöde och kondenseras.

Försöken visar att det går att transformera partikulärt lignin till oljeprodukter med en låg förlust till gas och fast material. Låga partikelhalter (<0,5 wt.% för de flesta försöken) i produkterna visar på liten tendens till koks bildning eller rest av okonverterat lignin (teoretisk katalysatorhalt ca 0,25wt%). Även låga förluster av biogent kol till gas (7-8 wt%) visar att slurry hydrocracking är en bra metod för tillverkning av förnybara bränsleprodukter från lignin. Den totala gasproduktionen är också låg (utbyte mellan 4-9 wt%).

I

Tabell 5 sammanfattas parametrar och resultat för respektive satsvis vätebehandlingsförsök. Massbalanserna för försöken är mycket nära 100 %, vilket visar på god kännedom om systemet. Höga oljeutbyten, låga partikelhalter och låg gasproduktion visar att denna teknik har god potential för att gå från partikulärt lignin till flytande drivmedel. Merparten av ingående syre återfinns inte i produktoljorna (hög HDO), observera dock att elementarbalansen för syre är kraftigt varierande mellan försöken. HDO (hydrodeoxygenering) är ett mått på hur mycket syre som tagits bort från råmaterialet i tillverkningen av produktoljor.

Under projektets gång har det visat sig att små partikelhalter kan ha inverkan på resultatet av mätningar av biogent kol med C-14 metoden. Denna kunskap kom oss till godo efter det att analyser på produktprover utförts i detta projekt. Oljeprovorna filterades inte innan analys (endast centrifugering) vilket troligen är en förklaring till de stora variationerna för massbalanser av biogent kol. För framtida mätningar av

biogent kol är det viktigt att oljeprover filtreras samt att lignin skickas på analys utan att först ha blandats in i fossil olja.

Skillnaden i resultaten för försök med och utan lignin vid samma betingelser var mycket liten (Försök 1, 8 och 9). Detta visar att inblandning av 8,4 wt% lignin har en mycket liten inverkan på processen vid dessa betingelser. Det visar också på att tekniken med slurry hydrocracking är mycket robust och klarar av att hantera inblandning av svårhanterat material som annars lätt medför problem med koksning eller pluggbildning.

Produktoljorna från satsvis vätebehandling i en slurry hydrocracker ger en startolja med biogent innehåll som kan uppgraderas ytterligare för att uppfylla kriterierna för specifika drivmedel. Utbytet av oljor med kokpunktsfraktion i flygbränsle range (205-300°C) varierar mellan 3 och 17 wt%, vilket också visar på att ytterligare uppgradering av produktoljorna behövs.

Tabell 5. Sammanfattning över de försök som genomförts genom satsvis vätebehandling samt resultat för dessa. Reaktionstemperaturen varierades i fem nivåer under försöksserien. Reaktionstiden varierades på tre nivåer under försöksserien.

Försök nr	1	2	3	4	5	6	7	8*	9**
Reaktionstemperatur	IV	II	III	IV	II	V	I	IV	IV
Reaktionstid	A	C	B	C	A	A	C	A	A
Massbalans (wt%)	101	102	100	102	94	99	94	101	98
Elementarbalans syre (wt%)	47	83	42	78	50	N/A	N/A	25	61
Elementarbalans kol (wt%)	99	99	98	96	96	N/A	N/A	97	96
Massbalans för biogent kol (wt%) ***	112	77	93	123	69	N/A	N/A	-	80
Oljeutbyte (wt%)	93	94	93	91	88	89	87	93	91
Partikelhalt i vätskeprodukter (wt%)	0,33	0,42	0,33	0,33	0,37	0,32	2,18	0,55	0,44
HDO (wt%)	78	81	82	85	82	N/A	N/A	75	62
Utbyte av oljefraktion i kokpunktintervallet för Jet fuel (205-300°C ¹) (wt%)	11	5	8	14	4	17	3	11	11
Gasutbyte (wt%)	6	5	5	8	5	9	4	5	9

* Fossil referenskörning under samma betingelser som för försök 1 och 9

** Replik av försök nr 1

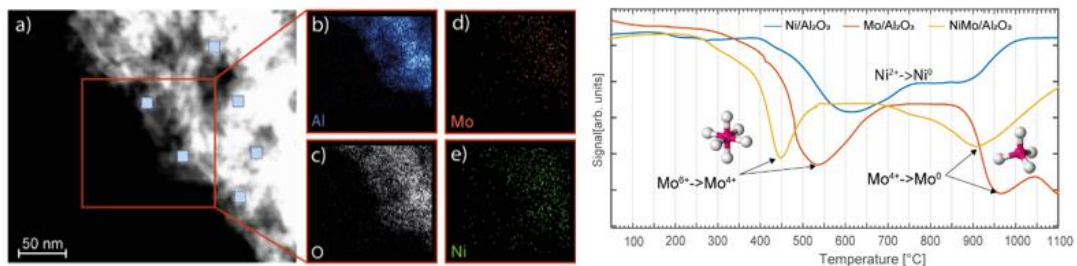
*** Biogent kol analyserat i produktoljorna som wt% av ingående kol i lignin

5.4. Karakterisering av katalysator

Under den första halvan av projektet gjordes karakterisering av en katalysator för fastbäddsomvandling av ligninblandningen. Under projektets gång gjordes dock ett strategiskt val att fokusera arbetet mot en slurryfasomvandling, med en annan katalysator.

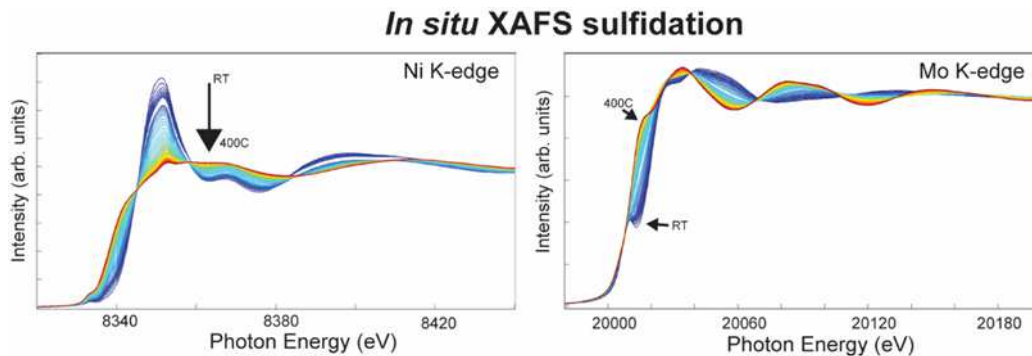
Fastbäddskatalysatorn var baserad på en bimetall av nickel och molybden där Al_2O_3 användes som bärare. Karakterisering användes för att öka förståelsen av den slutliga katalysatorn som valdes för slurryfasomvandling. Följande tekniker används för karakterisering av fastbäddskatalysatorn: Brunauer–Emmett–Teller (BET), X-ray diffraction (XRD), H_2 -temperature-programmed reduction (H_2 -TPR) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) och transmission electron microscopy (TEM). De flesta av dessa tekniker kan inte användas i vätskefas, vilket begränsar karaktäriseringsmöjligheterna av slurryfaskatalysatorn.

XEDS tillsammans med XRD visar att inga större kristallina kluster av Ni och Mo bildas under produktionen av NiMo katalysatorn. Även om inga kluster bildas visar våra resultat från bla TPR och XPS att Ni har en stor påverkan på Mo när katalysatorn utsatt för höga temperatur i en H_2 atmosfär, se Figur 6 nedan.



Figur 6. STEM HAADF och XEDS (a-e) visar att Ni och Mo metallerna är väl distribuerade över Al_2O_3 bäraren. f) H_2 -TPR av tre olika katalysatorer visar att i katalysatorn där både Ni och Mo finns har en betydligt lägre reduktionstemperatur av Mo.

Vi har även använt in situ och ex situ synkrotronljusbaserade analysmetoder: röntgenabsorptions spektroskopistudier (XAFS). För att följa aktiveringen av katalysatorn, som sker genom en sulfideringsprocess. Det är allmänt känt att sulfiden av Mo är mer aktiv i vätebehandlingsprocesser och dessa resultat kan därför jämföras och användas i tolkningen av XANES/XAFS studier för slurryfaskatalysatorn. XAFS studien är utförd på synkrotronen Soleil i Paris och strålröret ROCK. Här har sulfideringen studerats vid 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ vid 10 bars tryck. Vid 400°C kan vi se att Ni- och Mo-oxiden övergått till en sulfid och därmed aktiv fas av katalysatorn. Dessa studier ligger till grund för tolkningen av en mer komplex struktur av Mo i katalysatorn som valdes för slurryfasvätebehandlingen.



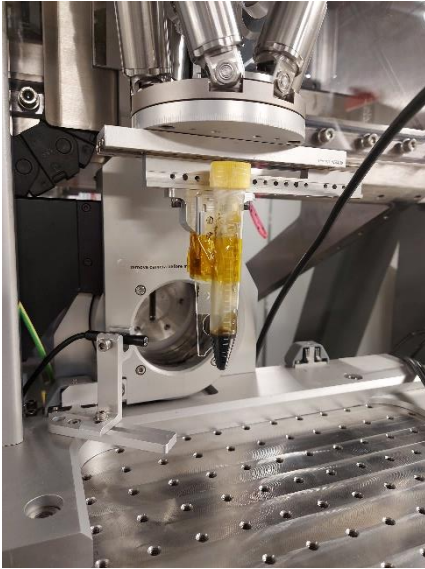
Figur 7. In situ XAS av sulfideringen av NiMo fastbäddskatalysator från strålröret ROCK på synkrotronen Soleil i Paris.

Under andra halvan av projektet har en Molybdenbaserad katalysator utvärderats. Katalysatorn som användes i vätebehandlingen av lignin är en kommersiell kemikalie, Mo 2-ethylhexanoat, som innehåller molybden som den aktiva metallen. Katalysatorn är en amorf struktur i vätskeform, som blandas i den ligninbaserade råvaran innan vätebehandlingen. Under vätebehandling ska katalysatorn omvandlas från $C_8H_{15}MoO_2$ - till aktiva Mo föreningar. Eftersom Mo 2-ethylhexanoat är en kemikalie med känd sammansättning har karaktäriseringsstudier av katalysatorn framförallt fokuserats till efter vätebehandlingsexperimenten. Mo föreningarna i Mo 2-ethylhexanoat antas inte vara aktiva från början utan måste genomgå en omvandling till ett annat kemiskt tillstånd, vilket antas ske under vätgasbehandlingsprocessen. Det är känt från litteraturen att Mo-sulfider är mer aktiva än Mo-oxider. Vi har därför varit noga med att inte utsätta katalysatorn för luft, utan katalysatorn har studerats i den blandning av koks som bildas i reaktorn under vätebehandlingen av lignin. Mo oxideras lätt om den utsätts för luft vilket innebär att den inte längre representerar den kemiska sammansättningen som är aktiv under vätebehandlingen. Sex prover 20E2165-1:6, koks och katalysatorblandning från reaktorn, har studerats, se Figur 10. Varje prov har även blivit centrifugerat i ett försök att separera katalysatorn från kokset. För att studera kristallina strukturer har röntgendiffraktion använts och för att få kemisk information om den aktiva Mo sammansättningen har XANES på strålröret Balder på MAX IV utförts, Figur 8 och Figur 9 .



Figur 8. Synkrotronen MAX IV i Lund.

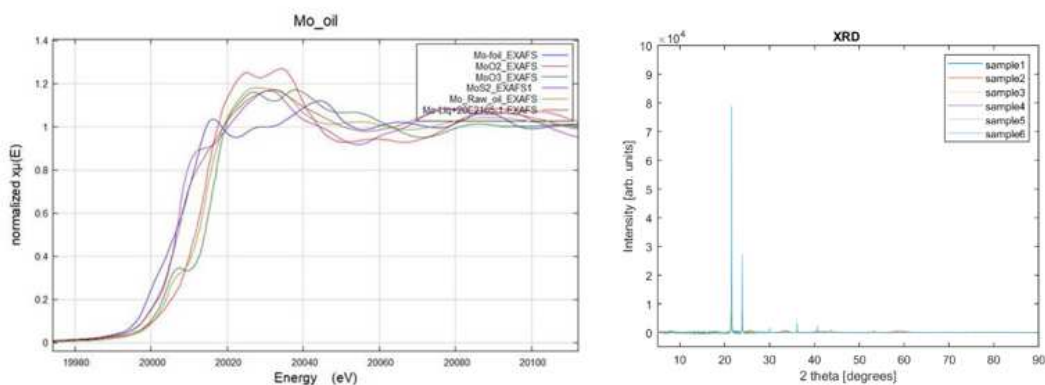
XANES är en ämnesspecifik metod vilket är en stor fördel när komplexa kemiska föreningar som denna ska studeras. För att identifiera vilken sammansättning av Mo som är representerat i våra katalysatorer har XANES spektrum för kända ämnen även mätts som referens. I detta fall MoS_2 , MoO_3 , MoO_2 och Mo metall (folie). Vi har även spektrum från Mo 2-ethylhexanoat i ligninblandningen innan vätebehandling. I Figur 10 visas 20E2165-1 tillsammans med Mo 2-ethylhexanoat i lignin innan vätebehandling



Figur 9. Mo 2-ethylhexanoat med koks från slurryfasbehandlingen av ligninråvaran på strålröret Balder på MAX IV.

20E2165-2:6 gav ett liknande XANES spektrum. Vi kan se att inget av de mätta spektrumen stämmer helt överens med referenserna vilket tyder på att vi inte har rena Mo oxider eller Mo sulfider varken före, eller efter, vätebehandlingsförsöken av lignin. Vi kan även se att Mo har olika kemisk sammansättning före och efter vätebehandlingen, vilket indikerar att spektrumet tagits från provet av koks och katalysator ger en bra indikation av den aktiva kemiska sammansättningen av Mo under vätebehandlingen av lignin. Från erfarenhet av tidigare studier av sulfideringsprocessen av Mo, spekulerar vi i att Mo är sulfiderad till stor grad, men dock inte fullt ut för att bilda en stabil MoS_2 struktur utan även något metalliskt Mo (ev. molybdenkarbid) kan detekteras. För att få en exakt struktur av katalysatorn måste en mer noggrann analys av spektrumen göras och på så sätt kan avstånden mellan atomerna identifieras.

XRD 2-theta scan i Figur 10 kommer från samma prover som används för experimenten på MAX IV. XRD är utförd i vårt hemmalaboratorie. 2-theta scan för de olika proverna visar alla liknande resultat med tydliga diffraktionstoppar som vi kopplar till MoO_2 och grafit, vilket det senare troligen kommer från ligninet.



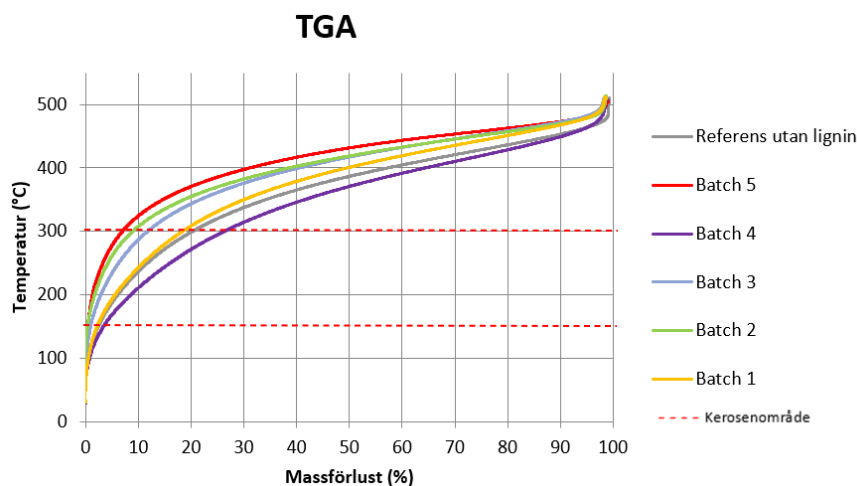
Figur 10. Till vänster: Mo XANES data från ligninblandning med katalysator före och efter vätebehandling samt referens Mo prover. Till höger: XRD data från ligninblandning med katalysator efter vätebehandlingsprocess.

Slutsatsen blir att katalysatorn bildar den aktiva fasen genom att reagerar med svavlet som finns i matningen i körningen av vätebehandlingen av lignin. Våra mätningar visar inte några nämnvärt stora skillnader mellan de olika körfallen. En noggrannare

utvärdering av EXAFS data kan ge en tydligare bild hur sulfiderat Mo är, vilket generellt antas vara den aktiva fasen. Katalysatorn kan eventuellt ha oxiderat till viss del under transport från reaktorn, vilket gör att en operando-studie är nödvändig för att karakterisera den aktiva fasen för katalysatorn. Från resultaten i dagsläget skulle eventuellt en förbehandling av katalysatorn för att sulfidera den ytterligare innan vätebehandlingen av ligninet bidra till en mer aktiv katalysator, alternativt en högre halt svavel i feeden för att sulfidera Mo mer effektivt och som antas vara den mest aktiva fasen. Fler studier behövs för att slutgiltigt säga huruvida detta bidrar till ett bättre resultat vid vätebehandlingen av lignin.

5.5. Fraktionering av vätebehandlat lignin/VGO blandning

Inom Aktivitet 5 och 6 har utvalda produktblandningar från Aktivitet 3 destillerats för att få fram fraktioner med komponenter som är önskvärda i flygbränslepoolen. I Figur 11 nedan visas TGA (Termogravimetrisk analys) kurvorna för de produktoljor som tagits fram i slurry hydrocrackern.



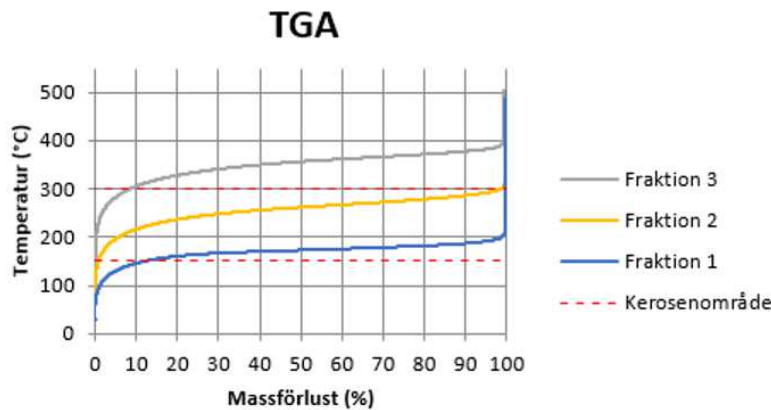
Figur 11. TGA kurvor för de produktoljor som erhöles från de försök som utfördes inom Aktivitet 3 i slurry hydrocrackern.

Specifikationskriterier för flygbränslets kokpunktsintervall är mellan 150 och 300°C enligt Jet A1-standarderna. Batch 1 och 4 valdes därför ut för vidare fraktionering genom destillation.

Karakterisering har sedan skett av den produktfraktion som erhöles inom kokpunktintervallet för flygbränsle. Målet var att erhålla minst 30 wt% av en fraktion lämplig för användning som flygbränsle enligt gällande specifikationer. Utbytet av den relevanta destillationsfraktionen efter optimering av de fraktionerade destillationsbetingelserna blev som mest 23 wt%, alltså något lägre än det mål som vi förutsatte oss att nå. Detta kan dock hänföras till det faktum att ett högkokande råoljedestillat valts som matningskomponent i vätebehandlingsexperimentet i Aktivitet 3. Valet av denna matningskomponent berodde på anläggningstekniska skäl, då man i pilotskala har rör med liten diameter och samtidigt behöver nå en jämn pumpbar blandning där ligninpartiklarna inte sedimenterar, ett problem som sannolikt helt försvinner vid uppskalning. Hade man i stället använt sig av en fossil matningskomponent med lägre molekylviktsfördelning och kokpunktsintervall skulle en högre andel produkt sannolikt hamnat inom rätt kokpunktsintervall under liknande

reaktionsbetingelser. Resultaten från Aktivitet 3 pekar mot högre reaktionstemperaturer som ett annat sätt att öka mängden kolväteprodukt som har ett önskvärt kokpunktsintervall. Detta är något som bör studeras som del av eventuella framtida projekt.

Figur 12 nedan visar TGA kurvorna för de fraktioner som erhöles vid destillation av Batch 4. Här ser man att Fraktion 2 och 3 är de som främst är aktuella att kunna användas för flygbränsleproduktion.



Figur 12. TGA kurvor för de fraktioner som erhöles vid destillation av Batch 4 i Figur 11 ovan.

Analysen som utförts för att karakterisera produkten är hydroxyltalsbestämning med kärnmagnetisk resonans för kärnan ^{31}P (^{31}P -NMR efter derivatisering), karakterisering med avseende på ingående substansklasser med kärnmagnetisk resonans för vätekärnan d v s protoner (^1H -NMR), bestämning av mono-, di-, tri- och polyaromatinnehåll enligt Svensk Standard SS 12916:219, bestämning av kokpunktsfördelning och mängd fast återstod genom termogravimetrisk analys (TGA, metod framtagen på RISE KPL i Södertälje), elementaranalys (externt laboratorium), spårämnesanalys (externt laboratorium) samt analys av halten biogent kol för valda prover med metodik enligt SS-EN ISO 13833:2013.

Resultaten från analyserna visar att det biogena kolet ackumulerades i de uppsamlade destillationsfraktionerna som har kokpunktsintervall som stämmer överens med det för flygbränsle. Mängden önskvärda monoaromatiska föreningar i denna destillationsfraktion ligger inom specifikationen för flygbränsle (8-25%). Låg halt av spårämnen, förutom svavel, kunde detekteras i den relevanta fraktionen.

Sammantaget bedöms alltså att högre andel flygbränslefraktion kan framställas där lignintillsats verkar ge ökad andel biogent kol i just denna fraktion på bekostnad av tyngre fraktionerna och möjligen gasfasfraktionen som inte analyserats i detta projekt. Framtida projekt behövs dels för att nå ökad lignininblandning i de slurries som uppgraderas, variera co-feeds från helt förnyelsebara till fler typer av fossila startoljor, möjligheten att repetitivt recirkulera vätebehandlingsprodukt som co-feed i vätebehandlingssteget som en strategi för att för att nå mer eller mindre 100% ligninbaserade kolväteblandningar och effekterna av dessa modifieringar på fraktioneringsprocesserna.

6. Färdplan

För att kunna marknadsföra och sälja ett nytt bioflygbränsle måste det certifieras enligt ASTM-standarden som beskrivits ovan, ett förfarande som beräknas ta ca 2-3 år. Ett första steg i denna process är att bilda en arbetsgrupp med aktörer som har intresse av att delta i en arbetsgrupp, en så kallad "task force". Det kan vara aktörer som har intresse av samma råvara eller processväg men bör ofta också vara någon distributör av flygbränsle samt eventuellt motor- eller flygplanstillverkare.

För att etablera sig som bränsleproducent är det fördelaktigt att utveckla relationer och engagera luftfartssamhället för att dela med sig av det arbete som pågår med att ta fram ett nytt flygbränsle samt förklara dess potential. Att bli medlem i CAAFI är ett möjligt sätt att skapa dessa kontakter.

Hela certifieringsprocessen kräver tillgång till volymer av bränsle på upp till 1000-2000 m³. Det är därför också viktigt att ta med uppskalning av ny processteknik i planeringen för att kunna få fram de nödvändiga volymerna för de olika testerna som krävs.

För ett första steg uppskattas att det behövs ca 400-500 l av produkten. För detta krävs möjlighet till kontinuerlig produktion i mindre skala för att kunna identifiera förutsättningarna att optimera processbetingelserna för att få fram just de önskade flygbränslekomponenterna. Den pilotanläggning som SunCarbon har idag har en kapacitet på ca 1 kg /h torrt lignin. Den totala andelen flygbränslekomponenter i de kolväten som producerats i de experimentella försöken som redovisats hamnar på ca 23 wt%. Detta innebär att en volym på ca 2000 l eller 2 ton lignin skulle behöva produceras för de inledande testerna. SunCarbons pilotanläggning skulle för detta behöva kompletteras med en värmebehandlingsreaktor. Värmebehandlingen behöver idag utföras i en annan utrustning separat från pilotanläggningen.

Vad gäller steget med vätebehandling så är den utrustning som idag finns hos RISE ETC i Piteå för liten för att ta fram dessa volymer. Här skulle därför nya investeringar i större anläggningar behöva göras alternativt att detta sker i samarbete med utförare utanför Sverige.

År 0 -Pilotutrustning för produktion av flygbränslekomponenter samt processoptimering

- Färdigställande av alla processteg i SunCarbons pilotanläggning i Piteå. Anläggningen har en kapacitet på 1 kg/h torrt lignin. I dagsläget sker dock värmebehandlingssteget satsvis och är därmed begränsande. En investering skulle därför krävas för att möjliggöra produktion av de volymer som behövs för de första testerna i fas 1 av certifieringsprocessen.
- För hydreringssteget är kapaciteten i den pilotutrustning som finns idag hos RISE ETC i Piteå för liten för de volymer som skulle behöva köras i detta steg. Samarbetspartners utanför Sverige skulle därför behöva identifieras för detta steg.
- En kombination av slurry hydrocracker och fixed bed reactor är ett alternativ att undersöka där en förbehandling av den ligninblandade råvaran med homogenfaskatalysator ger en god startpunkt för vidare upparbetning av

kolvätena i den andra, heterogenkatalyserade reaktionen. Med kombinationen kan också utfallet och fördelningen av biogent kol varieras och maximeras i olika fraktioner.

- Försöksprogram för att testa olika processparametrar och producera kolväten, inklusive fraktionering för att optimera utbytet för flygbränslekomponenter. Tester bör t ex göras på olika typer av ligniner, med olika katalysatorer, vid olika processparametrar i hydreringen, olika hydreringsförfaranden mm.
- Även med ett certifierat bränsle är det förstås avgörande för kommersialisering att produktionskostnaden är rimlig. Teknoekonomisk analys bör därför också göras innan aktörerna bestämmer sig för om det är intressant att gå in i en certifieringsprocess.
- Det måste finnas en gemensam syn på affärsmodellen för hela värdekedjan. Här behöver också tydliggöras vilka produkter som är ett alternativ till att producera bioflygbränsle samt dess värde i förhållande till flygbränslet. Produktionskostnad och produktpris är viktiga faktorer att ha god förståelse för men även koldioxidavtryck då det troligen sätter värdet på produkten i det fall reduktionsplikt införs även inom flyget.
- Innan man påbörjar certifieringsprocessen bör man bestämma sig för om man i ett första steg ska satsa på samprocessning av ligninoljan med fossil råvara, eller om man ska genomgå en certifiering för separat produktion av komponenter som sedan kan blandas i fossilt flygbränsle.

År 1 - "Phase 1 ASTM Research Report" -Produktion av flygbränslekomponenter samt bränsleanalyser

- Samla aktörer som kan ha intresse av att delta i en "task force". Det kan t ex vara andra aktörer som också utgår från lignin, producenter av flygbränsle, motor- eller flygplanstillverkare. Det skulle också ex kunna vara försvaret då det finns ett nationellt intresse av att Sverige ska kunna vara självförsörjande på flygbränsle.
- Bli medlem i CAAFI för att etablera kontakter och få hjälp med förberedelser för en ASTM certifiering.
- Delta på ett ASTM möte (dessa sker halvårsvis) för att presentera idén kring ett nytt SAF som man avser att utveckla.
- Långtidstest i syfte att utvärdera aktiviteten hos katalysatorn över tid och för att producera volymer av produkt som kan användas för de analyser som skall genomföras inom fas 1.
- Kvalificering av produkten för användning som flygbränsle. Analyser av kemiska och fysikaliska egenskaper som finns specificerade i de standarder för bioflygbränsle enligt ASTM, motsvarande fas 1 i den standardiserade process som finns för att utvärdera bioflygbränslen.
- Utvärdering av resultaten och sammanställning av resultatens betydelse i förhållande till fortsatt kommersiell utveckling.
- Ta fram "Phase 1 ASTM Research Report"

År 2 - "Phase 2 ASTM Research Report" -Uppskalning samt tester av bränsle i motorer och komponenter

- Presentera resultat från "Phase 1 ASTM Research Report" för ASTM kommittén. Utifrån deras bedömning behöver ytterligare tester utföras eller så går bränslet vidare till fas 2.
- För tester i fas 2 behöver volymer på ca 1000-2000 m³ tas fram.
- För att producera de volymer som krävs behövs uppskalning av samtliga steg av den processutrustning som finns idag.
- Etablera samarbete med aktörer där testning av bränslet i komponenter och motorer kan utföras.
- Ta fram "Phase 2 ASTM Research Report"

År 3 - Granskning och omröstning för beslut om nytt Annex till ASTM D7655

- Den amerikanska luftfartsmyndigheten FAA (Federal Aviation Administration) granskar OEM (Original Equipment Manufacturers) godkännanden och initierar en första omröstning på kommitténivå (Committee D02 on Petroleum Products, Liquid Fuels and Lubricants samt Subcommittee D02.J0 Aviation Fuel och ytterligare underkommittéer)
- ASTM tillåter en period för kommentarer och granskning. Alla medlemmar i underkommittén D02.J0 har lika möjlighet att kommentera eller rösta för godkännande eller avslag.
- Yttranden och kommentarer diskuteras och röstning sker vid det halvårsvisa ASTM-mötena. Här kan det t ex bestämmas att ytterligare tester behövs utföras innan något beslut kan fattas.
- Slutlig omröstning på kommitténivå äger rum när alla kommentarer från underkommitténivåerna behandlats. Alla medlemmar i hela D02-kommittén har lika möjlighet att kommentera eller rösta för godkännande eller avslag.
- Omröstningar anses vara godkända då alla är överens eller när negativa röster dras tillbaka eller åsidosätts av kommitténs eller underkommitténs medlemmar.
- Vid godkännande vid omröstning så lägger ASTM till det nya bränslet till D7566-standarden som ett nytt Annex.

7. Slutsatser

- Projektet har tagit fram ökad kunskap kring hur en ligninolja genom befintlig raffinaderiinfrastruktur kan uppgraderas och samprocess med fossil råvara. Resultaten ger möjlighet att i förlängningen bidra till ökad tillgång på konkurrenskraftigt prissatt förnybara bränslekomponenter för bioflygbränsle producerat från svensk skogsråvara.
- Det kan konstateras att det produceras en hel del flygbränslekomponenter av det lignin som går in i processen. Den ackumulering som sker av biogent kol i flygbränslefraktionen visar på att det finns positiva effekter av att blanda in lignin i den fossila råvaran. Först och främst genom att det erhålls en stor förnybar andel flygbränslekomponenter, men också då ligninet företrädesvis bildar önskade aromatiska föreningar som förbättrar kvaliteten på flygbränslet.
- Slurry hydrocracker-piloten visar på mycket lovande resultat för sambehandling av partikulärt lignin tillsammans med en fossil olja under väteöverskott. Andelen fast material var mycket låg efter varje semibatchförsök

(0,33–0,42 wt%) vilket visar på god omvandling av partiklar och liten pålagring av fast material på katalysatorn. Teoretisk katalysatorhalt är ca 0,25 wt%.

- Produktoljorna från satsvis vätebehandling i slurry hydrocracker ger en startolja med biogent innehåll som kan uppgraderas ytterligare för att uppfylla kriterierna för specifika drivmedel. Utbytet av oljor med kokpunktsfraktion i flygbränslebränsle range (205-300°C) varierar mellan 3 och 17 wt%, vilket också visar på att ytterligare uppgradering av produktoljorna behövs.
- För katalysatorkaraktäriseringen studerades två olika processer, en med heterogenkatalysator (fastbäddsreaktion) och en med homogenkatalysator (slurryfasreaktion). Den förstnämnda är enklare att integrera med befintliga raffinaderireaktioner, även om inmatningen av ligninblandad råvara visat sig vara en stor utmaning. Den andra processen med homogenfaskatalysator är enkel och robust. Det kan vara så att en kombination av dessa två steg är mest gynnsamt, där en förbehandling av den ligninblandade råvaran med homogenfaskatalysator ger en god startpunkt för vidare upparbetning av kolvätena i den andra, heterogenkatalyserade reaktionen. Med kombinationen kan också utfallet och fördelningen av biogent kol varieras och maximeras i olika fraktioner, beroende på marknadens intresse och betalningsvilja.
- Vätgasens ursprung kommer att vara viktig för totala koldioxidavtrycket för den producerade produkten. I vätebehandlingssteget bildas även viss mängd metan. Ungefär hälften av den bildade metangasen skulle kunna antas komma från den fossila råvaran, baserat på resultat för fossilt referensförsök. Hälften av metangasen kommer alltså då från ligninet. En möjlighet skulle kunna vara att producera vätgasen från denna metangas.
- Resultaten bidrar till kunskapsuppbyggande inom området ligninomvandling till bränslekomponenter och bärddar för nya affärsmöjligheter för massaproducenter, drivmedelsproducenter samt processleverantörer.
- En viktig ekonomisk uppsida av ligninuttag från svartluten är möjligheten att på bruket frigöra kapacitet i sodapannan och därmed kunna öka massaproduktionen utan större investeringar i sodapannan.
- Att certifiera ett nytt flygbränsle kräver en hel del resurser, både i tid och pengar. Denna processväg är ej mogen för att gå in i en sådan certifieringsprocess i dagsläget men projektet har tydliggjort vad som krävs vilket kan användas i kommunikation med möjliga intressenter framöver.

Bilagor

Bilaga 1: Administrativ bilaga enligt mall

Bilaga 2: Resultat från Aktivitet 1 & 2 utförda av SunCarbon *Konfidentiell*

Bilaga 3: Results från Aktivitet 3 utförda av SunCarbon/RISE ETC *Konfidentiell*

Bilaga 4: Results från Aktivitet 5 & 6 utförda av RISE KPL *Konfidentiell*

Publikationer

Blomberg, S.; Johansson, N.; Kokkonen, E.; Rissler, J.; Kollberg, L.; Preger, C.; Franzén, S.M.; Messing, M.E.; Hulteberg, C. Bimetallic Nanoparticles as a Model System for an Industrial NiMo Catalyst. *Materials* 2019, 12, 3727. Nov 2019
(<https://www.mdpi.com/1996-1944/12/22/3727>)

Omar Y. Abdelaziz Prof. Christian P. Hulteberg, Lignin Depolymerization under Continuous-Flow Conditions: Highlights of Recent Developments, *ChemSusChem*, doi.org/10.1002/cssc.202001225, June 2020
(<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.202001225>)