

Svavelrening av lignin, metanol och terpentin i ett sulfatmassabruk till säljbara produkter

En förstudie över tekniska möjligheter

Tomas Ekbohm, Björn Rehnlund, Christian Hulteberg



värmeforsk
VÄRMETEKNISK FORSKNING OCH UTVECKLING

**Svavelrening av lignin, metanol och terpentin i ett
sulfatmassabruk till säljbara produkter**

En förstudie över tekniska möjligheter

**Sulphur cleaning of lignin, methanol and turpen-
tine in a sulphate pulp mill into saleable products**

A pre-study of technical feasibility

Tomas Ekbom
Björn Rehnlund
Christian Hulteberg

S12-227

Abstract

Massabrukens biprodukter lignin, metanol och terpentin har undersökts för svavelrening. Lignin kan renas långt (75 %) med förbehandling i alkalisk miljö samt hydrering för ytterligare rening. Metanol och terpentin måste ner på ppb-nivå för att inte lukta vilket är svårt med endast destilleringsförfaranden. Ett alternativ är utfällning av svavelföreningarna. Marknaden och potentiella värdet är betydande. Den svenska produktionspotentialen uppskattas till ca 850 000 ton lignin per år (4,1 TWh/år) värderat till 1,2 miljarder kr, och 90-110 000 ton metanol per år med 650-790 miljoner kr samt 13-21 000 ton terpentin per år med 80-130 miljoner kr. De tekniska processer vilka undersökts har visat på lovande resultat i mindre skala och en referensanläggning finns byggd i Kanada.

Nyckelord: Lignin, metanol, terpentin, svavelrening

Sammanfattning

Lignin, metanol och terpentin är alla intressanta biprodukter inom massabruken vilka har en sak gemensamt, de innehåller illaluktande och hälsovådliga svavelämnen, som olika typer av merkaptaner (i svartluts-lignin finns svavel bundet både organiskt och oorganiskt). Idag används dessa produkter mestadels internt i bruken för energiåtervinning men med ny teknik och nya marknader finns intresset att undersöka möjligheterna att framställa svavelrena, kommersiella produkter. Målet med projektet är att minst en av de undersökta teknologierna om svavelrening ska ge en svavelreduktion om minst 90 % på minst en av produkterna.

Lignoboost är en produktionsprocess för att separera rent lignin och med ca 30 % fukthalt ges ett värmevärde som träpellets (lägre fukthalt ger ett värmevärde likt kol). Den uppskattade produktionspotentialen i svenska massabruk uppgår till **850 000 ton per år** (4,1 TWh/år). Räknat på ett pelletspris om 300 kr/MWh motsvarar det ett värde om ca **1,2 miljarder kr årligen**. Metanol har en motsvarande potential om ca **90-110 000 ton** per år och räknat med ett värde som motsvarar etanol, såld som skattebefriat drivmedel, ger det **650-790 miljoner kronor**. Metanol har många användningsområden och liksom lignin pågår projekt inom sjöfarten för ersättning av svavelhaltig marindiesel. Terpentin säljs idag av enstaka bruk för kemikalieframställning. Potentialen uppskattas till ca **13-21 000 ton per år** med ett värde om ca **80-130 miljoner kr** räknat som eldningsbränsle.

Biprodukterna har undersökts för många olika teknologier för rening av svavel. Strömmarna har baserats på underlag från SCA Munksund och approximerats till en representativ specifikation där svavelhalter har definierats. Resultaten visar att en väsentlig del av svavlet är bundet i andra föreningar än de som ofta analyseras. Detta gäller främst metanolen. Total halt svavel är därmed viktig att beakta vid analyser. Svavelhalten uppgick till ca 4 viktprocent för metanol och 2,3 viktprocent för terpentin.

En framkomlig väg att sänka halten svavel i lignin verkar vara en förbehandling i alkalisk miljö där 75 % av svavlet kan reduceras till relativt låg kostnad. Om ytterligare svavelrening krävs för tillämpningen kan denna göras med traditionella HDS-system, dock kommer denna behandling sannolikt att även påverka syre och kvävet i ligninet. Alternativt att lignin används i process med annan råvara där svavelrening redan är installerad nedströms.

Svavelföreningarna i metanol och terpentin måste ner på ppb-nivå för att inte lukta vilket har visats sig vara svårt med endast destilleringsförfaranden. I ett finskt patent¹ från 1977 föreslogs en utfällning av svavelföreningarna genom tillsats av H₂SO₄, NaOH och H₂O₂, vilka alla redan är kemikalier som används inom massaprocessen. Resultatet blev då att metanolen kunde renas helt från svavelföreningarna.

¹ Suokas E. m.fl.; Kemi Oy, Finskt patent 52710, "Förfarande för rening av ur kondensat från sulfatcellulosaprocessen avskiljd metanol", 1977.

Liksom ett mer aktuellt svenskt patent från Processum² från 2009 och ett finskt från Stora Enso³ (med oxidation som försteg) från 2012 med liknande resultat visar de potential att nå riktigt låga svavelhalter och där Processum sökte demonstrationsbidrag från Energimyndigheten men fick avslag. Det är inte känt om Stora Enso har planer framöver på en demonstrationsanläggning.

Det skulle vara elegant att enbart ta bort svavelkomponenterna ur metanolen med t.ex. extraktion eller adsorption. Problemet är den kemiska likheten mellan svavel och syre. En annan metod som idag verkar kunna nå bra resultat är alkylering av svavelföreningarna följt av utfällning. Detta måste utprovas i detalj men bedöms vara den mest framkomliga vägen hittills baserat på de metoder som traditionellt används i petroleumraffinering.

Gällande beskrivna patent och processkoncept kan det inte bedömas hur pass effektivt eller hur möjligt det skulle vara att integrera dessa processer fullt ut då inga leverantörsdata finns för hur processen skulle prestera annat än det redovisade teoretiska processförfarandet. Det kan dock visas att det är tekniskt möjligt att nå mycket hög grad av svavelrening.

En enstaka referens finns på höggradig metanolrening genom A.H. Lundberg Systems Ltd vilka byggt en metanolreningsanläggning för Alberta Pacific Forest Industries i Boyle, Alberta med drift Q1 2012. Tekniken baseras på en patenterad process som beskrivs som en serie av dekantering och destillation av kondensat i två kolonner till renad (och luktfri) metanol vilken håller Technical Grade AA specifikation om 99,85 % renhet. System på max 2 ton/h strippergas innehållande upp till 700 kg metanol finns till leverans, där system med högre kapacitet finns på förfrågan.

Den metanol och delar av det terpentin som i dag avskiljs vid massabruken är i dag kraftigt påverkad av svavelföreningar och genom att förbränna metanol och terpentin i mesaugn uppnår man inte bara tillgodogörande av energiinnehållet i metanol och terpentin utan också att svavlet binds i kalken och inte bidrar till luktproblem vid bruken. Att rena metanol för att sedan använda eller sälja den i kommersiellt syfte kräver att inte kostnaderna överstiger nyttan man kan tillgodogöra sig om den förorenade metanolen används för energialstring i mesaugnarna.

Vår bedömning är att svårigheten är betydande att nå en produkt som är i princip luktfri vilket fordras för en hantering och beredning i ett distributionssystem samt för konsumenten. De tekniska processer vilka undersökts har visat på lovande resultat i mindre skala men det kräver ganska omfattande kemiska tillsatser och processer.

² Brücher, J. och Norberg, A. J., Processum SE 531 478 C2 "Förfarande för utvinning av ammoniumsalt och metanol ur vätska emanerande från orent kondensat, som uppstår vid cellulosamassaframställning", april 2009.

³ Raimo Alén m.fl.; Stora Enso WO 2012104491 A1, "Method of making purified methanol from a liquefied fraction obtained from a sulfate pulp process", aug 2012.

Marknaden och potentiella värdet på produkterna är betydande, detta finns utförligt beskrivet i bilagor. Givetvis har ligninet den största marknaden men räknat med ett högt pris för metanol är värdet på denna produkt signifikant. Det finns dock inga teknologier för svavelrening som är kommersiellt etablerade (förutom A.H. Lundberg Systems Ltd explicit för metanol) och vilka har demonstrerat detta i full skala för lignin, metanol eller terpentin. Svavelprodukter har inte undersökts då de inte har kunnat verifieras till specifika produkter på grund av avsaknad av tillämpliga processer.

Sammanfattningsvis har projektet nått målet om att minst en av de undersökta teknologierna når en svavelreduktion om minst 90 % på minst en av produkterna. Vår rekommendation är att, givet det stora intresset för t.ex. lignin och metanol, de metoder som undersökts ges utrymme för fortsatt forskning och studeras tekno-ekonomiskt.

Nyckelord: Lignin, metanol, terpentin, svavelrening

Executive Summary

Värmeforsk's forest industry program aims at increasing the Swedish forest industry's competitiveness by making it possible for the industry to maintain an effective energy and environmental work. This includes methods for energy efficiency, both within and outside the forest industrial processes, energy-saving measures and more efficient energy generation. Within this framework also new systems and plant concepts are measured.

Sulphate pulp mills have been known for their foul smell. The smells are caused by volatile organic sulphur compounds such as hydrogen sulphide, methyl mercaptan, dimethyl sulphide and dimethyl sulfide. However, odor problems are significantly less today than in the past thanks to burning of sulphur-laden gases in the recovery boiler. Sulphate mills produce, however, every year large quantities of by-products of various kinds, such as lignin, methanol and turpentine. These are often combusted or incinerated, which leads to the emission of sulphur pollutants.

These by-products have, in its pure form, a high value (much higher than the value created during combustion). It is of great interest from the industry to review the various process technology solutions to remove sulphur that are tied to these products, and also the separation of different sulphur compounds. The sulphur impurities present are various mercaptans. The sulphur in the lignin (which can be produced from black liquor) is instead chemically bonded.

This study has been commissioned by Värmeforsk. It is also considered to be of interest to individual mills, government agencies and interest groups, biofuels and energy companies as well as fuel producers and suppliers. The objective of the project is to increase knowledge of total sulphur removal of relevant production flows at the mills for industrial applications with completely clean products (or very low sulphur contents).

The overall goal is to find engineering solutions and companies that have extensive knowledge in the field. The specific goal is that at least one of the investigated technologies of sulphur purification will give a sulphur reduction of at least 90% of at least one of the kraft pulp mill products: lignin, methanol or turpentine.

The project includes specifically fulfilling these established targets:

1. to identify and provide a literature study of state-of -the-art in desulphurisation technology with today's vendors and developers, commercial actors' concepts etc. in collaboration with research organizations and universities;
2. in cooperation with one pulp mill map the sulphur flows at a pulp mill with a focus on quantity, quality and availability;
3. to describe process solutions and companies which are considered to be relevant for a continuation and analyse the degree of competence and commercial skills;
4. to determine commercial viability of the sulphur-free products and their markets;

5. to analyse emission requirements and other possible environmental impacts of sulphur at a pulp mill.

The study has been based on work with SCA Munksund to qualitatively and quantitatively specify and analyze the mill's sulphur flows as a case study. A survey and description of relevant technologies has been made and relevant process suppliers have been contacted, and discussed in terms of process solutions and their commercial viability. An analysis has finally been made of their commercial value and market and the requirements and potential environmental impacts that exist to produce these sulphur-clean products.

There is a long experience in systems studies of biorefineries, biofuels and its markets of the products as fuels and chemicals, and the pulping process. Some examples of the writer's work for Värmeforsk and the Swedish Energy Agency include project reports like BAL-Fuel, BioMeeT I & II and BLGMF I & II and Green aviation fuels. Grontmij has a number of projects where mainly lignin biofuel and methanol as a vehicle fuel are the present focus.

Other research groups within Värmeforsk that have examined specific vehicle fuels including methanol includes these reports:

- Report 1150: *Förgasning för bränsleproduktion i stor- och småskaliga energikombinat* (Gasification for fuel production in large and small-scale energy combines) by Jennie Rodin and Olle Wennberg, September 2010 and
- Report 1187: *Optimal råvaruinsats och utnyttjandegrad i energikombinat för värme, el, biodrivmedel och avsalubränsle* (Optimal feedstock input and degree of utilization in energy combines for heat, electricity, biofuels and fuel-sales) by Jennie Rodin et al, January 2012 and
- Report 1224: *Kritiska faktorer för lönsam produktion i bioenergi kombinat* (Critical factors for profitable production in bioenergy combines) by Ingrid Nohlgren et al, February 2012.

Hultberg C & E AB and Chemical Engineering, Lund University, NordLight AB and Kiram AB have since a couple of years been working with the extraction and conversion of lignin. The project is financed by Mistra Innovation and has the overall aim of producing petrol components from lignin. This work has also reported desulphurization of lignin with relatively good results.

There are very few references of specific research within this field. The most relevant study with desulphurisation technology for pulp mill methanol is the Värmeforsk report 1076 from December 2008 with the title *Rening av metanol för användning som fordonsbränsle* (Purification of methanol for use as vehicle fuel) by Anna von Schenck, Mikael Jansson and Pierre Ljungqvist.

Otherwise there are few reports and the above study itself referred to a study from 1978 titled *Utvinning av metanol från sulfatmassatillverkning* (Extraction of methanol from kraft pulping) written by Alvfors & Fernlund, Chemical Engineering, KTH. In addition, there is a Swedish patent from 1920 on how sulphur is removed from methyl alcohol by Aktiebolaget Cellulosa.

The project has been in contact with Finnish researchers at Åbo Akademi University with Professor Mikko Hupa and Professor Raimo Alén at Jyväskylä University. Only Alén's group reported work done on methanol purification but this work has been an assignment for a confidential customer why no material could be disclosed. Otherwise, no other research has shown some specific work in this area.

Lignoboost is a potential process for a biorefinery developed by Innventia (formerly STFI-Packforsk) along with Chalmers. The process is verified in a demonstration plant at Bäckhammars Mill outside Kristinehamn. The process debottlenecks the recovery boiler by removing some of the lignin in the feedstock, the black liquor. The raw lignin is washed and drained into pure lignin with a moisture content of about 30%. In this state the lignin has the same calorific value as wood pellets. With further drying the heating value increases to correspond to hard coal.

According to Skogsindustrierna, the total pulp production in Sweden in 2012 was about 8.5 million tonnes of pulp (semi-chemical, bleached sulphate and other chemical). Assuming that each tonne of pulp contains 400 kg of lignin and 25 % lignin can be utilized the total potential would be about **850 000 tonnes per year** (4.1 TWh/year). Calculating with a pellet price of 300 SEK/MWh this potential corresponds to a value of about **SEK 1.2 billion** yearly. If these amounts are removed, however, the balances of the pulp mills would change and there is a need to optimize the entire process for less internal need of steam and electricity.

In the pulp industry methanol is derived as a byproduct in the evaporation process, the volume is about 13-16 liters of methanol per tonne of pulp. This is slightly higher than what is usual as SCA shows that about 3-4 kg of methanol can be produced per air-dried (AD) tonne of kraft pulp and literature data shows levels of 6-7 kg/ADt, which may be increased with a higher proportion of birch wood.

Based on the total pulp production in Sweden per year the yield of 13-16 liters of methanol/tonne of pulp corresponds to a production potential of about 110-135 000 m³ of methanol per year, or **90-110 000 tonnes per year**. This number may be compared with ethanol production in Sweden. In 2012, the use of ethanol in Sweden was 407 000 m³ and domestic production covered approximately half the need, i.e. about 200 000 m³. Methanol has a corresponding potential value, and if sold as tax-exempt petrol fuel additive equal to ethanol this amounts to **SEK 650-790 million**. Methanol has though many uses and as for lignin there are ongoing projects in shipping for the replacement of sulphur-containing marine diesel.

Methanol in the pulp mills is today fired in the lime kiln, which to some extent can replace fossil oil or be incinerated in the recovery boiler, which produces steam and electricity. The potential is therefore only a net potential with replacement fuels supplied, or alternatively, the process can be optimized for less need of this support fuel.

Turpentine is extracted continuously in the cooking plant and separated in the recovery of the methanol in the same manner by decantation by their difference in density. According to SCA 1.5-2.5 kg turpentine per tonne of kraft pulp can normally be extracted, depending on the type of raw material and plant conditions. Literature data show concentrations of 3-5 kg for continuous cooking of only pine wood, which can be increased with batch cooking.

Calculating with the lower-end value with same assumptions as for methanol the estimated production potential of turpentine is about **13-21 000 tonnes per year** with a value of about **SEK 80-130 million** (as heating oil fuel equivalent). The same is true for turpentine as for methanol, the potential of turpentine can only be a net potential with another fuel replacement.

These by-products have been investigated for many different technologies with sulphur removal. The flows have been based on data received from SCA Munksund and approximated to a representative specification where sulphur levels have been defined. The laboratory analysis gave that a substantial part of the sulphur is bound in other compounds than often analyzed. This mainly applies to the methanol. The sulphur content was about 4 wt.-% in methanol, and 2.3 wt.-% in turpentine.

A possible way to reduce the level of sulphur in lignin appears to be a pre-treatment in an alkaline environment, where 75% of the sulphur can be reduced at a relatively low cost. If additional sulphur removal is required for the application traditional HDS systems may be applied, however this treatment will likely affect oxygen and nitrogen in the lignin. Alternatively, the lignin can be used in a process with another sulphur-containing fuel where sulphur removal already is installed.

The sulphur compounds in methanol and turpentine must be removed to a ppb-level in order to not smell which has been shown to be difficult with only distillation methods. In a Finnish patent precipitation of sulphur compounds was proposed by addition of H_2SO_4 , NaOH and H_2O_2 , which are all already chemicals used in the pulping process. The result was that the methanol could be purified entirely from sulphur compounds. A Swedish patent from Processum showed similar results and this demonstrates the potential to achieve very low sulphur levels.

A single reference plant is available for high-grade methanol purification by A.H. Lundberg Systems Ltd, which have built a methanol purification plant for Alberta Pacific Forest Industries in Boyle, Alberta with commercial operation in Q1 2012. The technology is based on a patented process that is described as a series of decanting and distillation of condensate in two columns to purified methanol, Technical Grade AA specification of 99.85% purity. Systems are commercially available for a maximum of 2 tonnes/hour stripper off-gas containing up to 700 kg of methanol, where higher capacity is available on demand.

It would be elegant to simply remove sulphur components from the methanol with e.g. extraction or adsorption. The problem is the chemical similarity between sulphur and oxygen. Another technology that today seems to get good results is the alkylation of the sulphur compounds followed by precipitation. This needs to be tested in detail, but it is expected to be one of the most promising so far. It cannot be assessed how effectively or how possible it would be to integrate these processes in full, as no supplier data is available for how the process would perform other than the reported theoretical process procedure. However, it can be shown that it is technically possible to achieve very high desulphurization rates.

The separation of methanol and partially turpentine today at pulp mills is strongly affected by the sulphur compounds and by combusting the methanol and turpentine in lime kilns this achieves not only the utilization of the energy content of methanol and turpentine but also that the sulphur is contained and does not contribute to odor problems at the mills. To clean methanol and then sell it for commercial purposes requires that the costs do not outweigh the benefits from using the contaminated methanol in the lime kilns. This reports shows that the difficulty is significant to achieve a product that is virtually odorless, which is required for the handling in distribution and by the consumer. The technical processes which have been investigated have shown at smaller scale promising results but they require quite extensive chemical additives and processes.

Lignin, methanol and turpentine are all interesting byproducts of the pulp mills. Today, these products are mostly used internally in the mills for energy recovery but with new technology and new markets there is an interest to explore the possibility of producing sulphur-clean commercial products. The market and the potential values of the products are significant; this is fully described in the appendices.

Lignin has naturally the largest market but with a high price for methanol its value is significant. However, there are no commercial technologies for sulphur removal (except for A.H. Lundberg Systems Ltd explicit for methanol) or which have demonstrated this in full scale. Therefore, sulphur products have not been examined in lack of verification of such products.

In conclusion, the project reached its goal of obtaining at least one technology able to reduce the sulphur with a minimum 90% in at least one of the products. Our recommendation is that, given the great interest for e.g. lignin and methanol, the technologies are further studied in detail for a techno-economic analysis.

Keywords: lignin, methanol, turpentine, sulphur removal

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	BAKGRUND	1
1.2	POTENTIAL	1
1.3	BESKRIVNING AV FORSKNINGSOMRÅDET	2
1.4	MÅL OCH SYFTE	3
1.5	OMFATTNING OCH GENOMFÖRANDE	4
2	MASSABRUKENS SVAVELSTRÖMMAR.....	5
2.1	MASSABRUKETS ÅTERVINNINGSPROCESS	5
2.2	SCA MUNKSUND	7
2.3	SPECIFIKATION AV SVAVELSTRÖMMAR	8
3	PROCESSTEKNIK FÖR SVAVELRENING.....	11
3.1	BAKGRUND ANGÅENDE SVAVELFÖRENINGAR	11
3.2	HDS-METODEN	13
3.3	ICKE HDS-METODER	15
4	UNDERSÖKTA INDUSTRIMETODER FÖR SVAVELRENING	20
4.1	SVAVELRENING AV LIGNIN	20
4.2	SVAVELRENING AV METANOL	23
4.3	PROCESSER FÖR RENING AV SVAVEL INOM ANNAN INDUSTRI	26
5	PRODUKTER OCH TILLÄMPNINGAR	30
5.1	LIGNIN	30
5.2	SVAVELREGLERING FÖR SJÖFART	33
5.3	METANOL	34
5.4	TERPENTIN	37
6	EMISSIONSKRAV OCH MILJÖ	39
6.1	MILJÖMÅLEN OCH MILJÖKVALITETSNORMER	39
7	DISKUSSION OCH SLUTSATSER	42
7.1	SVAVELRENING.....	42
7.2	MARKNAD FÖR PRODUKTERNA	43
7.3	SLUTSATSER	46
7.4	FRAMTIDA ARBETE	49
8	FÖRKORTNINGAR OCH AKRONYMER	50
9	LITTERATURREFERENSER	51
9.1	INTERNET.....	51
9.2	PUBLIKATIONER	52

Bilagor

- A SPECIFIKATION AV SVAVELSTRÖMMAR
- B ÄNDRADE BESTÄMMELSER OCH BESKATTNING FÖR BIODRIVMEDEL
- C MARKNADSVÄRDE AV METANOL
- D METANOL – SPECIFIKATIONER OCH STANDARDER

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Värmeforsks skogsindustriella program syftar till att öka svensk skogsindustris konkurrenskraft genom att göra det möjligt för industrin att fortsätta ett effektivt energi- och miljöarbete. Programmet skall bidra till att nyttiggörandet av skogsindustrins lutar, bio-bränslen och industriella bioenergibränslen effektiviseras med avseende på energiutvinning, miljöskydd och kostnader. Detta innefattar metoder för effektivt energiutnyttjande såväl inom som utanför de skogsindustriella processerna, energisparåtgärder samt mer effektiv energigenerering. Inom ramen för detta skall även nya system- och anläggningskoncept värderas.

Sulfatmassabruk har varit kända för sina illaluktande utsläpp. Lukterna orsakas av flyktiga organiska svavelföreningar som svavelväte, metantiol, dimetylsulfid och dimetyldisulfid. Idag är dock luktproblemen betydligt mindre än förr i tiden, eftersom man nuförtiden samlar in alla luktgaser (från cisterner och så vidare) och leder in dem i sodapannan, där de förbränns och övergår till grönluten. I områden runt moderna bruk känns lukten främst vid problemsituationer eller vid uppstarter respektive nedkörningar.

Förbränningen av svartlut i sodapannan orsakar endast mycket små utsläpp av svaveldioxid, trots att stora mängder svavel passerar sodapannan. Detta beror på att svavlet reagerar med natrium och övergår till smältan (grönluten). NO_x-utsläpp förekommer men är inte större än vid andra förbränningsanläggningar. Till följd av tekniska framsteg har sulfatprocessen blivit betydligt mera miljövänlig under de senaste decennierna. Sulfatfabriker (och andra liknande fabriker) producerar dock varje år stora mängder biprodukter av olika slag, såsom metanol, terpentin, lignin och annat. Dessa eldas oftast, vilket leder till utsläpp av svavelföreningar.

Dessa biprodukter har, i sin rena form, ett högt värde (betydligt högre än det värde som skapas vid förbränning). Det är av stort intresse från industrin att se över olika processlösningar för att kunna plocka bort svavel som finns bundet till dessa produkter, och även separation av olika svavelföreningar. De svavelföreningar som förekommer är svavelväte och olika typer av merkaptaner. I lignin (som kan produceras från svartlut) finns svavel bundet.

1.2 Potential

1.2.1 Lignin

Lignoboost är en potentiell produktionsprocess i ett bioraffinaderi som utvecklats av Innventia (tidigare STFI-Packforsk) tillsammans med Chalmers. Processen är verifierad i en demonstrationsanläggning vid Bäckhammars Bruk utanför Kristinehamn. I processen avlastas sodapannan från en delmängd av svartluten, som tas ut ur processen i samband med indunstningen, tvättas och avvattnas till rent lignin med en fukthalt på ca 30 %. I det läget har ligninet samma värmevärde som träpellets. Torkas det ytterligare ökar värmevärdet till att motsvara kol.

Enligt Skogsindustrierna var den totala massaproduktionen i Sverige 2012 ca 8,5 miljoner ton massa (halvkemisk, blekt sulfat och övrig kemisk). Med antagandet om att varje ton massa ger upphov till 400 kg lignin i svartluten och att 25 % lignin kan tas tillvara så skulle den totala potentialen vara ca 850 000 ton per år. Tar man ut dessa mängder kommer dock balanserna för sodapannor att förändras, alternativt att produktionskapaciteten byggs ut för att fylla pannornas kapacitet (eller att man avlastar) samtidigt som man optimerar hela bruksprocessen för mindre internt behov av ånga och el.

1.2.2 Metanol

Inom massaindustrin erhålls metanol som en biprodukt i indunstningen, volymen är ca 13-16 liter metanol/ton massa [68]. Detta är något högre än bruksexempel enligt SCA som visar att man kan utvinna cirka 3-4 kg metanol per AD-ton sulfatmassa och litteratordata som uppvisar halter på 6-7 kg/ADt, vilket kan ökas vid högre andel av björkved.

Räknat på den totala massaproduktionen i Sverige per år skulle ett utbyte om 13-16 liter metanol/ton massa motsvara en produktionspotential på ca 110-135 000 m³ metanol per år, eller 90-110 000 ton per år. Denna siffra kan jämföras med etanolproduktionen i Sverige. År 2012 var användningen av etanol i Sverige 407 000 m³ enligt Energimyndigheten [69] och där produktionen i Sverige täckte ungefär halva behovet, d.v.s. ca 200 000 m³/år).

Idag eldas metanolen i mesaugn, vilket i viss utsträckning kan ersätta fossil olja eller i destruktionsugn eller i sodapannan, vilket ger ånggenerering och möjlighet till elproduktion. Potentialen är därför inte enbart en nettopotential utan att annat ersättningsbränsle om så behövs, tillförs, alternativt att processen optimeras för mindre behov av detta stödbränsle.

1.2.3 Terpentin

Terpentin utvinns kontinuerligt i kokeriet och separeras i återvinningen från metanolen på samma sätt genom dekantering då de har olika densitet. Enligt SCA Munksund kan normalt 1,5-2,5 kg terpentin per ton sulfatmassa utvinnas, beroende på typ av råvara och växtförhållanden. Litteratordata uppvisar halter på 3-5 kg vid kontinuerlig kokning av bara tallved, vilket kan ökas vid satsvis kokning.

Räknat på det lägre intervallet skulle en enligt tidigare beräkning en potential produktion av terpentin uppgå till ca 13-21 000 ton per år. På samma sätt som för metanol är potentialen för terpentin inte enbart en nettopotential utan att annat ersättningsbränsle eventuellt kan behövas.

1.3 Beskrivning av forskningsområdet

Det finns en lång erfarenhet av systemstudier över både bioraffinaderier, biobränslen och dess marknader, samt massaprocessen, med material- och energibalanser kopplade till ekonomi. Några exempel hos författarna är uppdrag åt Energimyndigheten med projektrapporter som BAL-Fuel [73], BioMeeT I & II [74], [71] samt BLGMF I & II [70], [72] och Gröna flygbränslen [75]. Grontmij har idag ett flertal projekt där framför allt lignin som biobränsle och metanol som fordonsbränsle är aktuellt och det sker en utveckling för dessa marknader.

Andra forskargrupper inom Värmeforsk som undersökt specifikt fordonsbränslen inklusive metanol har rapporterats med:

- Rapport 1150: *Förgasning för bränsleproduktion i stor- och småskaliga energikombinat* av Jennie Rodin och Olle Wennberg, september 2010 och
- Rapport 1187: *Optimal råvaruinsats och utnyttjandegrad i energikombinat för värme, el, biodrivmedel och avsalubränsle* av Jennie Rodin *et al*, januari 2012 samt
- Rapport 1224: *Kritiska faktorer för lönsam produktion i bioenergi-kombinat* av Ingrid Nohlgren *et al*, februari 2012.

Hulteberg C & E AB har tillsammans med Kemiteknik vid Lunds universitet, Nordlight AB och Kiram AB sedan ett par år tillbaka arbetat med extraktion och omvandling av lignin. Projektet finansieras av Mistra Innovation och har som övergripande syfte att producera bensinkomponenter från lignin. I detta arbete har även lignin avsvavlats med relativt god framgång.

Vad det gäller övrig forskning på området finns väldigt lite referenser. Det som är närmast är en studie inom Värmeforsk som har studerat svavelreningsteknik för metanol författad av Anna von Schenck, Mikael Jansson och Pierre Ljungquist med en rapport *Rening av metanol för användning som fordonsbränsle*, Värmeforsk-rapport 1076 från december 2008.

I övrigt är det ytterst lite som skrivits och i rapporten ovan refereras till en studie från 1978 med titeln *Utvinning av metanol från sulfatmassatillverkning* och skriven av Alvfors & Fernlund vid Kemisk apparatteknik, KTH. Utöver det finns ett svenskt patent från 1920 om hur svavel renas från metylalkohol från Aktiebolaget Cellulosa.

Projektgruppen har varit i kontakt med finska forskare vid Åbo Akademi med professor Mikko Hupa och professor Raimo Alén vid Jyväskylä Universitet. Bara Aléns grupp redovisade att arbete har gjorts om metanolrening men detta arbete har varit uppdrag för en konfidentiell kund varför inget material kunde lämnas ut, dock finns ett patent sökt genom Stora Enso. I övrigt har inga andra forskargrupper visat några specifika arbeten på området.

1.4 Mål och syfte

Studien har utförts på uppdrag av Värmeforsk. Den anses också kunna vara av intresse för enskilda massabruk, myndigheter & intresseorganisationer, biobränsle- och energibolag samt drivmedelsproducenter och -leverantörer.

Syftet för projektet är att öka kunskapen om total svavelrening av relevanta strömmar vid bruken för industriella applikationer med helt rena produkter (eller mycket lågt svavelinnehåll). Det övergripande målet är att finna processlösningar och företag som har stor kunskap inom området.

Målet med projektet är att minst en av de undersökta teknologierna om svavelrening ska ge en svavelreduktion om minst 90 % på minst en av sulfatmassabrukets produkter: lignin, metanol eller terpentin.

1.5 Omfattning och genomförande

Projektet omfattar mer specifikt att genomföra utredningen enligt fastställda mål innehållande:

1. att kartlägga och göra en sammanfattande beskrivning (litteraturstudie) av state-of-the-art för svavelreningstekniken med dagens leverantörer och utvecklare, kommersiella aktörers koncept med mera i samarbete med forskningsorganisationer och universitet;
2. att i samarbete med ett eller flera bruk kartlägga de olika svavelströmmarna på ett massabruk med fokus på kvantitet, kvalitet och tillgänglighet;
3. att beskriva de processlösningar och företag vilka anses ha relevans för att i en fortsättning analysera kompetensgrad och kommersiella färdigheter;
4. att utröna vilka renade produkter som är kommersiellt gångbara på marknaden;
5. att gå igenom emissionskrav och andra eventuella miljökonsekvenser angående svavel på ett massabruk.

Första steget har varit att i samarbete med SCA Munksund kartlägga och kvalitativt samt kvantitativt specificera och analysera svavelströmmarna som ett exempelbruk för en fallstudie. Efter det har en kartläggning och beskrivning av relevanta teknologier gjorts och relevanta processleverantörer kontaktats, vilka diskuteras i fråga om processlösning samt kommersiell gångbarhet att införa.

En analys har till sist gjorts av produkternas kommersiella värde och marknad samt de krav och eventuella miljökonsekvenser som föreligger för att kunna producera dessa svavelrena biprodukter.

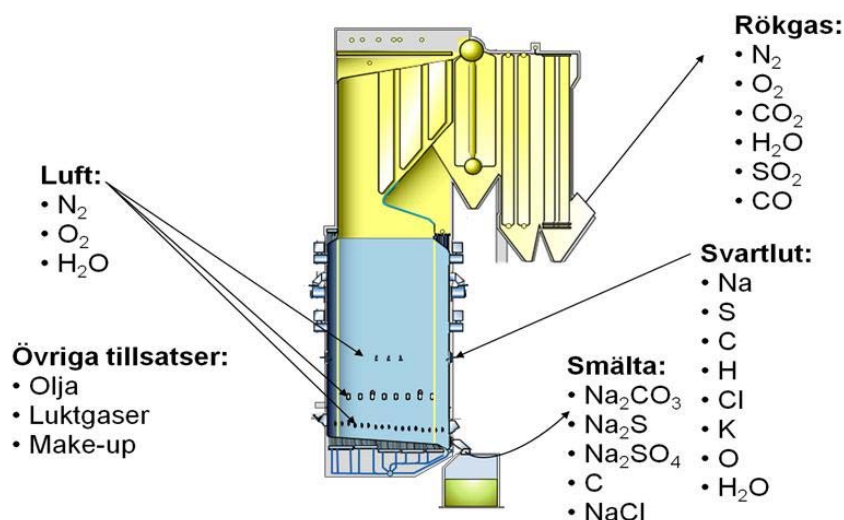
2 Massabrukens svavelströmmar

2.1 Massabrukets återvinningsprocess

I sulfatmassafabriken används så kallad vitlut för massakokning, dvs. nedbrytning av lignin, hemicellulosa och extraktivämnena. De aktiva kemikalierna i vitluten är natriumhydroxid, NaOH, och natriumsulfid, Na₂S.

Avluten, eller den använda tvättväsken, med återvinningsbara kemikalier förs i form av svartlut med låg koncentration till indunstningen där den förtjockas i flera steg genom avdrivning av främst vatten, men även av övriga mer lättflyktiga ämnen såsom metanol, TRS, merkaptaner etc. De avdrivna lutångarna kyls och kondenseras av kallare svartlut i flera steg. Dessa kondensatfraktioner återanvänds för ex. massatvätt, skrubbeväska, filtertvätt och ibland t.o.m. i blekeriet allt beroende på renhet. Den fraktion som har högst andel metanol och övrig COD renas i en stripperkolonn driven av lutånga eller färskånga.

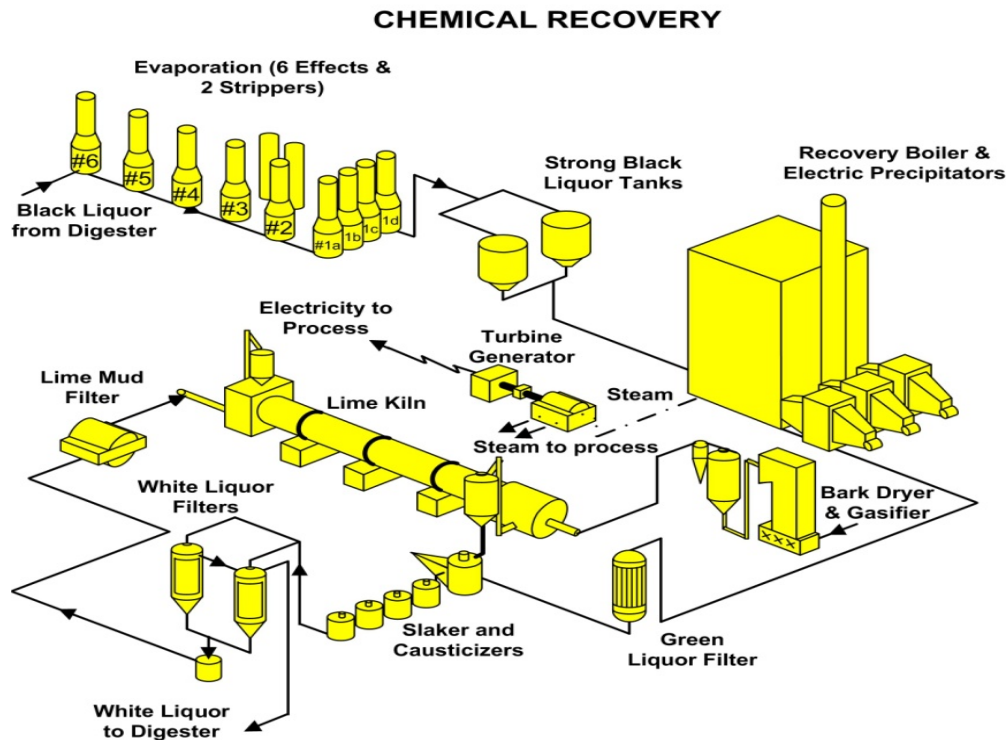
De koncentrerade strippergaserna leds antingen till förbränning eller, mest vanligt förekommande, till en vätskemetanolanläggning där de uppkoncentreras och kondenseras för att bilda 80 % vätskemetanol som kan användas som bränsle. Gaserna från stripperanläggningen innehåller stora mängder svavelföreningar men man undviker helst att blanda strippergasen med de andra svavelhaltiga gaserna eftersom gasen innehåller avsevärt större mängder vattenånga. Den högkoncentrerade tjockluten pumpas till sodapannan där kemikalierna i svartluten genomgår reduktion i sodapannans nedre del och de organiska föreningarna förbränns i den övre delen.



Figur 1. Sodapannan och dess olika strömmars kemikalieämnen. Källa: Utbildningsmaterial kemikalieåtervinningen.

Figure 1. Recovery boiler and the chemicals in their respective streams. Source: Utbildningsmaterial kemikalieåtervinningen.

I pannans lösartank bildas grönlut av sodapannans smälta och svaglut, denna leds till mixeriet för tillverkning av vitlut. Detta kretslopp kallas *lutcykeln*. I mixeriet eller kausticeringen som det även kallas, renas grönluten innan den släcks med bränd kalk, denna reaktion ger natriumhydroxid och mesa vilken separeras i en klarnare eller i ett filter. Mesan bränns till kalciumoxid i en mesaugn – en roterande, murad ugn som eldas med olja, metanol, tallolja, biomassa eller gas. Detta är den s.k. *kalkcykeln*.



Figur 2. Exempel på sulfatmassafabrikens kemikalieåtervinning. Källa: Utbildningsmaterial kemikalieåtervinningen.

Figure 2. Example of the chemical recovery in a sulphate pulp mill. Source: Utbildningsmaterial kemikalieåtervinningen.

Kemikalieåtervinningen omfattar ofta även:

- hartsokeri där avskild såpa från vedkoket (veden är ofta en blandning av tall och gran) spjälkas till tallolja
- terpentindekantör för avskiljning av terpentin från metanol⁴
- system för uppsamling och förbränning av starkgaser och svaggaser.

⁴ Terpentinet återvinns oftast direkt i kokeriet från basningsångor och avskiljs sedan efter kondensering från vatten via dekantering. Metanol bildas i ett senare skede av koket och återvinns från industrikondensaten (alltså indirekt från svartluten).

Huvuddelen av de hälsovådliga och illaluktande svavelföreningarna från massafabriken förekommer i en koncentrerad form som i stort sett är fri från luft. Den koncentrerade gasen som ofta benämns som starkgas genereras i:

- kokeriet som gas efter kondensering av flashånga från avdragsluten
- indunstningsanläggningens vakuumpump
- anläggningen för vätskemetanol
- hartskokeriet.

Starkgasen från de olika källorna samlas ofta via vattenlås innan de leds till destruktion genom förbränning. De samlade starkgaserna och strippergasen alternativt metanolbränslet kan destrueras/förbrännas på olika sätt:

- sodapannan
- en separat ugn för gasdestruktion
- mesaugnen.

2.2 SCA Munksund

SCAs verksamhet i Munksund ingår i affärsområdet Skogsindustriprodukter. SCA Munksund tillverkar förpackningspapper med vitt eller brunt ytskikt för konsument- och transportförpackningar, till övervägande del baserad på färsk vedfiber.



Figur 3. Översiktsbild av SCA Munksunds fabrik. Källa SCA.

Figure 3. Overview of the plant of SCA Munksund. Source: SCA.

2.3 Specifikation av svavelströmmar

För att beräkna tre olika strömmars separation av svavelämnen behöver processen definieras med typfall. Dessa är baserade på inkommet underlag från SCA Munksund och har approximerats till en representativ specifikation. Se Bilaga A för mer information.

SCA:s massabruk i Munksund och Obbola tar inte ut lignin eller metanol specifikt till kommersiella produkter utan använder dessa internt i bruken, så också för terpentin förutom hos SCA Obbola där terpentin tas ut som en ren produkt.

Lignin kan avskiljas innan indunstningen med en s.k. Lignoboost-process vilket sker före förbränningen i sodapannan.

2.3.1 Lignin

Ligninpulver från en Lignoboost-process har cirka 30 % fukthalt. Enligt Lignoboost har följande sammansättning mätts upp för Lignoboost-lignin, se nedan tabell.

Tabell 1. Sammansättning av lignin. Källa: Hulteberg.

Table 1. Composition of lignin. Source: Hulteberg.

Komponent	Värde (massbasis)	Kommentar
C	63,0 %	
H	5,7 %	
N	0,11 %	
O	28,1 %	
S	1,8 %	
Aska	1,2 %	
Totalt	99,91 %	Inkl. smärre avrundningsfel
Fukthalt	10,0 %	Torkat från 30 % fukthalt
Värmevärde	26 MJ/kg	LHV-basis
Densitet	650-750 kg/m ³	Vid 30 % fukthalt

Ligninet är efter Lignoboostprocessen i pulverform och det fina pulvret består av flera, agglomererade molekyler av lignin. Pulvret är ljusbrunt till utseendet och löses fullständigt i alkaliska lösningar. Det svavel som finns i ligninet är en blandning av oorganiskt bundet, elementärt och organiskt bundet. I ungefärliga termer är 30 % av svavlet oorganiskt, 1 % elementärt och balansen är organiskt bundet [80].

2.3.2 Metanol

Metanol utvinns kontinuerligt ur indunstningskondensat i metanolkolonnen och används idag ofta på bruken som stödbränsle i en starkgaspanna och där det finns även vid förbränning i reservbrännkammaren. För SCA Munksund används metanol som stödbränsle i mesaugnen. Metanolen kommer innehålla mindre mängd terpentin då de separeras ut från varandra genom dekantering då de har olika densitet.

2.3.3 Terpentin

Terpentin utvinns kontinuerligt i kokeriet och separeras i återvinningen från metanolen på samma sätt genom dekantering då de har olika densitet. Terpentinet kommer innehålla mindre mängd metanol då de separeras ut från varandra.

2.3.4 Analyser och specifikationer

Analyser har gjorts för metanol vid fyra tillfällen, se nedan tabell. Det har för projektet antagits ett medelvärde vilket utgör en specifikation för metanol till svavelrening.

Tabell 2. Analysresultat av metanol. Källa: SCA Munksund.

Table 2. Result of analysis of methanol. Source: SCA Munksund.

Prov i inlämningstillstånd	2011-03-31	2011-04-01	2011-04-07	2011-04-11
Vattenhalt, vikt-%	17	14	14	16
Svavel, S, vikt-%	4,1	4,3	4,0	3,8
Kol, C, vikt-%	31	37	37	38
Väte, H, vikt-%	11,8*	11,9*	11,9*	11,8*
Kväve, N, vikt-%	1,8	1,7	1,7	1,8
Kalorimetriskt värmevärde vid konstant volym, MJ/kg	19,6	24,2	24,1	23,4
Effektivt värmevärde vid konstant tryck, MJ/kg	17,0	21,6	21,6	20,9

*Väte från vatten inkluderat i vätehalten.

Analyser har gjorts för terpentin vid fyra tillfällen, se nedan tabell. Det har för projektet antagits ett medelvärde vilket utgör en specifikation för terpentin till svavelrening.

Tabell 3. Analysresultat av terpentin. Källa: SCA Munksund.

Table 3. Result of analysis of turpentine. Source: SCA Munksund

Prov i inlämningstillstånd	2011-03-31	2011-04-01	2011-04-07	2011-04-11
Vattenhalt, vikt-%	0,4	0,4	0,4	3,3
Svavel, S, vikt-%	2,3	2,3	2,3	2,3
Kol, C, vikt-%	84	84	83	80
Väte, H, vikt-%	11,1*	11,3*	11,5*	11,3*
Kväve, N, vikt-%	<0,05	<0,05	<0,05	0,13
Kalorimetriskt värmevärde vid konstant volym, MJ/kg	43,5	43,8	43,5	39,6
Effektivt värmevärde vid konstant tryck, MJ/kg	41,2	41,4	41,1	37,2

*Väte från vatten inkluderat i vätehalten.

Tabellen nedan visar en sammanfattande specifikation om halterna av totalsvavel i metanol och terpentin. Denna har använts vid utvärderingen av svavelreningsprocesser och i kontakter med leverantörer och experter.

Tabell 4. Sammanfattande resultat och specifikation av metanol och terpentin.

Table 4. Result summary and specification of methanol and turpentine.

Strömmar	Metanol	Terpentin
Vattenhalt, vikt-%	15,25	1,125
Svavel, S, vikt-%	4,05	2,3
Kol, C, vikt-%	35,75	82,75
Väte, H, vikt-%	11,85*	11,3*
Kväve, N, vikt-%	1,75	<0,07
Kalorimetriskt värmevärde vid konstant volym, MJ/kg	22,825	42,6
Effektivt värmevärde vid konstant tryck, MJ/kg	20,275	40,225

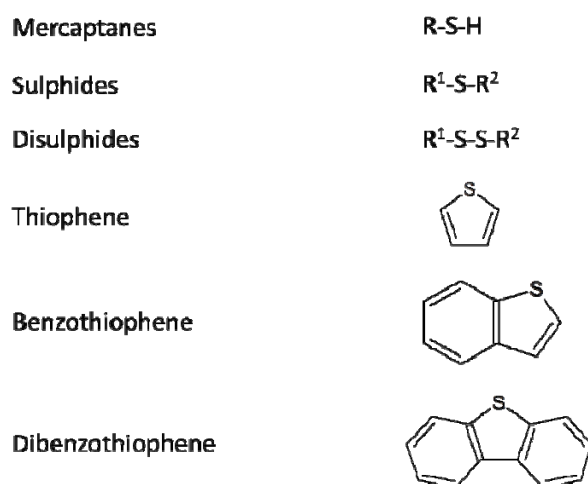
*Väte från vatten inkluderat i vätehalten.

Det har inte funnits ytterligare analyser på exempelvis möjliga spårämnen som metaller. Dessa ingår troligen men antas inte störa reningsprocessen.

3 Processteknik för svavelrening

3.1 Bakgrund angående svavelföreningar

Svavelföreningarna i raffinaderikolvätefraktioner är normalt sett merkaptaner (MC), sulfider, disulfider, tiofen (T), bensotiofen (BT) och dibensotiofen (DBT). Dessa föreningar kan också vara alkylerade. För att åstadkomma riktigt djup avsvavling måste även molekyler med flera svavelatomer tas bort [1]. De kemiska strukturerna hos några av dessa vanligaste föreningar visas i figuren nedan.



Figur 4. De generiska strukturerna på de vanligaste organiska svavelföreningarna i petroleumråmaterial. Källa: Hulteberg.

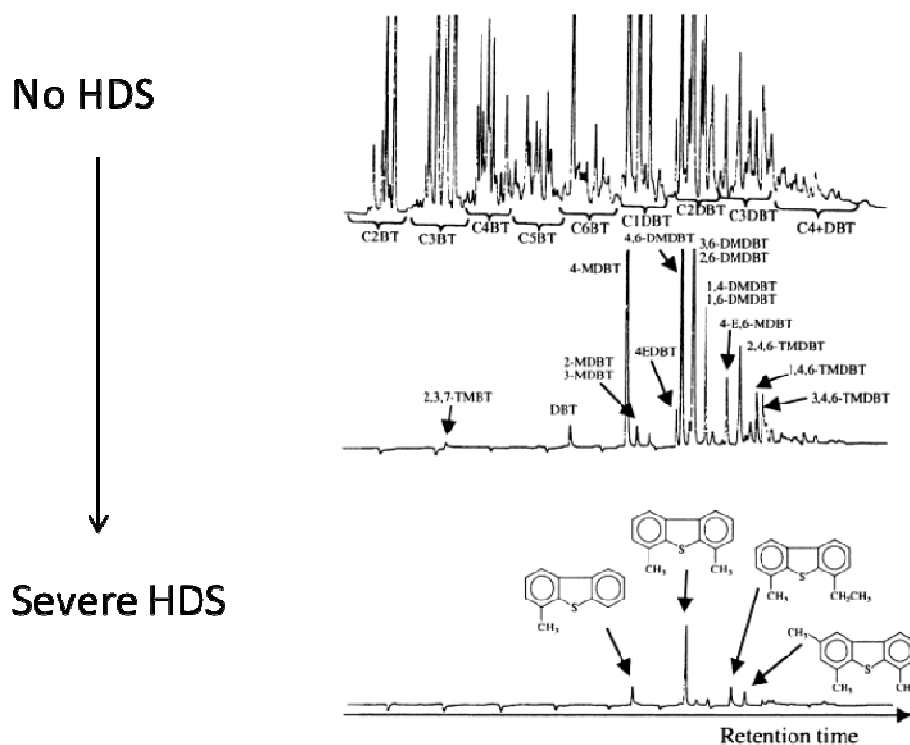
Figure 4. Generic structures of the most common organic sulphur compounds in petroleum. Source: Hulteberg.

Ju högre kokpunkt i destillatfraktionen, desto högre är svavelhalten, på grund av den höga kokpunkten för svavelföreningarna [1, 2]. Det exakta innehållet av dessa svavelföreningar i t.ex. diesel beror till stor del på blandningen som används för framställning av dieseln samt graden av vätebehandling (eng. "hydrotreating") före blandningen.

Den vanligaste S-föreningen i diesel är dock alkylerade BT samt DBT och dess alkylerade derivat [3-5]. Detta beror på två faktorer: ämnens kokpunkt och deras relativt låga reaktivitet [6-9]. Reaktiviteten hos föreningarna [10-13] minskar enligt:

$$T > BT > DBT.$$

Detta exemplifieras ytterligare i Figur 5, som visar ett svavelanalysspektra för en gasol-jefraktion avsvavlad på olika nivåer.



Figur 5. Svavelföreningarna i gasolja som en funktion av avsvavlingsgraden [2].

Figure 5. Sulphur compounds in gas oil as a function of degree of desulphurization [2]

Som framgår ovan brukar dieselfraktionen innehålla i huvudsak tunga svavelföreningar. Det är dock inte fallet vad gäller biproduktströmmar från papper- och massabruk där andra, lättare föreningar är aktuella för kvittbildning. Avsvavlingen av drivmedel har fått ökat intresse med tillkomsten av strängare miljökontroll och dess genomförande i bränslestandarder och de metoder som används här kan tillämpas också i papper- och massabruk.

Processen för avsvavling brukar kallas "sweetening" eftersom den tar bort lukten från bränslet, en lukt som främst orsakats av merkaptaner. Det finns flera sätt att klassificera sweetening-metoderna (dvs. att separera sura ämnen som svavelämnar från råvaran), men i denna rapport kommer användningen av väte eller avsaknandet av väte vid avsvavlingen vara den skiljande faktorn. De metoder som använder vätgas kommer att benämnas HDS-metoder och de andra icke HDS-metoder. Dessa olika metoder kommer att beskrivas i de följande avsnitten.

3.2 HDS-metoden

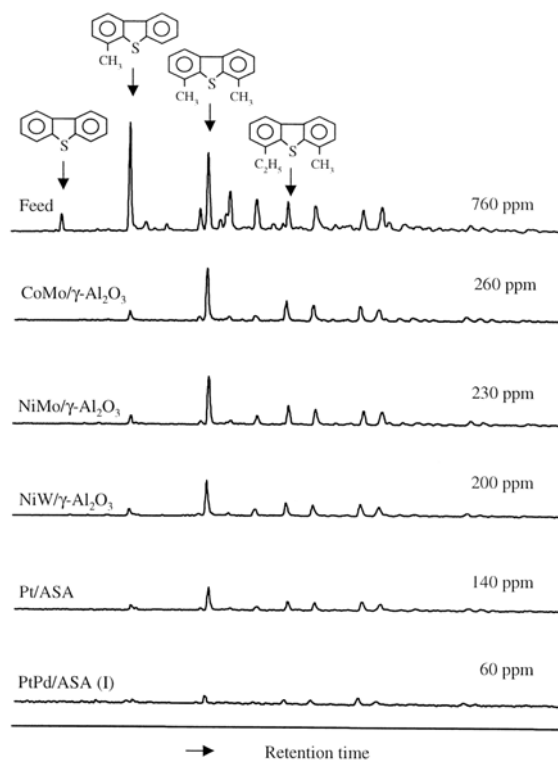
Det traditionella raffinaderibaserade sättet att minska svavelhalten är med hjälp av HDS, där svavlet reagerar med väte för att bilda svavelväte (H_2S). Reaktionen utförs vid förhöjd temperatur och förhöjt vätepartialtryck och förutom H_2S bildas kolväten [1, 2, 14, 15]. Den konventionella HDS-processen utförs oftast med hjälp av $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ eller $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalysatorer i deras sulfiderade tillstånd. Hur bra katalysatorerna är på att avsvavla, dess aktivitet samt selektivitet bestäms huvudsakligen av:

- katalysatoregenskaper,
- reaktionsbetingelser,
- vilka typer av svavelföreningar som finns i gasen och
- vilka koncentrationer av svavelföreningarna som finns i gasen.

Som redan nämnts, skiljer sig sammansättningen av de organiska svavelföreningarna mellan olika kolvätefraktioner och mellan fossila och icke-fossila källor, men i diesel dominerar T, BT och DBT [1]. Om dieseln vätebehandlas innan den säljs, kommer de återstående ämnena domineras av DBT och dess alkylerade analoger. Vätebehandlingsreaktionen är exoterm och vätet tillsätts oftast i adiabatiska fastbäddsreaktorer och kan vara flerstegs [16]. Kolväteströmmen kan matas in som ånga, gas/vätska eller vätska i reaktorn för kontakt med det gasformiga vätet.

Ju tyngre fraktion, desto mer sannolikt är det att reaktionen utförs i vätskefas; tunga fraktioner i trickle-flowreaktorer och supertunga fraktioner i bubblande fluidbäddreaktorer. Vanliga dieselbränslen kan ses som ett mellandestillat och representativa villkor för att vätebehandla sådana vätskor skulle vara vid 300 till 400°C, vid 7 till 50 bar tryck, 0,1-0,3 $\text{Nm}^3 \text{H}_2/\text{kg}$ olja och en WHSV av 500-2000 h^{-1} för att nå en minskning till 500 ppm svavel [16, 17].

Men de traditionella katalysatorer som används vid raffinaderitillämpningar är inte tillräckligt potenta för att minska den tyngre, mycket stabilare alkylerad DBT. Detta framgår tydligt i figur nedan.



Figur 6. De olika katalysatorernas inverkan på avsvavlingsgraden vid 340°C och 50 bar [18].

Figure 6. The effect of different catalysts on the desulphurisation degree at 340°C and 50 bar [18]

Som framgår av Figur 6, finns det en betydande mängd av alkylerad DBT kvar i produkten efter vätebehandlingen med Ni och Co molybden katalysatorerna. Istället är det ädelmetallkatalysatorerna på amorft silika-alumina (ASA) som har visat sig vara mer aktiva.

För att utföra djup avsvavling från nivåer över 1000 ppm ner till under 15 ppm, rekommenderas användningen av ett dubbelt katalysatorsystem där den första katalysatorn bidrar till att avsvavla huvuddelen och den andra katalysatorn åstadkommer den djupa avsvavlingen. SynSat-teknologin använder en sådan processlayout, med avblödning av H₂S mellan de två reaktorbäddarna [19]. Som en kuriositet, är detta denna process som används vid Preem Lysekil för tillverkning MK-1 diesel.

Generellt fokuseras det mest på borttagning av 4,6-dimetyldibenzothiophene (DMDBT) vid ultradep avsvavling [2]. Det finns tre olika alternativ för detta, det första alternativet är att förbättra hydrogeneringsaktiviteten hos katalysatorerna för att öka hydrogeneringen av den aromatiska strukturen i DBT molekylen. Det andra alternativet är att inkorporera sura egenskaper i katalysatorn för att främja isomeriseringsreaktioner av DBT. Slutligen fokuserar det tredje alternativet på att avlägsna inhibitorer, såsom H₂S, från reaktionsblandningen. Mer information om katalysatorutveckling kan ses i följande referenser [4, 20-30].

3.3 Icke HDS-metoder

För att sänka eller undvika vätebehovet vid väteavsvavlingsprocessen, har alternativa metoder utvecklats. Dessa metoder bygger på kemisk och fysikalisk separering och omvandling av S-föreningar och inkluderar [1, 2, 5]:

- alkylering
- extraktion
- oxidering
- utfällning
- adsorption
- jonlösningar
- membran.

3.3.1 Adsorption

En selektiv adsorption av organiska svavelföreningar från raffinaderiströmmar är möjlig. Beroende på mekanismen för interaktionen mellan bäraren och sorbenten kan adsorptionen delas in i två grupper: adsorptiv avsvavling och reaktiv adsorptionsavsvavling [1]. Den första gruppen är beroende av fysikalisk adsorption mellan de organiska svavelföreningarna och sorbenten och regenereringen utförs vanligtvis genom spolning med lösningsmedel eller genom kalcinering [31]. I reaktiv adsorption, stannar kolvätets svaveldel med adsorbenten medan kolvätedelen återvinns i procesströmmen. Adsorbenten kan regenereras med luft eller vätgas, beroende på processen, eller så är den ickeregenerativ och därmed spenderad efter användning.

Den viktigaste frågan för fasta adsorptionsmedel har varit att få adsorptionskapaciteten upp till en nivå där det är lämpligt för avsvavling av flytande råvaror. Det finns två metoder [31]:

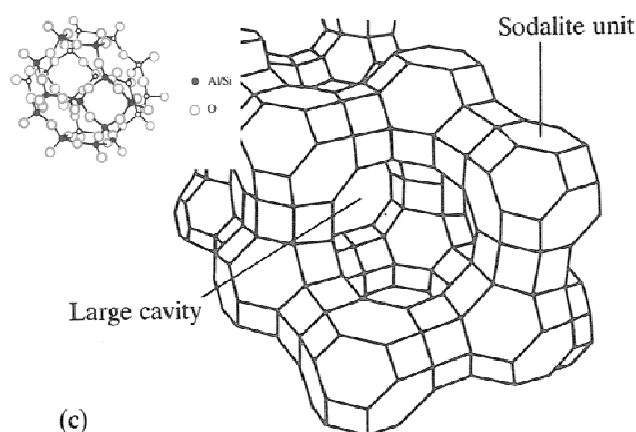
- använda befintliga sorbenter till avsvavlingstillämpningen
- använda sorbenter baserade på katalysatorerna för HDS.

De båda metoderna, som är trial-and-error baserade, har fram tills nyligen varit mindre framgångsrika. Det har gjorts försök att använda ett antal sorbenter, t.ex. aktivt kol, zeoliter, silikater och aktiverad alumina samt kommersiella material såsom Selecsorb m.fl. Genom att låta nafta passera över adsorbenter från grupperna zeolit och aktivt kol, uppnås signifikant avsvavling vid rumstemperatur [32] och vid 80°C [33]. Svavelföreningar i nafta är främst av typen MC och T och representerar därför väl komponenterna ifrån massa- pappersbruken. Studierna visar att zeolit 13X är aktiv för avsvavling, men mer så vid lägre svavelhalter. Dock är zeolit 5A inte lämplig för uppgiften [32].

I litteraturen beskrivs en metod där det föreslås att avsvavlingskapaciteten optimeras av att först göra en initial avsvavling genom att låta nafta passera genom aktivt kol och sedan genom zeolit 13X. Den första bädden avlägsnade då 65 % av svavlet, och den andra gav en nästan 100 procentig borttagning av svavel vid rumstemperatur.

Andra sorbenter som används i adsorption av svavelföreningar, i synnerhet substituerad DBT, är alumina, silika/alumina och silikageler [35]. Baserat på informationen i detta patent, är det dock inte möjligt att beräkna mängden sorbent som behövs. Kapaciteten hos dessa sorbenter ligger dock i den lägsta kategorin med 0,8-2 vikt-% svavel.

Det har dock nyligen kommit ett stort genombrott i adsorption av svavelföreningar från kommersiell diesel [34-36]. Tekniken använder speciella zeoliter av Y-typ som är formade för att förbättra π -bindningar och därför främjas med Cu (I). Sorbenten är ganska selektiv för svavelföreningar, däribland BT och DBT, och lyckas adsorbera betydande volymer. Zeolitens struktur presenteras i Figur 7.



Figur 7. Schema av sodalitenheten och en typ Y zeolit [37].

Figure 7. Schematic view of the sodalite cage of a type Y-zeolite [37]

I en adsorptionsapplikation avsvavlades kommersiell diesel med 430 ppm svavel till under 0,2 ppm. Systemet bestod av en skyddsbädd av aktivt kol (15 % av det totala bäddmaterialet), för att bli av med de största bränslemolekylerna, följt av Cu(I)-Y-typ zeoliten. Ett gram sorbent kan avsvavla 34 ml diesel och det aktiva kolet ökar kapaciteten med cirka 20 %.

Sorbenten kan regenereras genom kalcinering i luft vid 350°C. Denna lösning förefaller bra för mineraldiesel men vid närmare studier har syreinhållande komponenter (t.ex. biodiesel och cetanbooster) visat sig konkurrera med adsorptionssätena för svavel [38-40]. Detta kommer således att interferera även med den metanol som reningen avser och metoden kan således troligen inte användas.

En annan adsorptionsbaserad process som bygger på Alcoa Industrial Chemicals alumina är IRVAD processen. Processen använder en rörlig bädd, motströms adsorptionsteknik och den regenererade sorbenten kan återanvändas i processen. Processen lider av höga sorbent-till-kolväte förhållanden på grund av låg adsorberbarhet av vissa föreningar, t.ex. dibensotiofen [41, 42]. Processen arbetar vid 240°C och vid låga tryck.

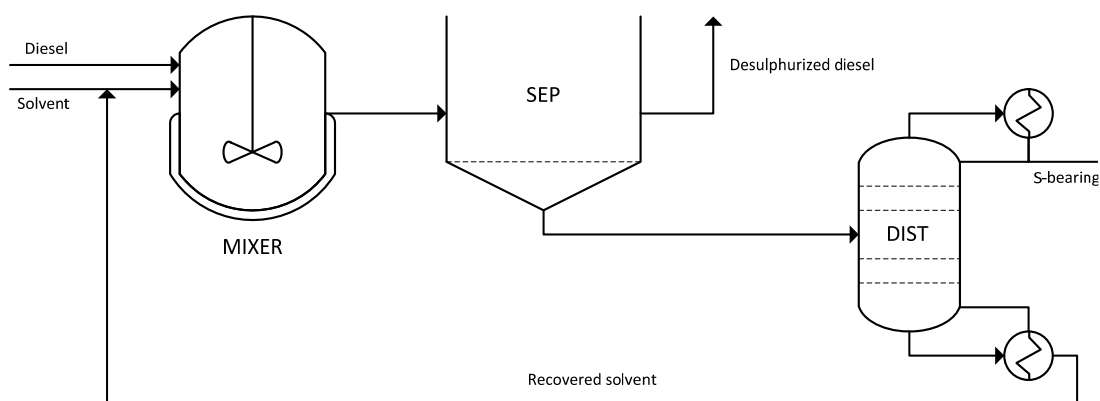
Vad gäller de reaktiva adsorbenterna är den mest kända tekniken Phillips S Zorb-avsvavlingstekniken [1, 2, 5]. I princip stannar svavelatomen med adsorbenten medan molekylens kolvätedel desorberas utan strukturförändringar. Men driftsförhållandena är ganska svåra (340-410°C, 2-20 bar) och reaktorn drivs som en fluidiserad bädd [43].

Huvudkomponenten i adsorbenten påstås vara zinkoxid, men den innehåller också alumina, silika och nickeloxid [44]. Lösningsmedel som används vid regenerering av adsorbenterna är oftast kolväten med låga kokpunkter [45], andra exempel på lösningsmedel är toluen [46]. Ytterligare sätt för regenerering av adsorbenten inkluderar oxidation i en syrehaltig ström [47].

3.3.2 Extraktion

Avsvavling via extraktion utförs genom att kontakta strömmen med en vätska som har mycket högre löslighet för de svavelhaltiga föreningarna än kolvätebulken. En välkänd extraktionsprocess är UOP Merox [48] och GT-DeSulf är en annan [49]. Den grundläggande principen är att använda ett polärt lösningsmedel som sätts i kontakt med den vätska som ska avsvavlas.

Det finns flera förslag på sådana lösningsmedel (acetone, etanol, mesityloxid, myrsyra) [5] och svavelminskningen uppskattades vara i 86-96 % intervallet [50]. Denna metod är dock inte tillräckligt för djup avsvavling, men det kan betraktas som ett förbehandlingssteg innan HDS, en föreslagen processlayout visas i Figur 8.



Figur 8. Generell processlayout för extraktionsavsvavling [1].

Figure 8. Generic process layout of an extraction-based desulphurization plant [1]

3.3.3 Oxidation

Avsvavling via oxidation följer två huvudsteg, oxidation av svavelföreningar i bränslet och efterföljande separation av densamma. Separationen utförs vanligtvis genom att leda bränsle över en adsorbent, där svavelföreningen uppehålls tills adsorbenten bakspolas med ett lösningsmedel, eller genom att använda ett polärt lösningsmedel som är selektivt för den oxiderade svavelföreningen [1].

En oxidation av svavelföreningarna kommer också att öka kokpunkten, vilket gör destillation till ytterligare ett möjligt sätt för separation. De oxidationsmedel som används i dessa fall är [51, 52]:

- peroxide (H_2O_2 , tert-butyl-peroxid)
- persyror (peroxoättiksyra)
- molekylärt syre
- luft
- ozon.

Det största bekymret med att använda direkt selektiv oxidation av svavelföreningar är säkerhetsfrågor gällande processen och bildandet av skadliga biprodukter (CO_2 , CO, etc). Men tanken på att bilda kolväten och gasformiga svavelföreningar är tilltalande då separationen av svavlet blir enkel. Termodynamiskt är detta genomförbart i 200°C till 400°C intervallet.

Som ett alternativ till adsorption på en fast adsorbent, kan extraktion med hjälp av ett polärt lösningsmedel nämnas [5, 53]. I denna speciella applikation, är kanske det mest lättillgängliga lösningsmedlet av detta slag metanol. Det har visats att efter oxidering av svavelgrupperna till sulfoner, är metanol ett hyggligt effektivt lösningsmedel med en effektivitet för avlägsnande på ungefär 70 % [53].

3.3.4 Alkylering/utfällning

Principen för alkylering är att öka kokpunkten för svavelinnehållande föreningar genom att reagera den med ett annat långkedjigt kolväte. Detta är en metod som vanligtvis utförs på tiofener som är mycket svåra att separera. Alkyleringen av svavelföreningarna görs genom en additionsreaktion då den svavelinnehållande föreningen reageras med en alken, t.ex. genom användning av en sur katalysator, såsom BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 eller SbCl_5 belagd på alumina- eller silika-aluminabärare [54].

Efter reaktionen skickas flödet vidare till en konventionell destillationskolonn, där den separeras i en lätt svavelfri fraktion och en tung svavelrik ström. Andra katalysatorer som rapporterats aktiva för denna reaktion är palladiumkomplex [55].

I vissa fall kan ett utfällningsmedel användas, så att ett S-alkylsulfonium salt bildas [56-59]. Men på grund av den höga kostnaden för utfällningsmedlet, verkar detta inte livskraftigt i industriell skala. Det kommer dock högst sannolikt fungera i massabruksskala. Den reagerande molekylen behöver inte vara en alkyl, det kan istället vara en långkedjad alkohol.

I fallet med alkoholer som används som reaktanter har reaktioner med tioler/merkaptaner (R-SH-grupper) rapporterats, där ZrCl_4 på en bärare använts som katalysator [60]. Denna alkylering uppnåddes vid 50°C och vid förhållandet 1:1.1:0.5 av alkohol, tiol och ZrCl_4 . Andra forskare har reagerat alkoholer med tioler med hjälp av (cyanometyl)trimetylfosfoniumjodid som en reagens för intermolekylär S-alkylering [61].

Ett annat sätt att reagera svavel är att använda α -olefiner, t ex $C_{12:1}$, som lätt reagerar med svavelföreningar i strömmen. Denna typ av olefiner kan antingen erhållas genom tillsats av den rena kemikalien eller genom tillsats av Fischer-Tropsch-diesel, där dessa föreningar är i tillräckligt höga koncentrationer, förutsatt att det är ett mer ekonomiskt förfarande. För att katalysera denna reaktion är det tillräckligt med någon slags cerium-oxid promoterad med t.ex. Ni [62].

3.3.5 Joniska vätskor

Användningen av joniska vätskor blir mer och mer utbrett vid extraktion, gas separation, elektrokemi och katalys. Tack vare att vätskorna inte är brandfarliga, har lågt ångtryck och har hög termisk stabilitet är dessa lätta att hantera.

Joniska vätskor har framgångsrikt använts vid avsvavling av dieselbränslen [63, 64]. Däremot anses användningen av joniska vätskor, på samma sätt som biologiska metoder, vara intressant på forskningsnivå, men ännu inte tillämpbar på en industriell nivå[5].

3.3.6 Membranseparation

Det brukade vara en föreställning om att alla stora uppfinningar inom kemiteknik började med ett membran och slutade där. Detta är dock inte sant längre och flera kommersiella tillämpningar av membranprocesser finns och det har varit en del nyare patentaktivitet inom membranavsvavling [65-67]. Metoden kan uppnå minskningar av svavel ner till 30 ppm och kan baseras på två separationsprinciper:

- molekylvikt
- svavelselektivitet.

För svavelkänsliga membran, har svavelförbättringsfaktorer på 2-5 rapporterats, vilket innebär att vid en faktor 5 försvinner 20 % av inflödet ut med svavelutflödet.

4 Undersökta industrimetoder för svavelrening

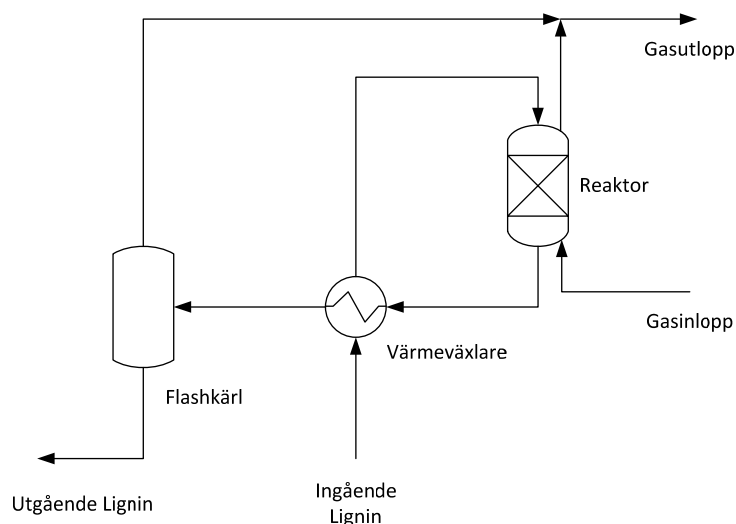
4.1 Svavelrening av lignin

I ett externt arbete hos Hulteberg Chemistry & Engineering AB har lignin studerats för att renas från svavel och processas till förnybara bensinkomponenter, s.k. grön bensin – Green gasoline [83].

Under arbetet med att framställa förnybara bensinkomponenter från lignin har en viktig del varit att reducera ligninets svavelhalt. För att göra detta på så effektivt sätt som möjligt har ett tvåstegsförfarande tagits fram. Detta förfarande bygger på ett första hydrolyssteg i alkalisk miljö medan det andra steget är en mer traditionell vätgasbehandling av lignin. Det ska också nämnas att Preem (liksom företagen REAC Fuel, Renfuel och Progression Industry) arbetar med direkt omvandling av ligninet till oljerika produkter utan föregående svavelrening. Dessa företags processer är dock på tidiga försöksstadier.

För att i korthet beskriva hur processen går till löses först lignin upp i alkali. Detta görs med största möjliga mängd i NaOH, hur mycket som kan lösas beror på halt lut och typ av lignin. Normal halt av lignin är 10 viktprocent i 1 M NaOH. Denna blandning hettas därefter upp till 200-250°C under 15-60 minuter beroende på önskad effekt.

Processen görs med fördel i ett tricle-flowförfarande så att vätska rinner nedåt i en packad kolonn. Motströms går det dessutom en gasström som tillser avskiljning av lätta komponenter som bildas, svavelinnehållande och andra. Dessa lätta komponenter kan därefter tas omhand på lämpligt sätt, en processkiss återfinns i figuren nedan.



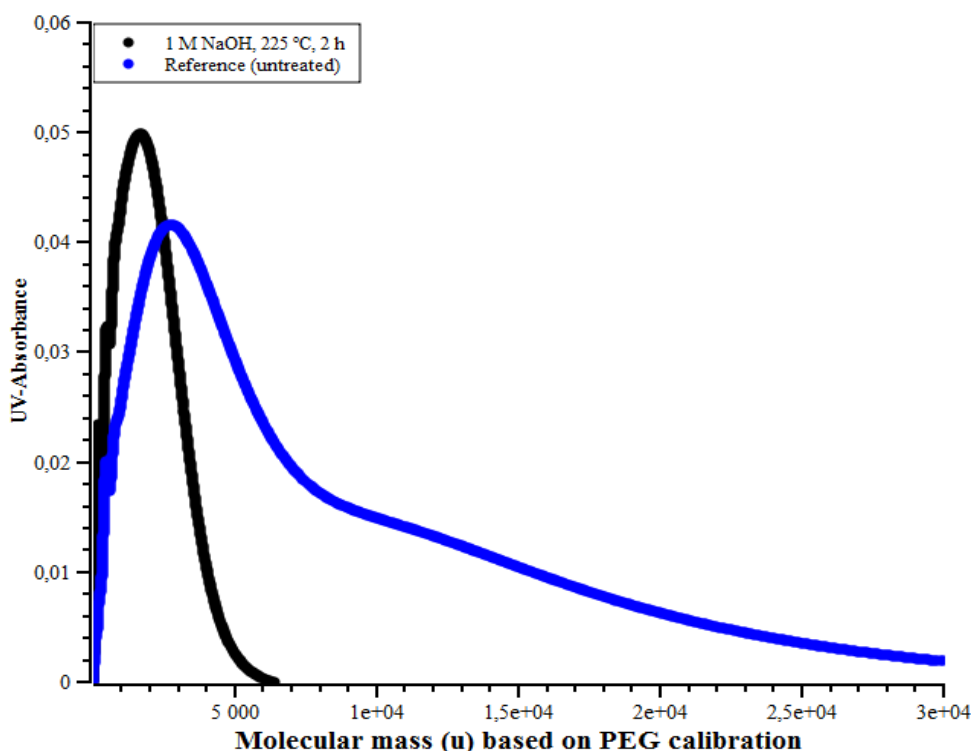
Figur 9. Generell processlayout för ligninavsvaling genom omkokning.

Figure 9. General process layout for lignin desulphurisation via reboiling.

Som kan ses ur figuren är det en relativt enkel process, men som ger en förvånansvärt hög avskiljningsgrad av svavel. Som ett exempel kan nämnas att mer än 75 % av svavlet som finns i ligninet kommer att avskiljas i detta första steg. Reduktionen blir således från de ursprungliga 1,8 viktprocent svavel ner till omkring 0,4 viktprocent svavel. Ligninet i detta fall kommer från Lignoboost och får anses vara relativt representativt för sulfatbruk. Detta innebär en signifikant besparing av vätgas i nästa steg som bygger på liknande teknik som vätebehandling av tunga raffinaderiprodukter och kan betraktas som en standardenhetsoperation. Denna höga grad av avsvavling visar att inte bara oorganiskt utan även organiskt bundet svavel avskiljs.

0,4 viktprocent svavel är naturligtvis för mycket för många applikationer, men kan vara tillräcklig för vissa tillämpningar. Detta kan exempelvis gälla utrustning (pannor etc.) som redan har befintlig svavelrening men som inte klarar riktigt höga svavelnivåer eller där det bedöms som ekonomiskt fördelaktigt att minska svavlet uppströms processen istället för nedströms.

Utöver själva avsvavlingen så åstadkommer processen också en minskning av molekylvikt av de ingående ligninkomponenterna. Som kan ses i figuren nedan kommer fördelningen att bli mer samlad och med tyngdpunkt snarare kring 2000-3000 g/mol i molekylvikt än 5000 g/mol.



Figur 10. Molekylmassfördelning, blå linje representerar oförändrat Lignoboost-lignin och svart linje behandlat lignin. Källa: Hulteberg.

Figure 10. Molecular mass distribution where the blue line represents unaltered Lignoboost lignin and the black line treated lignin. Source Hulteberg.

Utöver ändringen i storleksfördelning och minskning i svavelhalt åstadkoms också en mindre minskning av syrehalten i bränslet, från 28 viktprocent till 21 viktprocent. Efter behandlingen kan bränslet vidare upparbetas t.ex. med hjälp av väte eller fällas ut genom en pH-förändring och användas i modifierad form. Det ska tilläggas att även om storleksfördelningen av bränslet ändras är det inte säkert att detta resulterar i ett finare pulver då dessa primärpartiklar (molekyler) agglomererar vid utfällningen. I tabellen nedan sammanfattas de resultat som erhållits.

Tabell 5. Kemisk sammansättning av lignin, askfri basis (viktprocent).

Table 5. Chemical composition of lignin on an ash-free basis (weight percent).

Prov	O [vikt%]	S [vikt%]
Obehandlat lignin	28,4	1,82
Tvättat lignin	26,2	1,51
NaOH-behandlat	21,3	0,45

Som kan utläsas ut tabellen så sjunker syrehalten från 28 till 21 viktprocent vilket är signifikant. Dock är det mest anmärkningsvärt hur mycket svavlet sjunker, från 1,8 till 0,45 viktprocent gör stor skillnad vad gäller möjliga användningsområden. Övriga element återfinns i Tabell 6 på askfri basis.

Tabell 6. Ligninets sammansättning (viktprocent).

Table 6. Composition of lignin on a weight basis.

Prov	C [vikt%]	H [vikt%]	N [vikt%]
Obehandlat lignin	63,8	5,8	0,1
Tvättat lignin	66,2	6,0	0,1
NaOH-behandlat	73,4	4,6	0,2

Som kan utläsas ur tabellen ovan är det även stora förändringar i den kemiska sammansättningen före och efter behandling. Kolhalten stiger, vilket indikerar att huvuddelen av det syre som avgår lämnar i form av vatten och inte koldioxid. Därmed förändras också förhållandena mellan de ingående komponenterna (Tabell 7) och energiinnehållet per kg stiger.

Tabell 7. Förhållande mellan de ingående elementen före och efter behandling.

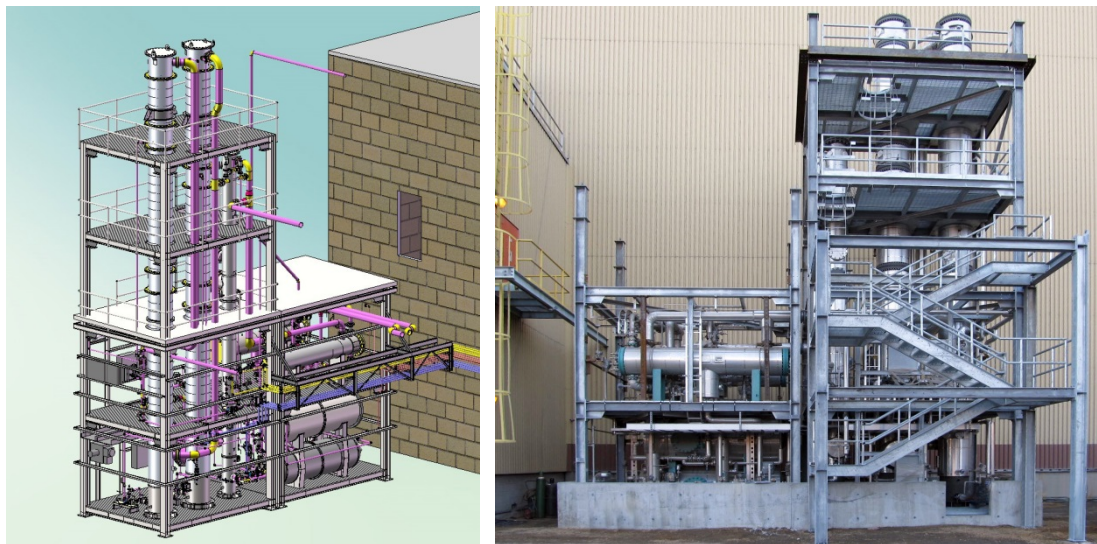
Table 7. Elemental ratios before and after treatment.

Prov	H/C [mol/mol]	O/C [mol/mol]	H/O [mol/mol]
Obehandlat lignin	1,09	0,33	3,25
Tvättat lignin	1,10	0,30	3,69
NaOH-behandlat	0,75	0,22	3,42

4.2 Svavelrening av metanol

4.2.1 A.H. Lundberg Systems Ltd

En referens finns på höggradig metanolrening genom A.H. Lundberg Systems Ltd [81] vilka byggt en metanolreningsanläggning för Alberta Pacific Forest Industries i Boyle, Alberta med drift Q1 2012 [82]. I nedan bilder ges exempel tekniken.



Figur 11. Processbild över metanolreningssystem från A.H. Lundberg Systems Ltd med en referens på 2 ton/h strippergas till höger. Källa: A.H. Lundberg Systems Ltd.

Figure 11. Process image of methanol purification system from A.H. Lundberg Systems Ltd with a reference of 2 tonnes/hr stripper off-gas to the right. Source: A.H. Lundberg Systems Ltd.

Tekniken baseras på en patentsökt process (US 20110306807) som beskrivs som en serie av dekantering och destillation av kondensat i två kolonner till renad (luktfri) metanol vilken håller *Technical Grade AA* specifikation om 99,85 % renhet. System på max 2 ton/h strippergas innehållande upp till 700 kg metanol finns till leverans, där system med högre kapacitet finns på förfrågan.

4.2.2 Patent med destillation och oxidation

Enligt ett patent (SE 531 478 C2) från patenthavarna Processum Biorefinery Initiative och Metso Power i Örnsköldsvik från uppfinnarna Jörg Brücher och Anders Johan Norberg föreslås en alternativ rening av metanol. Patentet har titeln *Förfarande för utvinning av ammoniumsalt och metanol ur vätska emanerande från orent kondensat*, som uppstår vid cellulosamassaframställning och gäller från april 2009. Det söktes medel samma år för en demonstrationsanläggning från Energimyndigheten med projektnamnet *Upprening av metanol från Kraftprocessen* av Processum Biorefinery Initiative men det beviljades ej.

Ett annat patent (WO 201 210 4491) har tagits fram av Stora Enso genom Raimo Alén m.fl. som har titeln *Method of making purified methanol from a liquefied fraction obtained from a sulfate pulp process* och beskriver oxidation följt av destillering. Det ska tilläggas att det finns ett tidigare patent (SE430411 B) från 1977 med titeln *Förfarande för rening av ur kondensat från sulfatcellulosaprocess avskild metanol* från Kemi OY, Finland som ligger inom samma område och har samma mål. Inga finska demonstrationer har noterats, vilket verifierats med finska forskare.

Den aktuella svenska uppfinningen sägs möjliggöra ett utvinnande av efterfrågade kemikalier ur ett kondensat. Utvinnandet av kemikalierna sker i två steg. Förfarandet inleds med att råvaran, d.v.s. en ammoniak/ammoniuninnehållande metanol/vattenblandning surgöres med en syra vilket bildar ammoniumsalt med ammoniumet. Blandningen cirkuleras och värms, kombinerat med en gasuppsamlingsanordning.

Uppvärmningen leder till att metanol och lättflyktiga svavelinnehållande ämnen avdrivs i gasform och förs till en kondensor där metanolen kondenserar, medan de lättflyktiga svavelinnehållande ämnena förblir i gasform, varefter vätskefasen och gasfasen var för sig avlägsnas från kondensorn. Samtidigt avtappas en del av blandningen där vattenandelen är hög. I ett andra steg renas den utvunna vätskeformiga metanolen.

Uppfinningen beskriver det nödvändigt för att få en fungerande process att uppehållskärlets volym och mängden vatten är tillräckligt stor och att cirkulationen är tillräckligt lång i tid. Detta behövs för att utfällning av bildat ammoniumsalt förhindras och att cirkulationen optimerar avdrivandet av metanolen och de lättflyktiga svavelinnehållande ämnena från blandningen.

Dessutom är det viktigt att blandningen avtappas i en position där andelen vatten i metanol/vattenblandningen ökas drastiskt i förhållande till andelen vatten i den inkommande metanol/vattenblandningen. Med omrörning och/eller cirkulation av denna ammoniumsaltinnehållande vätskan ges avdrivning av huvuddelen av kvarvarande mängd av metanol och en närmast fullständig avdrivning av kvarvarande mängd lättflyktiga svavelinnehållande ämnen.

4.2.3 Nödvändiga förutsättningar och problemområden

För att kunna bilda ammoniumsalt behöver råvaran surgöras. Vilket ammoniumsalt som bildas är avhängigt av den syra som tillförs. Exempel på lämpliga syror är svavelsyra (som föredras), saltsyra, salpetersyra och fosforsyra. Även organiska syror går att använda, som exempelvis ättiksyra och myrsyra. Surgörningen kan också göras genom tillsats av gaserna koldioxid och svaveldioxid. När dessa gaser löses i vatten bildas kolsyra respektive svavelsyrlighet. Surgörningen kan också ske genom tillsats av vätesulfidlösning eller restlösning från klordioxidtillverkning eller sur blekeriavlut.

När surgörningen sker med svavelsyran så utgörs det uppkomna saltet av ammoniumsulfat. Surgörningen av råvaran leder till, att pH-värdet i vattenfasen i blandningen hamnar någonstans inom intervallet 2-6,5.

Den utvunna metanolen i vätskeform måste sedan tillföras ett oxidationsmedel, som överför vätskelösliga, illaluktande svavelinnehållande ämnen till i huvudsak luktfria ämnen. Exempel på sådana svavelinnehållande ämnen är metantiol, dimetylsulfid och dimetyldisulfid. Dessa ämnen måste oskadliggöras för att metanolen skall accepteras av marknaden. Ett sätt att oskadliggöra ämnena består i att oxidera dem så att de övergår i en form utan lukt. Vilket som helst känt oxidationsmedel kan användas. Enligt patentet föredras peroxider och inom denna grupp är väteperoxid lämpligast.

Genom oxidationen övergår de illaluktande ämnena metantiol, dimetylsulfid och dimetyldisulfid till de luktlösa ämnena metylsulfonsyra, dimetylsulfoxid och dimetylsulfon. Mer preciserat så övergår såväl metantiol som dimetyldisulfid till metylsulfonsyra och dimetylsulfid övergår till dimetylsulfoxid och dimetylsulfon. Mängden peroxid som skall tillföras den metanolinnehållande vätskan beror av halten av nämnda illaluktande ämnen i det enskilda fallet och ligger vanligen inom intervallet 0,5-5 viktprocent.

Det finns risk för att all tillförd peroxid icke reagerar och/eller att en del av den tillförda peroxiden reagerar med något och bildar en organisk peroxid. Eftersom peroxider är reaktiva och ibland också explosiva så måste metanolen befrias från eventuellt befintlig peroxid. Detta sker genom att någon katalysator för nedbrytande av peroxid under syrgasutveckling tillsätts den oxidationsbehandlade metanolen eller att ett reduktionsmedel används. Exempel på en lämplig katalysator är ett järnsalt. Såväl järn(II)- som järn(III) salt kan användas, med det sistnämnda saltet som föredraget. Som exempel på reduktionsmedel kan sulfid och vätesulfid nämnas.

4.2.4 Tekniska processfördelar och resultat

Uppfinnarna beskriver det vara möjligt att framställa metanol med en renhetsgrad som överstiger 70 % och ett ammoniumsalt, exempelvis ammoniumsulfat, med en renhetsgrad som överstiger 30 %. Resten av vätskan i respektive fall utgörs av främst vatten. Vad gäller den utvunna metanolen var mängden illaluktande ämnen i huvudsak icke påvisbar och understeg alltid 0,1 mg/liter. Vad gäller det utvunna ammoniumsaltet understeg mängden illaluktande ämnen alltid 10 mg/liter.

Genom att tillvarata kvävet (i form av ett ammoniumsalt) ur beskriven råvara förhindras utsläpp av NO när kväveinnehållande metanol förbränns enligt konventionell teknik i cellulosamassafabriker. Utsläpp av NO är ett miljöproblem och är därför behäftat med kostnader i många länder inkluderande Sverige, där utsläppskostnaden anges till 50 000 SEK per ton NO_x.

Processen har testats genom simulering på laboratorium. Metanol, som utvunnits under den stationära fasen ur såväl syntetiskt prov som från verkligt metanolprov, användes i dessa försök.

Till 100 ml metanol, som förvarades i en glaskolv, sattes först 10 ml väteperoxid (30 viktprocent) och därefter 500 µl järn(III)kloridlösning av koncentrationen 10 viktprocent. Temperaturen hos metanolen var 25°C och totala behandlingstiden var 3 minuter.

Väteperoxiden reagerade med de illaluktande MT, DMS och DMDS så att de luktfria ämnena metylsulfonsyra, dimetylsulfoxid och dimetylsulfon bildades. Järnkloridlösningen tillsattes av säkerhetsskäl för att destruera eventuell peroxid.

För ett verkligt metanolprov taget från massabruket uppnåddes följande renhet på svavelföreningar som metantiol (MT), dimetylsulfid (DMS) och dimetyldisulfid (DMDS) (se nedan tabell).

Tabell 8. Resultat av rening av metanol. Källa: patent SE 531 478 C2.

Table 8. Results in cleaning of methanol. Source: patent SE 531 478 C2.

Metanoltyp	MT	DMS	DMDS
Ingående metanol, steg 1	20 g/l	29 g/l	28 g/l
Utgående metanol steg 1	0,6 g/l	0,35 g/l	6,8 g/l
Utgående metanol steg 2	<1 mg/l	<0,1 mg/l	0-0,1 mg/l

Det var inte möjligt att detektera någon kvarvarande mängd av de illaluktande svavelinnehållande kemikalierna. En försvinnande låg mängd av såväl ammoniumsulfat som terpentin fanns kvar i den färdigbehandlade metanolen.

Det ska nämnas att det verkliga metanolprovet var ovanligt ren från sulfatmassabruket, och att den syntetiska metanolen innehöll mer typiska halter av svavelämnena. Båda proverna kunde renas mycket effektivt. Det är därför troligt att även metanol med mer normala halter av svavelämnena kan renas effektivt.

4.3 Processer för rening av svavel inom annan industri

Projektet har varit i kontakt med ett flertal företag som har kommersiella processer för svavelrening, t.ex. Dow Chemical, Haldor Topsoe, Lanxess, Rohm & Haas, Shell Global Solutions, UOP och Yara. Diskussionerna har dock inte gett några entydiga svar på tillämpliga processer som kan rakt av användas för att uppnå målen för detta projekt.

Rent allmänt finns flera typer av processteknologier för att svavelrena massabrukens strömmar. Dessa processer återfinns exempelvis inom pappersbruken med Nutriox (egentligen förhindra svavelvätebildning i vatten) och inom petrokemi (samt Laholms biogasanläggning) med SulFerox och kemisk-fysikaliska tvättar med MDEA (och flera andra). Dessa processer är inte applicerbara rakt av för detta uppdrags frågeställning, men med teknisk utveckling är det inte omöjligt att de kan bidra till en framtida process för att effektivt rena svavel från dessa skogsindustriella strömmar. Dessa är beskrivna nedan.

4.3.1 Svavelrening med Nutriox- och Econoxprocessen

Nutriox är en metod som förhindrar bildandet av svavelväte och de lukter som därvidlag uppstår. Nutriox-processen verkar vid problemets källa genom att Nutriox, som är en special nitratlösning, doseras in exakta mängder där och när den behövs.

I normala fall används Nutriox främst för att förhindra bildning av H_2S i kommunala och industriella ledningsnät. Anaeroba förhållanden och bakterietillväxt kan förorsaka bildning av H_2S . Med denna teknik sker återoxidering av redan bildat H_2S . Ibland är det tekniskt svårt att förhindra bildning, i avloppssystem eller reningsverk.

Pappersbruk har användning av denna process för att förhindra utsläpp av illaluktande gaser som påverkar omgivningen direkt. Lukten kommer ofta från H_2S som finns i brukets interna processvattenflöden. Vid produktion av kraftmassa måste slam och utflöde behandlas innan de kan släppas ut från bruket. Massa- och pappersindustrin producerar stora mängder varmt utflöde med en hög halt av organiskt material, och det här är en idealisk miljö för bakterietillväxt. Slam och processvattenutsläpp från massa- och papperstillverkning kan frigöra H_2S .

Nutriox används vid många massafabriker och pappersbruk i Europa och resten av världen i kampen mot utsläpp av svavelväte och merkaptaner. Den biologiska behandlingen med Nutriox motverkar H_2S och förhindrar att den illaluktande gasen genereras. I Sverige finns för närvarande över 400 doseringsställen och i hela världen uppskattas det till över 5000.

Som medel för att motverka illaluktande gaser i reningsverk och vid slamavvattning finns Econox, en behandlingslösning för H_2S och merkaptaner. Econox är en kraftfullt oxiderande agent. Dess aktiva ingredienser används i miljöarbete, för dricksvatten, ytvatten och för jordbearbetning.

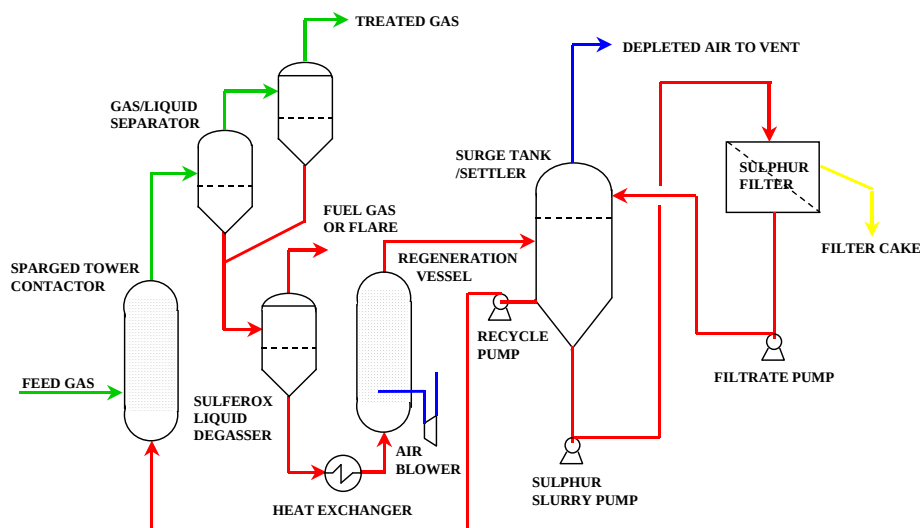
Dessa processer hanterar lägre halter, med en referens på över 5000 ppm, annars långt under detta. Med så höga halter som för aktuell metanol och terpentin krävs längre uppehållstid för att få full effekt. Dessutom krävs det tillgång på COD vilket normalt sett alla processvatten har som innehåller bakterier. Doseringsmängd och uppehållstid reglerar mängden svavel. Exempelvis kan ett vatten renas från 300 ppm ner till ppb-halter på under två minuter.

4.3.2 Svavelrening med SulFeroxprocessen

En intressant process är SulFerox-processen vilken saluförs av Shell Global Solutions och kan eliminera H_2S från en sur gas och vidare producera en svavelrik filterkaka (se process i figur nedan). Det uppenbara problemet är då att metanol och terpentin är vätskor vid arbetstemperatur. Men processen beskrivs nedan som framtida potentiell reningsmetod.

Processen är redox-baserad och omvandlar H_2S i en sur gas till elementärt svavel genom reaktion med vattenlösning av trevärt järn, Fe^{3+} . Processen arbetar vid ca 50°C och det är osäkert om gasformig metanol (kokpunkt 65°C) därmed skulle kunna renas.

Oxidationen av H_2S till elementärt svavel genomförs i en absorptionskolonn (eng. "sparged tower contactor") och eftersom de reagerande kemikalierna har en hög affinitet för järn, måste korrosionsbeständigt rostfritt stål användas för processkärn och rörledningar.

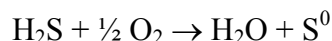


Figur 12. Flödesschema för en SulFerox-process vilken jag ge en svavelrik filterkakaprodukt.
Källa: Ekbom.

Figure 12. Flow scheme for a SulFerox process which can produce sulphur-rich filter cake.
Source. Ekbom.

Kolstål och vissa av andra metaller (t.ex. aluminium, mässing, koppar) angrips aggressivt och upplöses lätt, även om lösningen inte är frätande på huden. Eventuellt spill eller läckage av lösningen på icke-rostfria metallkomponenter av anläggningen bör noggrant tvättas så snart som möjligt för att undvika alltför stora korrosionsproblem.

Eftersom SulFerox är en kontinuerlig process, måste det använda preparatet järnkelat från absorptionsreaktorn därför återbildas via reaktion av Fe^{2+} till Fe^{3+} . Detta åstadkommes genom omsättning av lösningen med luftsyre i regeneratorkärlet. Eftersom vatten bildas i processen, måste enheten övervakas för att säkerställa att överskott av vatten inte samlas och späda ut lösningen. Den övergripande processreaktionen sker enligt:



Sålunda bildar SulFerox-processen fast svavel som lätt filtreras från lösningen.

Under processen är medlet känsligt för både kemisk och termisk nedbrytning, vilket resulterar i bildningen av ämnen, som kan ge sämre prestanda. Dessa nedbrytningsprodukter kommer att tas ut från lösningen med den fuktiga svavelkakan.

Efter kontakt mellan den sura gasen och SulFerox-lösningen separeras gas/vätskeblandningen i separatorn. Efter fri avgasning skickas den utspädda lösningen till regeneratoren i vilken Fe^{2+} oxideras av luft för att ge Fe^{3+} . I avsättningstanken produceras svavlet och koncentreras för filtrering. Svavlet framställs som en våt kaka med ett vatteninnehåll av cirka 38 mol-%.

4.3.3 Svavelrening med kemiska tvättar (MDEA)

Företaget Dow har liksom Shell Global Solutions en process med absorption av svavel-föreningar. Medlet kallas UCARSOL och är en samling lösningsmedel för att separera H_2S och merkaptaner men också CO_2 från naturgas och gasströmmar i raffinaderier.

Dessa aminer (MDEA-baserade) används i kemiska och fysikaliska gastvättar och kan ge mycket bra svavelreningsresultat. Dessa processer är dock utvecklade för just petrokemisk industri och även om de kan absorbera svavelämnena är det inte troligt att de är applicerbara för metanol och terpentin (som också är vätskor). Det är inte omöjligt att det finns en potential att en vidare teknisk utveckling av dessa medel framöver skulle kunna rena även metanol och terpentin.

5 Produkter och tillämpningar

5.1 Lignin

5.1.1 Allmänt

Lignin är en aromatisk förening som ingår i växters cellväggar och är en av de mest allmänt förekommande organiska föreningarna i naturen. Lignin är amorft och kraftigt förgrenat och kan sägas binda ihop cellulosa-fibrerna. Om man vill tillverka papper måste ligninet så långt möjligt tas bort då det har en negativ inverkan på papprets kvalitet. Vid kemisk massatillverkning löser man ut ligninet genom kokning med sulfid enligt sulfatprocessen eller kokning med sulfit.

Sulfatlignin är olösligt i vatten och kan utvinnas ur den så kallade svartluten som är en biprodukt vid massakokning, men en mycket viktig biprodukt, som tas till vara då den innehåller svavel och andra kemikalier som är viktiga för kemikaliecykeln i ett massabruk. Lignin innehåller mycket svavel och bör för användning i ett massabruk därför förbrännas antingen i en mesaugn eller i sodapannan där svavlet fångas upp och återförs till kemikaliecykeln. Som produkt utanför bruket behövs svavlet antingen separeras direkt eller efteråt vid t.ex. samförbränning med annan svavelhaltig råvara där en svavelrengöringsprocess redan finns.

5.1.2 Lignoboost och ligninbränsle

I Lignoboost-processen avlastas sodapannan från en delmängd av svartluten, som tas ut ur processen i samband med indunstningen, tvättas och avvattnas till rent lignin med en fukthalt på ca 30 %. I det läget har ligninet samma värmevärde som träpellets. Torkas det ytterligare ökar värmevärdet till att motsvara kol. Användningsområdena för lignin är många, till exempel som biobränsle, tillverkning av kolfiber, fenoler, bindmedel och dispergeringsmedel.

Det återvunna ligninet är i förhållande till exempelvis olja mycket billigt och har därtill ett högt energivärde. Det kan därför användas för värmeproduktion. Lignin för energiproduktion kan framställas som ett pulver som kan eldas men kan också användas vid tillverkning av pellets från exempelvis sågspån där ligninets bindande egenskaper utnyttjas för att hålla ihop sågspånet. Ligninpulver blir mjukt och kladdigt redan vid 50-60°C. Av denna anledning måste ligninpulver för pulvereldning torkas till under 10 % fukt. Södra har proveldat ett sådant pulver i mesaugnen i Mösterås i kortare försök vilka enligt uppgift har varit lyckade. Det har även använts i Fortums kraftvärmeverk i Värtan, Stockholm. Torkat ligninpulver är dock mycket reaktivt med risk för dammexplosioner och det krävs ATEX-klassad utrustning (även för metanol och terpentin).

Svavelhalterna i lignin är dock mycket höga (1,8-3,2 vikts %, Bränslehandboken) och kan variera kraftigt. Genom sulfatprocessen binds svavel in i ligninmolekylen vilket medför att även om man tvättar ut restkemikalierna så finns det organiskt bundna svavlet kvar. Den höga svavelhalten gör därmed ligninet till ett intressant samförbränningsbränsle/additiv för att sulfatera korrosiva alkaliklorider i rökgasen.

Då det finns ett stort överskott av svavel jämfört med både alkali och kalcium sker inte någon egentlig absorption av svavel vid förbränningen utan svavlet i ligninbränslet kommer att återfinnas i rökgasen. Lignin från skogsindustrin skulle därmed kunna vara en svavelkälla för att minska klorinducerad korrosion vid samförbränning med svavelfattiga bränslen. Det är också viktigt att det finns en effektiv svavelrening av rökgaserna.

5.1.3 Standarder för fasta biobränslen

Det finns i dag en rad standarder för fasta biobränslen. Nedan angivna reglerar specifikationer och klassificering.

SS-EN14961-1	Fasta biobränslen – Allmänna krav
SS-EN14961-2	Träpellets för icke industriell användning
SS-EN14961-3	Träbriketter för icke industriell användning
SS-EN14961-4	Trächips för icke-industriell användning
SS-EN14961-5	Brännved för icke-industriell användning

Det finns dock ingen liknande standard för specifikation eller klassificering av lignin.

Enligt SIS-CEN/TS 14961-1 (Fasta biobränslen – Specifikationer och klassificering) fastställd i juni 2005, anser författarna av Värmeforsk:s Bränslehandbok, 1234, att lignin kan klassas som biobränsle. Även enligt Skatteverkets definition på biobränslen räknas avlutar från massatillverkning som ett biobränsle. Mot bakgrund av dess egenskaper som biobränsle bör det rimligen undantas koldioxid – och energiskatt. Biobränslen är däremot skattepliktiga om de säljs eller förbrukas som motorbränsle eller som medel för att utöka motorbränslets volym.

De energikällor som har rätt att tilldelas elcertifikat är vindkraft, viss vattenkraft, vissa biobränslen (enligt förordning 2003:120), solenergi, geometrisk energi, vågenergi och torv i kraftvärmeverk. Rest och biprodukter från skogsbruk och skogsindustri, till exempel returlutar, flis och avverkningsrester är det enskilt vanligaste biobränslet som tilldelas elcertifikat. Elcertifikat tilldelas den som producerar el från olika förnybara energikällor och torv och som fått sin anläggning godkänd av Energimyndigheten. Det kan därmed vara rimligt att anta att lignin tilldelas elcertifikat när bränslet blir kommersiellt gångbart/tillgängligt.

Lignin är också undantagen den europeiska kemikalielagstiftningen, REACH vilket exempelvis svartlut däremot inte är.

5.1.4 Maersk rederi och marin tillämpning

Rederiet Maersk har gjort stora investeringar i två forskningsprojekt för att utveckla lignin till ett biobränsle för marin tillämpning. En av orsakerna är att Maersk har en bränslekostnad om hela \$7 miljarder per år. Med alternativa bränslen kan kostnadsrisken minimeras samtidigt som att svavel- och koldioxidutsläppen minskas.

Maersk Oil Trading förser bränsle till hela sjöflottan av A.P. Møller – Maersk Group, världens största rederi för container- och försörjningsfartyg (Platform Supply Vessel, eller PSV) till oljeriggar och oljeplattformar.



Figur 13. Maersks fartyg M/S Maersk Nautilus vilket i en framtid kanske kan drivas av ett ligninbaserat bränsle. Källa: Maersk.

Figure 13. Maersk's ship M/S Maersk Nautilus which in the future may be propelled by a lignin-based fuel. Source: Maersk.

I det ena projektet ingår Progression Industry och i det andra DONG Energy. Progression Industry är en avknoppning från Eindhoven University of Technology. Maersk Oil Trading är Progression Industrys första kund.

Projekten är medfinansierade av Danish National Advanced Technology Foundation. Om Progression Industry kan ta fram ett ligninbaserat bränsle som möter Maersk:s kravbild (CyclOx) är man beredda att köpa 50 000 ton av bränslet. CyclOx är en cyklisk oxygenat tillverkad genom depolymerisation av lignin, CyclOx förväntas förbättra blandningen av bränsle – luft-blandningen och reducerar utsläppen av sot. Forskning har visat att inblandning av upp till 10 % CyclOx till standarddiesel reducerar utsläppen av sot med upp till 50 %.

Tekniken är dock mycket okänd och inga rapporter har publicerats där mer tekniska detaljer står att finna. Dessutom finns ingen information om kapacitet på produktion för en anläggning eller specifikation över en verklig produkt.



Figur 14. M/V Mærsk Mc-Kinney Møller, världens största containerfartyg. Fartyget är cirka 400 meter långt och 59 meter brett och kan hålla 18 270 containrar. Källa: Maersk.

Figure 14. M/V Maersk Mc-Kinney Møller, the world's largest container ship. The vessel is 400 metres long and 59 metres wide and may contain 18 270 containers. Source: Maersk.

5.2 Svavelreglering för sjöfart

Om lignin ska börja användas som ett marint bränsle är det viktigt att notera att FN:s sjöfartsorgan IMO i oktober 2008 antog nya gränsvärden för svavel i marint bränsle. De nya reglerna innebär att svavelhalten vid transporter inom så kallade SECA-regioner (Sulphur Emission Control Areas), som är extra känsliga för föroreningar och, som omfattar Östersjön, Nordsjön och Engelska kanalen inte får överstiga 0,1 viktsprocent från och med 2015⁵.

Detta är mycket strängare krav än för övriga havsområden runt om i världen. För farvattnen utanför SECA-området skärps också kraven, dock inte lika mycket och inte i samma takt. Där ska man gå från den nuvarande nivån på 4,5 procent till 3,5 procent 2012 och 0,5 procent senast till 2025. Ska de nya kraven gälla kommer fartygen börja använda sig av dieselolja i fartygen i stället för tjockolja, vilket skulle kunna innebära en markant och språngartad kostnadsökning.

⁵ Östersjön, Nordsjön och Engelska Kanalen är av IMO beslutade kontrollområden (även längs Nordamerikas och Puerto Ricos kuster).

Tabell 9. Högsta tillåtna svavelhalter i marint bränsle. Källa: IMO.

Table 9. Maximum allowed contents of sulphur in marine fuels. Source: IMO.

Tidpunkt	Ej ECA-områden	ECA-områden
Före 1 juli 2010	4,50 vikts % svavel	1,50 vikts % svavel
Från 1 juli 2010	4,50 vikts % svavel	1,00 vikts % svavel
Från 1 jan 2012	3,50 vikts % svavel	1,00 vikts % svavel
Från 1 jan 2015	3,50 vikts % svavel	0,10 vikts % svavel
Från 1 jan 2020 ^a	0,50 vikts % svavel	0,10 vikts % svavel

- a) EU har antagit Svaveldirektivet, enligt skärpningen 2008 av FN:s sjöfartsorgan IMO för kontrollområden ECA (Emission Control Areas). Om det befins låg tillgänglighet av marint bränsle år 2018 förlängs effektdatum till 1 jan 2025.

Dock tror Preem inte att det blir en så stor kostnadsökning då marknaden för Östersjön omfattar ca 20 miljoner ton och tillgången på lågsavlig olja är relativt god. Det som kommer innebära en mycket större press på raffinaderierna är när hela den globala sjöfarten kommer att gå över till mer lågsavlig olja 2020 eller senast 2025 [77].

5.3 Metanol

5.3.1 Allmänt

Enligt SCA visar bruksexempel att man kan utvinna cirka 3-4 kg per AD-ton sulfatmasa. Litteraturdata uppvisar halter på 6-7 kg/Adt, vilket kan ökas vid högre andel av björkved. En annan uppgift gör gällande att utbytet är ca 13-16 liter per ton massa [68]. Värmevärdet är ca 20 MJ/kg.

Metylalkohol som även brukar kallas metanol och ibland träsprit eller karbinol är den enklaste av all alkoholer. Den kemiska beteckningen är CH₃OH. Metanol används ofta som lösningsmedel i industrier och laboratorier men kan också användas som drivmedel för gnisttända förbränningsmotorer (Ottomotorer/bensinmotorer). Metanol är akuttoxiskt och kan vid förtäring leda till döden eller permanenta synskador. Det är inte metanolen i sig som är humantoxiskt utan de nedbrytningsprodukter som bildas i kroppen (bl.a. myrsyra och formaldehyd).

För detaljerad information om specifikationer och standarder se Bilaga D.

5.3.2 Drivmedelsanvändning

Metanol har använts under många år som bränsle i olika blandningar för radiostyrda bilar och inom olika motorsporter som exempelvis dragracing och speedway. Som drivmedel i förbränningsmotorer har metanolen fördelen av att ha ett högt oktantal vilket medför att kompressionen i motorn kan höjas och därmed effektuttaget.

Metanol kan precis som etanol efter endast mindre anpassningar användas i ren form i en gnisttänd förbränningsmotor. I kompressionstända förbränningsmotorer (dieselmotor) kan metanol och etanol först användas om antingen cetantalet (mått på självantändning vid kompression) för drivmedlet höjts genom en tillsatts eller dieselmotorn anpassats med glödstift i cylindrarna, och därmed förvandlats till en gnisttänd motor. För att undvika problemet med ett tillräckligt tätt nät av tankstationer valda man att utveckla en motorteknik där man kan variera en blandning av metanol och bensen mellan 0-85 procent, så kallade Flexible Fuel Vehicles (FFV), utan att prestanda och avgasvärden försämrats.

Metanol kan precis som etanol blandas i bensen alltifrån ett par procent upp till nästan hundra procent. Metanol kan också, liksom etanol användas i ren form i såväl äldre som i dagens gnisttända förbränningsmotorer. Metanol har dock ett energiinnehåll som motsvarar cirka 50 % av energiinnehållet i bensen (etanol har ett energiinnehåll som motsvarar cirka 75 % av energiinnehållet i bensen). Härav kommer att tankarna i fordonet måste göras större eller så måste man acceptera kortare aktionsradie. För mer information se Bilaga C.

På grund av dess korrosivitet och goda egenskap som lösningsmedel så måste materialvalen i motorer och bränslesystem anpassas till metanolen. Detta gäller förutom metallkomponenter främst packningar och slangar. Görs inte detta kommer packningar och slangar att lösas upp, med läckage som följd, och metalledarna kommer att rosta kraftigt. I dag är dock i stort sett alla nyttillverkade bilar med gnisttända förbränningsmotorer anpassade för att kunna köras på alkoholer och då även metanol.

Metanol har liksom etanol ett högre ångtryck jämfört med bensen vilket göra att de vid inblandning i bensen ökar ångtrycket och därmed blandningens tendens att förångas.

5.3.3 Stena Line och marin tillämpning

Ett bra exempel som visar på behovet av standardisering av metanol är Stena Lines satsning på metanol som fartygsbränsle. Fördelar med metanol är enligt Stena Line att den kan transporteras som vanlig vätska och man kan använda befintlig infrastruktur, de cisterner och tankbåtar som redan finns. Stena Line anser vidare att metanol har flera fördelar i jämförelse med många andra drivmedel och dessutom har mindre miljöbelastande utsläpp jämfört med förbränning av olja.

För att testa sina förhoppningar på metanol håller Stena Line på att utrusta sin färja Stena Scanrail med hjälpmotorer som ska drivas av DME, dimetyleter, ett bränsle som tillverkas ur metanol. Hjälpmotorerna används för att generera den energi som behövs ombord, till exempel för lampor. Färjans huvudmotorer kommer alltså fortfarande att gå på olja, men i förlängningen hoppas man på Stena Line att kunna använda metanol även för att driva huvudmaskinerna [84].



Figur 15. Stena Lines fartyg M/S Stena Scanrail vilken är ombyggd med en hjälpmotor som drivs av DME från metanol. Källa: Stena Line.

Figure 15. Stena Line's ship M/S Stena Scanrail, which is retrofitted with an auxiliary motor powered by DME from methanol. Source: Stena Line.

Under den kommande försöksverksamheten kommer metanol att tankas ombord på färjan och förvaras i en stor tank på däck. Innan bränslet sprutas in i motorerna kommer det att konverteras till DME. Men det är ett steg som Stena Line inte tror kommer att behövas i framtiden. Förhoppningen är att fartygen kan drivas på ren metanol som tillverkas ur naturgas.

Försöket med DME på Stena Scanrail, som trafikerar rutten mellan Göteborg och Fredrikshamn, väntas dra igång i april 2014. Det rederiet främst vill ha reda på är vad metanolen kräver för förändringar i form av nya rutiner för tankning, utbildning av personal och säkerhetsåtgärder. Om testet faller väl ut är Stena Lines vision att 25 av rederiets 34 färjor ska konverteras till metanoldrift inom de närmaste åren. Först i tur står då Stena Germanica, som beräknas kunna köra på metanol 2014.



Figur 16. Stena Lines fartyg M/S Stena Germanica vilken ska demonstreras med metanoldrift.
Källa: Stena Line.

Figure 16. Stena Line's ship M/S Stena Germanica which will be demonstrated with methanol fuel. Source: Stena Line.

För varje färja som drivs med metanol istället för olja räknar Stena Line med att svavel- och kväveutsläppen minskar med 95 procent. Det är framför allt värdefullt för rederiet från och med 2015, när hårdare regler för svavelutsläpp träder i kraft i norra Europa. Marknaden för marin dieselloolja för Östersjön uppskattas till 20 miljoner ton årligen där 2000 fartyg trafikerar med i snitt en årskonsumtion av 10 000 ton [79] och [77].

5.4 Terpentin

Terpentin är en produkt av flyktiga ämnen från skogindustrin och innehåller främst mono- och seskviterpener, men också många andra föreningar. Terpentin kan också sägas vara ett destillat från framförallt olika arter av barrträ, särskilt olika arter av tall. Den gemensamma egenskapen är att kokpunkten som ligger mellan 150 och 180°C. De är lättflyktiga, eteriska oljor i kvaliteter beroende på råvara och tillverkningssätt och används främst för att späda färg. Den terpentin som är vanligast förekommande erhålls vid sulfatprocessen för kemisk massatillverkning.

Normalt kan 1,5-2,5 kg terpentin per ton sulfatmassa utvinnas, beroende på typ av råvara och växtförhållanden. Litteraturdata uppvisar halter på 3-5 kg vid kontinuerlig kokning av bara tallved, vilket kan ökas vid satsvis kokning. Värmevärdet är omkring 40-42 MJ/kg.

De två huvudsakliga användningsområdena för terpentin inom industrin är som lösningsmedel och som en råvara till material för organisk syntes. Som ett lösningsmedel, används terpentin för att späda eller tunna ut oljebaserade färger, för att producera lacker, och som råvara för den kemiska industrin.

Dess industriella användning som lösningsmedel i industriländerna har i stor utsträckning ersatts av betydligt billigare terpentin-substitut vilken destillerats från råolja, s.k. mineralterpentin och säljs under många handelsnamn bl.a. lacknafta och kristallolja. Terpentin har länge använts som ett lösningsmedel, blandad med bivax eller karnaubavax, för att göra fint möbelvax för användning som en skyddande beläggning över oljade träslag (t.ex. citronolja).

6 Emissionskrav och miljö

6.1 Miljömålen och Miljökvalitetsnormer

6.1.1 Miljömålen

Sverige har i dag 16 nationella miljömål (generationsmålen) vilka fastställts av Sveriges Riksdag. Miljömålen anger inriktningen för den samhällsomställning som behöver ske för att miljökvalitetsmålen ska nås. Miljökvalitetsmålen beskriver det tillstånd i den svenska miljön som miljöarbetet ska leda till.

Miljömålen (generationsmålen) är vägledande för miljöarbetet på alla nivåer i samhället. Målen ska nås inom en generation, d v s till 2020 (2050 då det gäller klimatmålet). Under årens lopp har riksdagen fattat beslut om ytterligare eller ändrade delmål. Delmålen ska fortlöpandes ersättas av etappmål som kommer att ange steg på vägen till att nå miljökvalitetsmålen och generationsmålen. Regeringen kommer i framtiden att fatta beslut om de nya etappmålen.

Generationsmålen är i dag:

1. Begränsad klimatpåverkan
2. Frisk luft
3. Bara naturlig försurning
4. Giftfri miljö
5. Skyddande ozonskikt
6. Säker strålmiljö
7. Ingen övergödning
8. Levande sjöar och vattendrag
9. Grundvatten av god kvalitet
10. Hav i balans samt levande kust och skärgård
11. Myllrande våtmarker
12. Levande skogar
13. Ett rikt odlingslandskap
14. Storslagen fjällmiljö
15. God bebyggd miljö
16. Ett rikt växt- och djurliv.

Nedan redovisas hur man valt att definiera ”Bara naturlig försurning”. De försurande effekterna av nedfall och markanvändning ska underskrida gränsen för vad mark och vatten tål. Nedfallet av försurande ämnen ska inte heller öka korrosionshastigheten i markförlagda tekniska material, vattenledningssystem, arkeologiska föremål och hållristningar.

6.1.2 Miljökvalitetsnormer

Miljökvalitetsnormer är ett juridiskt bindande styrmedel som infördes med miljöbalken (MB) 1999. De beskrivs närmare i miljöbalkens 5:e kapitel. Miljökvalitetsnormerna infördes för att komma till rätta med miljöpåverkan från diffusa utsläppskällor som till exempel trafik och jordbruk. Utgångspunkten för en norm är kunskap om vad människan och naturen tål. Normer kan även ses som styrmedel för att på sikt nå miljökvalitetsmålen.

I dag finns det miljökvalitetsnormer för:

- Olika föroreningar i utomhusluften (SFS 2010:477)
- Olika parametrar i vattenförekomster (SFS 2004:660)
- Olika kemiska föreningar i fisk- och musselvatten (SFS 2001:554)
- Omgivningsbuller (SFS 2004:675).

I första hand är det regeringen som beslutar om miljökvalitetsnormer. Men om normerna är en följd av ett nytt EU-direktiv kan regeringen överlåta beslutet åt en myndighet.

Vattenmyndigheterna beslutar om miljökvalitetsnormer för vattenförekomster. Naturvårdsverket tar fram föreskrifter och annan vägledning om hur vattenmyndigheterna ska göra när de beslutar om miljökvalitetsnormer inom vattenområdet, samt för kommunernas och länsstyrelsernas arbete med miljökvalitetsnormer för utomhusluft respektive fisk- och musselvatten.

Myndigheter och kommuner ska vid tillsyn, tillståndsprövning, planering med mera se till att de normer som gäller, verkligen uppfylls. De normer som är aktuella för skogsindustrin är:

- Olika föroreningar i utomhusluften (SFS 2010:477).

SFS 2010:477 omfattar – kvävedioxid och kväveoxider, svaveldioxid, kolmonoxid, ozon, bensen, partiklar (PM 10), partiklar (PM 2,5), bens(a)pyren, arsenik, kadmium, nickel och bly.

6.1.3 Miljökrav för svavel vid massabruk

När det gäller emissionskrav för massabruk fastställs de för respektive bruk och med utgångspunkt från brukens förutsättningar som råvara, produkt, tekniknivå etc. Vanligt är dock att man utgår från det som förkortas BAP, d.v.s. *Best Available Practice*.

BAP för sulfatbruk anses i dag ligga på 0,2-0,4 kg/Adt SO₂ (som S) och 0,1-0,2 kg/Adt TRS (som S). Hjälp pannor är då inte inkluderade. En barkpanna ligger i dag på max 15 mg S/MJ bränsle.

Som jämförelse för emissionskrav på en mesaugn kan typvärden för bl.a. svavel (SO_2) användas. För en ny fabrik med olja som bränslen är typiska siffror (vid ett luftöverskott om 8 % O_2):

Partiklar:	50-100 mg/ Nm^3
SO_2 :	60 mg/ Nm^3
TRS:	5 ppm, som H_2S
NO_x	200 mg/ Nm_3 som NO_2 .

7 Diskussion och slutsatser

7.1 Svavelrening

Projektet har varit i kontakt med ett flertal företag som har kommersiella processer för svavelrening i petrokemiindustrin, t.ex. Dow Chemical, Haldor Topsoe, Lanxess, Rohm & Haas, Shell Global Solutions, UOP och Yara. Diskussionerna har dock inte gett några entydiga svar på tillämpliga processer som kan rakt av användas för att uppnå målen för detta projekt. Det verkar dock finnas kommersiellt tillgänglig teknik vad gäller avsvavling av metanol.

7.1.1 Lignin

Det finns inte idag någon metod för att direkt använda lignin från ett massa- och pappersbruk. Genom Lignoboost kan ligninet plockas ut ur svartluten och göras tillgänglig för andra tillämpningar. Den höga svavelhalten i ligninet gör dock att det blir svårt att använda det direkt i normala tillämpningar.

En framkomlig väg att sänka halten svavel i lignin verkar vara en förbehandling i alkalisk miljö där 75 % av svavlet kan reduceras med relativt låg kostnad. Om ytterligare svavelrening krävs för tillämpningen kan denna göras med traditionella HDS-system, dock kommer denna behandling sannolikt att även påverka syre och kvävet i ligninet. Denna typ av reduktion lämpar sig också väl för användning i kombination med membranseparation av ligninet. Denna teknik kan erbjudas av Hulteberg Chemistry & Engineering AB med partners.

7.1.2 Metanol och terpentin

I detta projekt har möjligheten att rena metanol från kondensatet som erhålls efter indunstningen i en sulfatmassaprocess från illaluktande svavelföreningar undersökts. Den reade metanolen har som främsta användning inom transportsektorn som fordonsbränsle.

I forskningsuppgiften har ingått litteratursökning av tidigare liknande studier som utförts och vilka separationsmetoder som lämpar sig för denna applikation. Den studie som utfördes 1978 av Alvfors et al [76] Kemisk apparatteknik, KTH med titeln "Utvinnning av metanol från sulfatmassatillverkning" redovisade resultat från en pilotanläggning där metanolen destillerats för att renas från svavelföreningar i syfte att kunna användas som fordonsbränsle. Denna metod har tidigare studerats som den mest intressanta.

Svavelföreningarna i metanolen måste ner på ppb-nivå för att inte lukta vilket visade sig vara svårt med endast destilleringsförfaranden. I det finska patentet [85] föreslogs en utfällning av svavelföreningarna genom tillsats av H_2SO_4 , NaOH och H_2O_2 , vilka alla redan är kemikalier som används inom massaprocessen. Resultatet blev då att metanolen kunde renas helt från svavelföreningarna.

Liksom den svenska metoden från Processum och den finska från Stora Enso med oxidation som försteg är de teknologierna kanske de främsta förfaranden för att nå riktigt låga svavelhalter. Det kan inte bedömas hur pass effektivt eller hur möjligt det skulle vara att integrera en sådan process fullt ut då inga leverantörsdata finns för hur processen skulle prestera annat än det redovisade teoretiska processförfarandet. Det kan dock visas att det är tekniskt möjligt och troligt att det processmässigt skulle kunna integreras med återvinningsdelen av bruket för att kunna ta ut dessa produkter.

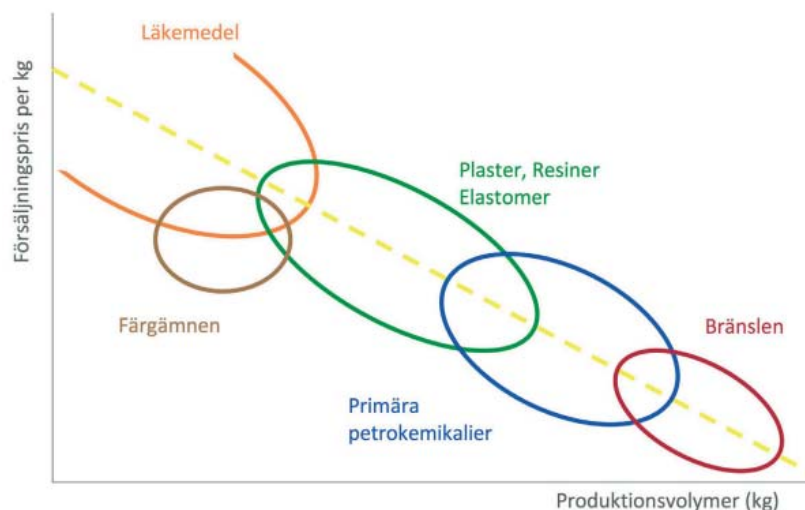
När det gäller snabb implementering finns det ett kommersiellt system som erbjuds av ett kanadensiskt företag. A.H. Lundberg Systems Ltd. De erbjuder en teknik som bygger på destillering och som kan renframställa metanol med *Fuel Grade AA*-kvalitet från bruksgenererad metanol. Denna metod skulle, givet den information som finns tillgänglig, vara tillräcklig för att framställa en bränslekvalitetsmetanol men förmodligen inte tillräckligt för att använda metanolprodukten i den kemiska industrin.

Det skulle vara elegant att enbart ta bort svavelkomponenterna ur metanolen med t.ex. extraktion eller adsorption och på så sätt undvika energiintensiv destillering. Problemet är den kemiska likheten mellan svavel och syre. Då metanolen innehåller mycket syre är det svårt att ta fram en metod som är selektiv för svavel men inte syre. Det samma gäller vid vätebehandling som är en relativt oselektiv metod och tar både syre, svavel och kväve.

Den metod som idag verkar mest trolig att kunna nå bra resultat bland de metoder som används vid oljeraffinering är alkylering av svavelföreningarna följt av utfällning. I sådant fall sätts en alken eller långkedjig alkohol till metanolen i sådan mängd att den motsvarar mängden svavel. Därefter tillsätts en saltbildare och ett svavelhaltigt salt faller ut. Detta salt kan därefter filtreras av och en hög-kvalitativ metanol erhålls. Detta måste utprovas i detalj men bedöms vara den mest framkomliga vägen hittills av dessa processteknologier inom petrokemiindustrin. Dessa metoder är dock längre från kommersialisering i denna tillämpning än desilleringstekniken.

7.2 Marknad för produkterna

Generellt kan det sägas att marknaden för produkter från ett bioraffinaderi ökar med specifik användning vilket också innebär att ju mer utvecklade produkterna är ju högre pris är att förvänta men också att volymerna minskar. Ett exempel på några områden med värde- och volymförhållande ges i nedan figur hämtad från Vinnova [86].



Figur 17. Värde- och volymförhållanden för bioraffinaderiets produkter. Källa: Vinnova.

Figure 17. Value and volume relationship of the products from a biorefinery. Source: Vinnova.

7.2.1 Lignin

Den stora marknaden för lignin finns inom kraftvärmeindustrin som energibränsle. År 2011 konsumerades 132 TWh av biobränslen och torv, vilket ska jämföras med potentialen av ligninproduktion. Fukthalten är ca 30 % och värmevärdet likt det för pellets (ca 4,8 MWh/ton), och antagen separering ger en potential om 4,1 TWh/år. Det finns därmed en teoretisk mycket stor marknad för svavelfritt lignin, eller för inblandning med fossila bränslen där svavelrening finns vid verket.

Det är en uppskattning att ca 25 % lignin kan idag direkt lyftas ur massaprocessen utan någon negativ påverkan genom effektivisering av produktionen. Med investering i effektivare bio- eller barkpannor kan merparten av övriga 65 % av ligninet tas ut ur massaprocessen. Ersättning för energin i lignin-uttaget i processen kan ske med grot.

En annan intressant marknad är som bas för produktion av fartygsbränsle vilket Maersk har intresserat sig för tillsammans med Progression Industry. Preem har också projekt som går ut på att blanda frigjort lignin i raffinaderiets FCC-reaktor och med katalysatorer raffinera tillsammans med råoljan till oljeprodukter som bensin och diesel. Det förutsätter dock att ligninet kan frigöras, troligen depolymerisering med syror.

Renfuel har utvecklat en katalytisk process som bryter ned ligninet under atmosfäriskt tryck, under kokpunkten, med myrsyra och medelst att en palladiumkatalysator i en oljefas reagerar med ligninet i svartluten vid fasgränsen mellan olja och vatten. Resultatet sägs bli flytande kolvätebaserade oljederivat. REAC Fuel och Progression Industry har lanserat koncept på förstadienivå som utgår från samma förutsättningar. Oavsett teknik finns förstås också pyrolystekniken för att kunna producera en pyrolysvätska som också kan raffineras till oljeprodukter⁶.

⁶ Lignin skulle också kunna vara råvara till förgasningsteknik som kan producera en syntesgas, vilket kan också användas för att direkt producera biodrivmedel.

Två andra marknadssegment som ofta nämns för lignin är inom gröna kemikalier och gröna material där svartlut innehållande lignin provas för både utvinning av specialkemikalier såväl som för att göra kolfibrer av utfällt lignin (ett projekt inom Innventia kallar ”LigniCarb”) med högre hållfasthet än kevlar och i förlängningen biokompositer.

Räknat på den totala massaproduktionen i Sverige per år är den uppskattade produktionspotentialen i svenska massabruk **850 000 ton per år** med antagandet om att varje ton massa innehåller 400 kg lignin och att 25 % lignin kan tas tillvara. Räknat på ett pelletspris om 300 kr/MWh har denna potentiella produktion ett värde om ca **1,22 miljarder kr årligen**, obeaktat eventuella tekniska nackdelar prismässigt produkten kan ha.

7.2.2 Metanol

Marknadssegmentet för metanol utgörs av olje-, kemi- och läkemedelsindustrin. Metanol kan med EU:s bensinspecifikation (EN228) inblandas med 3 % metanol, och med EU:s Bränslekvalitetsdirektiv för att en införa en fördubblad etanolhalt om 10 % dubblas även detta. Samtidigt är metanol en råvara till biodiesel. Perstorp är Sveriges största konsument av metanol och en av landets största biodieselproducenter. De konsumerar 750 000 ton kolväten per år, varav metanol står för 250 000 ton. I ett led att göra biodieselprodukten fullt ut hållbart tillverkad inhandlar Perstorp idag metanol från Island producerad med geotermisk energi (elektrolys av vatten till vätgas) och koldioxid från rökgaser. Denna metanol har av EU klassificerats som förnybar [78].

Enligt SPBI var leveransen av låginblandad bensin under 2013 ca 3,6 miljoner m³ vilket gör att med en inblandning av 3 % ger det en potential om ca 108 000 m³ eller ca 170 000 ton om 6 % skulle tillåtas. Det motsvarar mer än den tidigare uppskattade produktionspotentialen. Läger man till behovet hos Perstorp där en mindre del används för biodieselproduktion blir den totala tekniska potentialen ca 423 000 ton, ojusterat för annan teknisk användning eller höginblandad eller ren metanol som biodrivmedel. Potentialen är därmed större men svår att uppskatta.

Metanol är också en råvara till att tillverka DME och syntetisk bensin via den så kallade MTG-processen (metanol till bensin) vilken utvecklats av Exxon, Haldor Topsoe och Statoil samt även Lurgi men via längre kemisteg. Metanol är ett mycket rent bränsle till såväl Otto- som dieselmotorer och gasturbiner samt en ypperlig vätebärare för bränsleceller. Världsmarknaden uppgår till över 50 miljoner ton/år och är i starkt växande. Kunder är typiskt kemiföretag och metanolspecialister.

Skatterna är dock viktiga för att bedöma ett marknadsvärde för produkten. För en detaljerad beskrivning samt beräkning av ett marknadspris, se Bilaga C.

För att göra en bedömning av ett marknadspris på metanol har följande beräkning gjorts med fossil metanol som en första alternativ utgångspunkt, och bensin som en andra utgångspunkt. Aktuell skattesats för bensin, miljöklass 1 är: energiskatt 3,13 kr/liter och koldioxidskatt 2,50 kr/liter [87]. Metanolpriset är beräknat med en eurokurs om 9,00 kr och en dollarkurs om 7,00 kr. Som jämförelse var den aktuella eurokursen 8,79 SEK och dollarkursen 6,49 SEK den 22 jan 2014.

Det främsta konkurrerande alternativet är troligen etanol (T2, vilken är EU-skattad) som prissätts i Rotterdam där ett aktuellt spotpris är ca 470 EUR per kubikmeter enligt Bar-chart [88]. Detta motsvarar ett metanolpris med samma antagna eurokurs som ovan om ca 3880 kr/ton. Med motsvarande skatter tillkommer 3328 kr vilket ger totalt 7208 kr/ton, exkl. transportkostnader.

Sammantaget har metanolen ett marknadspris fritt fabrik som ersättning för motsvarande bensinpris med skatter till ca 6428 kr per ton eller som fossil metanol med skatter till 7378 kr eller som etanol till 7208 kr per ton. Det kan därmed antas att marknadspriset med god säkerhet är ung. 7200 kr per ton om inte kvoterna är fyllda hos oljebolagen. Det är inte troligt att priset skulle sättas som ett bensinpris när det fossila alternativet har ett lägre marknadspris än det förnybara konkurrerande alternativet. Det får mer räknas som ett golvpris, att priset kan inte understiga motsvarande bensinpris.

Räknat på den totala massaproduktionen i Sverige per år har den tidigare uppskattade produktionspotentialen om ca **90-110 000 ton per år** därmed ett värde om **650-790 miljoner kronor**.

7.2.3 Terpentin

Ett bruk kan idag sälja terpentinet för kemikalieframställning till ett i jämförelse med bränslen relativt högt pris. Priset för terpentin är uppskattat till cirka 540 kr/MWh (2013) och är därmed något dyrare än eldningsolja (EO5) utan att energiskatt eller andra skatter och kostnader för CO₂-utsläppsrätter räknats in. Sammantaget är marknaden liten och begränsad.

Räknat på det lägre intervallet skulle, enligt tidigare beräkning, en potential produktion i svenska massabruk av terpentin uppgå till ca **13-21 000 ton per år** och med ett värmevärde om ca 11,4 MWh/ton ett värde om ca **80-130 miljoner kr**.

7.3 Slutsatser

Ligninutfällning är inte brett kommersialiserad, ändå försiggår ett flertal projekt för att undersöka möjligheterna till omvandling till oljerika produkter. Det är sannolikt att en drivande kraft är ett förmodat lågt pris på ligninet samt att teknologierna avser att med få processteg nå oljerika produkter, vilket innebär en lägre relativ investeringskostnad jämfört med exempelvis bioraffinaderier baserat på förgasning, gasrening och syntetisering; den primära marknaden är dock som bränsle till exempelvis kraftvärme.

Det finns inte idag någon metod för att direkt använda lignin från ett massa- och pappersbruk. Genom Lignoboost kan ligninet plockas ut ur svartluten och göras tillgänglig för andra tillämpningar. Den höga svavelhalten i ligninet gör dock att det blir svårt att använda det direkt i normala tillämpningar. En framkomlig väg att sänka halten svavel i lignin verkar vara en förbehandling i alkalisk miljö där 75 % av svavlet kan reduceras med relativt låg kostnad. Om ytterligare svavelrening krävs för tillämpningen kan denna göras med traditionella HDS-system, dock kommer denna behandling sannolikt att även påverka syre och kvävet i ligninet.

Gällande metanol och terpentin finns möjligheten med svavelrening medelst destillering och utfällning av svavelföreningarna. Resultatet blev då att metanolen kunde renas helt från svavelföreningarna. Referensen på höggradig metanolrening genom A.H. Lundberg Systems Ltd är unik där tekniken baseras på en patenterad process som beskrivs som en serie av dekantering och destillation av kondensat i två kolonner till renad (luktfri) metanol vilken håller *Technical Grade AA* specifikation om 99,85 % renhet.

Det skulle annars vara elegant att enbart ta bort svavelkomponenterna ur metanolen med t.ex. extraktion eller adsorption. Problemet är den kemiska likheten mellan svavel och syre.

Liksom det svenska patentet från Processum och det finska från Stora Enso är de teknologierna kanske de främsta förfaranden för att nå riktigt låga svavelhalter. Det kan inte bedömas hur pass effektivt eller hur möjligt det skulle vara att integrera en sådan process fullt ut då inga leverantörsdata finns (A.H. Lundberg Systems Ltd redovisar inga processdata) för hur processen skulle prestera annat än det redovisade teoretiska processförfarandet. Det kan dock visas att det är tekniskt möjligt och ändock troligt att det processmässigt skulle kunna integreras med återvinningsdelen av bruket för att kunna ta ut dessa produkter.

Den metod som idag verkar mest trolig att kunna nå bra resultat, utöver det som beskrivits, är alkylering av svavelföreningarna följt av utfällning. I sådant fall sätts en alken eller långkedjig alkohol till metanolen i sådan mängd att den motsvarar mängden svavel. Därefter tillsätts en saltbildare och ett svavelhaltigt salt faller ut. Detta salt kan därefter filtreras av och en hög-kvalitativ metanol erhålls. Detta måste utprovas i detalj men bedöms vara den mest framkomliga vägen hittills.

Den metanol och delar av den terpentin som i dag avskiljs vid massabruken är i dag kraftigt påverkad av svavelföreningar med bland annat mycket stark obehaglig lukt som följd. Genom att förbränna metanol och terpentin i mesaugnen uppnår man inte bara tillgodogörande av energiinnehållet i metanol och terpentin utan också att svavlet binds i kalken och inte bidrar till luktproblem vid bruken.

Vill man använda metanolen som exempelvis bensinkomponent krävs att man reducerar halterna av svavelföreningar till en sådan (mycket låg) nivå om ppb-halter att inga luktproblem uppstår. En metanol som luktar obehagligt och som påverkar den bensin som den exempelvis skulle kunna blandas i kommer troligen inte att kunna säljas överhuvudtaget vad gäller detta syfte. Troligen gäller detsamma för övriga tillämpningar där metanol används. Det är också ett faktum att dagens bensin endast innehåller mycket låga nivåer av svavel och en inblandning av metanol får oavsett lukt inte bidra till att höja svavelhalten i blandningen.

Ska metanol användas som bränsle inom sjöfarten måste man även här se till möta de regler som finns beslutade vad gäller svavelinnehåll i bränslen för sjöfarten. Om man lyckas avskilja svavelföreningarna från metanolen är vidare frågan vad man gör med dessa. Emissionskrav kommer med all säkerhet att ställas även på dessa anläggningar så att de inte släpps ut i luften eller på annat sätt som riskerar att bidra till en ökad försurning.

Slutligen är det naturligtvis av stor vikt vad det kostar att ta bort svavelföreningarna från metanolen (och terpentin) och vad det sedan kostar att ta hand om dem. Att rena metanol för att sedan använda eller sälja den i kommersiellt syfte kräver att inte kostnaderna överstiger nyttan man kan tillgodogöra sig om den förorenade metanolen används för energialstring i mesaugnarna.

Lignin innehåller också höga halter av svavelföreningar, dock kanske inte av samma luktdignitet som vad fallet är för metanol. Här gäller i första hand att svavlet måste avskiljas före eller efter förbränningen i fastbränslepanna för att tillståndsvillkoren för de aktuella pannorna (utsläpp till luft) i bruken inte ska överskridas.

Marknaden och potentiella värdet på produkterna är betydande. Givetvis har ligninet den största marknaden och en teoretisk potential om ca 850 000 ton per år med ett värde om 1,2 miljarder kr per år men räknat med ett högt produktpris för metanol och en teoretisk potential om ca 100 000 ton per år är värdet på denna produkt signifikant, hela 650-790 miljoner kr. Terpentin har en mer blygsam teoretisk potential med som högst ca 21 000 ton och som högst ett värde om ca 130 miljoner kr per år.

Den tyska massaproducenten Mercer har två bruk, Rosenthal och Stendahl där metanol och terpentin nämns som produkter och att även IEA Bioenergy listar bruken som bioraffinaderier [89]. Det är dock bara terpentin som faktiskt säljs och vare sig metanolen eller terpentinet svavelrenas mer specifikt. Zellstoff har dock ett intresse att kunna börja sälja svavelrenad metanol men som så många andra är den tekniska delen inte beprövad ännu för att med säkerhet nå vederbörliga krav.

Den samlade bedömningen torde vara att lignin utgör en mycket intressant råvara där svavelrening är nyckeln för att kunna ge fullt värde, alternativt att svavlet renas *in situ* så att säga i processen (raffinering) eller tillämpningen (sameldning av annat svavelhaltigt bränsle). Det finns dock inga teknologier för svavelrening av lignin som är kommersiella och vilka har demonstrerat detta i full skala. Vår rekommendation är att, givet det stora intresset för lignin, de metoder som undersökts ges utrymme för fortsatt forskning med tekno-ekonomiska analyser.

Metanol är också mycket intressant även om det inte saknas förnybara alternativ inom drivmedelsmarknaden. Vår bedömning är att svårigheten är betydande att nå en produkt som är i princip luktfri vilket fordras för en hantering och beredning i ett distributions-system samt för konsumenten. De tekniska processer vilka undersökts har visat i mindre skala på lovande resultat men det kräver ganska omfattande kemiska tillsatser och processer. Där så är möjligt kan terpentin tas ut (och gör så) när det är ekonomiskt försvarbart. Potentialen och marknaden är dock tämligen liten även om värdet är relativt intressant.

7.4 Framtida arbete

Givet den kunskapsbrist som har identifierats under det innevarande projektet finns det flera punkter som bör belysas vidare. Först och främst bör den väg som identifierats för ligninavsvavling redas ut i mer detalj och en hantering av de svavelinnehållande gaserna föreslås. Det bör också utredas om detta kan göras på plats i ett bruk och hur detta i så fall ska göras för att uppnå största möjliga nytta.

Vidare vore det av intresse att undersöka A.H. Lundberg Systems teknik tekno-ekonomiskt och verifiera några av de metoder som beskrivits i patent och litteratur med en verklig metanol/terpentin från ett bruk. Hur väl det går att praktiskt komma ner i svavelhalt genom att använda svavelsyra, natronlut och väteperoxid eller någon form av alkylering och utfällning bör undersökas. Det är också intressant att försöka kvantifiera hur selektiva dessa metoder är med avseende på svavel och hur behandlingen påverkar metanolemolekylen, alternativt hur stora förlusterna av metanol blir.

Slutligen vore det användbart om kunskapen för vätebehandling av metanol, terpentin och lignin utreds i mer detalj. Det är enkelt att påstå att svavel kan tas bort med vätgasbehandling, men hur selektiv är processen mot svavel med syre närvarande i processen? Hur ska en katalysator vara konfigurerad för att klara av stora ligninmolekyler? Ska homogenfas-katalysatorer användas över en viss molekyelstorlek?

8 Förkortningar och akronymer

AB	Aktiebolag
AD	Air Dry (luft-torrt)
ASA	Amorf silika-alumina
ATEX	ATEX direktivet är två olika EU-direktiv som behandlar utrustningar och arbetsmiljö i områden där det finns risk för explosionsfarliga blandningar
BT	Bensotiofen
BAP	Best Available Practice
COD	Kemiskt syrebehov
DBT	Dibensotiofen
DMDBT	dimetyldibensotiofen
DMDS	Dimetyldisulfid
DME	Dimetyleter
DMS	Dimetylsulfid
DONG	Danish oil and natural gas – danskt energiföretag
ECA	Emission Control Area
EO5	Eldningsolja 5
EN	Europanorm
EU	Europeiska unionen
FFV	Flexible fuel vehicle
FN	Förenta nationerna
HDS	Avsvavling medelst vätgas
IMO	International Maritime Organisation
KTH	Kungliga tekniska högskolan
MC	Merkaptaner
MDEA	Metyldietanolamin
MJ	Megajoule
MT	Metantiol
NO _x	Nitrösa gaser
pH	Negativa logaritmen av vätejonkoncentrationen
PM	Partikulärt material
ppm	Parts per million (miljondelar)
ppb	Parts per billion (miljarddelar)
Q1	Kvartal 1
REACH	Europaparlamentets och rådets förordning (EG) nr 1907/2006 av den 18 december 2006 om registrering, utvärdering, godkännande och begränsning av kemikalier
SCA	Svenska cellulosaaaktiebolaget
SFS	Svensk författningssamling
SECA	Sulfur Emission Control Areas
SO ₂	Svaveldioxid
SPBI	Svenska Petroleum och Biodrivmedel Institutet
STFI	Skogsindustrins tekniska forskningsinstitut
T	Tiofen
TWh	Terawattimme
TRS	Total Reduced Sulphur (totalt reducerad svavel)
WHSV	Weight Hourly Space Velicocity (flödesbelastningen för en katalytisk reaktor)

9 Litteraturreferenser

9.1 Internet

A.H. Lundberg Systems Ltd	www.ahlundberg.com
Dow Chemical	www.dow.com
Energimyndigheten	www.energimyndigheten.se
Haldor Topsoe	www.topsoe.com
Innventia	www.innventia.com/
Lanxess	www.lanxess.com
Methanol Institute	www.methanol.org
Preem	www.preem.se
Shell Global Solutions	www.shellglobalsolutions.com/
SPBI	www.spbi.se
SCA	www.sca.se
Skogsindustrin	http://www.skogsindustrierna.org/
Vinnova	www.vinnova.se
Yara	www.yara.se

9.2 Publikationer

- [1] Babich, I.V. and J.A. Moulijn, *Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review*. Fuel, 2003. **82**(6): p. 607-631.
- [2] Song, C. and X. Ma, *New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **41**(1-2): p. 207-238.
- [3] Gary, J.H., G.E. Handwerk, and M.J. Kaiser, *Petroleum Refining: Technology and Economics* 2007: CRC Press INC.
- [4] Song, C., C.S. Hsu, and I. Mochida, *Chemistry of Diesel Fuel* 2000: Taylor & Francis Group.
- [5] Rang, H., V. Kann, and V. Oja, *Advances in desulfurisation research of liquid fuels*. Oil shale, 2006. **23**(2): p. 164-176.
- [6] Kabe, T., A. Ishihara, and H. Tajima, *Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992. **31**(6): p. 1577-1580.
- [7] Ma, X., K. Sakanishi, and I. Mochida, *Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994. **33**(2): p. 218-222.
- [8] Ma, X., K. Sakanishi, and I. Mochida, *Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996. **35**(8): p. 2487-2494.
- [9] Gates, B.C. and H. Topsøe, *Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene*. Polyhedron, 1997. **16**(18): p. 3213-3217.
- [10] Kilanowski, D.R., et al., *Hydrodesulfurization of thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene, and related compounds catalyzed by sulfided CoOMoO₃γ-Al₂O₃: Low-pressure reactivity studies*. Journal of Catalysis, 1978. **55**(2): p. 129-137.
- [11] Houalla, M., et al., *Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided CoMoγ-Al₂O₃*. Journal of Catalysis, 1980. **61**(2): p. 523-527.
- [12] Girgis, M.J. and B.C. Gates, *Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991. **30**(9): p. 2021-2058.
- [13] Vasudevan, P.T. and J.L.G. Fierro, *A Review of Deep Hydrodesulfurization Catalysis*. Catalysis Reviews, 1996. **38**(2): p. 161-188.
- [14] Satterfield, C.N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. Second ed 1996, Malabar: Krieger Publishing Company. 554.
- [15] Ertl, G., et al., *Handbook of Heterogeneous Catalysis, 8 Volumes* 2008: John Wiley & Sons.
- [16] Satterfield, C.N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice* 1991: Krieger Pub.

-
- [17] Moulijn, J.A., M. Makkee, and A. van Diepen, *Chemical process technology* 2001: John Wiley & Sons.
 - [18] Reinhoudt, H.R., et al., *Catalysts for second-stage deep hydrodesulfurisation of gas oils*. Fuel Processing Technology, 1999. **61**(1–2): p. 133-147.
 - [19] Langston, J., L. Allen, and D. Davé, *Technologies to achieve 2000 diesel specifications*. Petroleum technology quarterly, 1999(3): p. 65.
 - [20] Pawelec, B., et al., *Carbon-supported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulfurization and hydrogenation reactions*. Applied Catalysis A: General, 2001. **206**(2): p. 295-307.
 - [21] Olguin, E., et al., *The use of TiO₂—Al₂O₃ binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene*. Applied Catalysis A: General, 1997. **165**(1–2): p. 1-13.
 - [22] Kaluža, L. and M. Zdražil, *Carbon-supported Mo catalysts prepared by a new impregnation method using a MoO₃/water slurry: saturated loading, hydrodesulfurization activity and promotion by Co*. Carbon, 2001. **39**(13): p. 2023-2034.
 - [23] Segawa, K., K. Takahashi, and S. Satoh, *Development of new catalysts for deep hydrodesulfurization of gas oil*. Catalysis Today, 2000. **63**(2–4): p. 123-131.
 - [24] Reddy, K.M. and C. Song, *Synthesis of mesoporous zeolites and their application for catalytic conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Catalysis Today, 1996. **31**(1–2): p. 137-144.
 - [25] Kresge, C.T., et al., *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism* Nature, 1992. **359**: p. 710-712.
 - [26] Vartuli, J.C., et al., *Potential Applications for M41S type mesoporous molecular sieves*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, F.B.C.D.S.G. L. Bonneviot and S. Kaliaguine, Editors. 1998, Elsevier. p. 13-21.
 - [27] Reddy, K.M. and C. Song, *Effect of Al Sources on the Synthesis and Acidic Characteristics of Mesoporous Aluminosilicates of MCM-41 Type*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, F.B.C.D.S.G. L. Bonneviot and S. Kaliaguine, Editors. 1998, Elsevier. p. 291-299.
 - [28] Johnston, D.C., et al., *Magnetic susceptibility and electron spin resonance as probes of different magnetic species in MoS₃*. Journal of Catalysis, 1984. **89**(2): p. 244-249.
 - [29] Reddy, K. and C. Song, *Synthesis of mesoporous molecular sieves: influence of aluminum source on Al incorporation in MCM-41*. Catalysis Letters, 1996. **36**(1–2): p. 103-109.
 - [30] Robinson, W.R.A.M., et al., *Development of deep hydrodesulfurization catalysts: I. CoMo and NiMo catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene*. Fuel Processing Technology, 1999. **61**(1–2): p. 89-101.
 - [31] Yang, R.T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications* 2003: Wiley.
 - [32] Salem, A.B.S.H., *Naphtha desulfurization by adsorption*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994. **33**(2): p. 336-340.

-
- [33] Salem, A.B.S.H. and H.S. Hamid, *Removal of sulfur compounds from naphtha solutions using solid adsorbents*. Chemical Engineering & Technology, 1997. **20**(5): p. 342-347.
- [34] Yang, R.T., A.J. Hernández-Maldonado, and F.H. Yang, *Desulfurization of Transportation Fuels with Zeolites Under Ambient Conditions*. Science, 2003. **301**(5629): p. 79-81.
- [35] Hernández-Maldonado, A.J. and R.T. Yang, *Desulfurization of Diesel Fuels by Adsorption via π -Complexation with Vapor-Phase Exchanged Cu(I)-Y Zeolites*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(4): p. 992-993.
- [36] Yang, R.T., J. Padin, and S.U. Rege, *Selective adsorption of alkenes using supported metal compounds* 2002, The Regents of the University of Michigan: USA.
- [37] Smart, L. and E. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction* 1995: Stanley Thornes.
- [38] Bhandari, V.M., et al., *Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites*. Chemical Engineering Science, 2006. **61**(8): p. 2599-2608.
- [39] King, D.L. and L. Li, *Removal of sulfur components from low sulfur gasoline using copper exchanged zeolite Y at ambient temperature*. Catalysis Today, 2006. **116**(4): p. 526-529.
- [40] Zhang, Z.Y., et al., *Adsorptive removal of aromatic organosulfur compounds over the modified Na-Y zeolites*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **82**(1-2): p. 1-10.
- [41] R.L. I. and D.M. Varraveto, *Low-cost process for low-sulphur gasoline*. Hydrocarbon Process., 1999. **5**: p. 39.
- [42] Irvine, R.L., *Process for desulfurizing gasoline and hydrocarbon feedstocks*, USPTO, Editor 1998: USA.
- [43] Khare, G.P., D.R. Engelbert, and B.W. Cass, *Transport desulfurization process utilizing a sulfur sorbent that is both fluidizable and circulatable and a method of making such sulfur sorbent*, USPTO, Editor 1999: USA.
- [44] Khare, G.P., D.R. Engelbert, and B.W. Cass, *Transport desulfurization process utilizing a sulfur sorbent that is both fluidizable and circulatable and a method of making such sulfur sorbent*, USPTO, Editor 2000: USA.
- [45] Ma, X., L. Sun, and C. Song, *A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications*. Catalysis Today, 2002. **77**(1-2): p. 107-116.
- [46] D.W., S., et al., *Deep desulfurization of distillate fuels*, 1991: USA.
- [47] Dodwell, G.W., et al., *Reactivation of deactivated sorbents*, USPTO, Editor 2003: USA.
- [48] Meyers, R.A., *Handbook of petroleum refining processes* 1997: McGraw-Hill.
- [49] Bonde, S.E., et al., *Desulfurization by selective oxidation and extraction of sulfur-containing compounds to economically achieve ultra-low proposed diesel fuel*

- sulfur*, in *NPRA 2000 Annual Meeting* 2000, National Petrochemical & Refiners Association: San-Antonio, Texas.
- [50] Funakashi, I. and T. Aida, *Process for recovering organic sulfur compounds from fuel oil and equipment therefore* EP 711819 B1, 2002.
- [51] *Reviews on Heteroatom Chemistry* 2000: MYU.
- [52] Herbstman, S., et al., *Desulphurization with a catalytic oxidation step*, USPTO, Editor 1971: USA.
- [53] Zannikos, F., E. Lois, and S. Stournas, *Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction*. Fuel Processing Technology, 1995. **42**(1): p. 35-45.
- [54] Alexander, B.D., et al., *Sulfur removal process*, USPTO, Editor 2000: USA.
- [55] Chelucci, G., et al., *Enantiomerically pure pyridine and 2,2'-bipyridine thioethers: new N-S chiral ligands for asymmetric catalysis. Palladium-catalyzed allylic alkylation*. Tetrahedron: Asymmetry, 1999. **10**(18): p. 3537-3546.
- [56] Shiraishi, Y., et al., *A Novel Desulfurization Process for Fuel Oils Based on the Formation and Subsequent Precipitation of S-Alkylsulfonium Salts. 1. Light Oil Feedstocks*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. **40**(4): p. 1213-1224.
- [57] Shiraishi, Y., et al., *A Novel Desulfurization Process for Fuel Oils Based on the Formation and Subsequent Precipitation of S-Alkylsulfonium Salts. 2. Catalytic-Cracked Gasoline*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. **40**(4): p. 1225-1233.
- [58] Shiraishi, Y., et al., *A Novel Desulfurization Process for Fuel Oils Based on the Formation and Subsequent Precipitation of S-Alkylsulfonium Salts. 3. Denitrogenation Behavior of Light Oil Feedstocks*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. **40**(15): p. 3390-3397.
- [59] Shiraishi, Y., T. Hirai, and I. Komasaawa, *A Novel Desulfurization Process for Fuel Oils Based on the Formation and Subsequent Precipitation of S-Alkylsulfonium Salts. 4. Desulfurization and Simultaneous Denitrogenation of Vacuum Gas Oil*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. **40**(15): p. 3398-3405.
- [60] Firouzabadi, H., N. Iranpoor, and M. Jafarpour, *ZrCl₄ dispersed on dry silica gel provides a useful reagent for S-alkylation of thiols with alcohols under solvent-free conditions*. Tetrahedron Letters, 2006. **47**(1): p. 93-97.
- [61] Zaragoza, F., *(Cyanomethyl)trimethylphosphonium iodide as reagent for the intermolecular S-alkylation of thiols with alcohols*. Tetrahedron, 2001. **57**(25): p. 5451-5454.
- [62] Gislason, J.J., et al., *Desulphurization and novel composition for same*, USPTO, Editor 2005: USA.
- [63] Zhang, S. and Z. Conrad Zhang, *Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature*. Green Chemistry, 2002. **4**(4): p. 376-379.

-
- [64] Bosmann, A., et al., *Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids*. Chemical Communications, 2001(23): p. 2494-2495.
- [65] White, L.S., R.F. Wormsbecher, and M. Lesemann, *Membrane separation for sulfur reduction*, USPTO, Editor 2006, W.R. Grace & Co.: USA.
- [66] White, L.S., R.F. Wormsbecher, and M. Lesemann, *Membrane separation for sulfur reduction*, USPTO, Editor 2005, W.R. Grace & Co.: USA.
- [67] Minhas, B.S., M.R. Chuba, and S. R.J., *Membrane process for separating sulfur compounds from FCC light naphtha*, USPTO, Editor 2005, ExxonMobil Research and Engineering Company: USA.
- [68] von Schenck, A., Jansson, M., och Ljungquist, P.; *Rening av metanol för användning som fordonsbränsle*, Värmeforsk-rapport 1076, december 2008
- [69] Energiläget 2013, Statens Energimyndighet
<http://www.energimyndigheten.se/Press/Pressmeddelanden/En-samlad-bild-over-energilaget-i-Sverige/>
- [70] Ahlvik, P., Berglin, N., Ekbom, T. och Lindblom, M., 2003, *Technical and Commercial Feasibility Study of Black Liquor Gasification with Methanol/DME Production as Motor Fuels for Automotive Uses*, Altener II Report, Contract No. XVII/4.1030/Z/01-087/2001
- [71] Ahlvik, P., Boding, H., Brandberg, Å. och Ekbom, T., 2003, *BioMeeT II – Stakeholders for Biomass based Methanol/DME/Power/Heat Energy Combine*, Swedish Energy Agency and European Commission, Altener II Report, Contract No. 4.1030/C/00-014
- [72] Berglin, N., Ekbom, T. och Lögdberg, S., 2006, *Black Liquor Gasification with Motor Fuel Production – BLGMF II*, Swedish Energy Agency, FALT Program Report, Contract No. P21384-1
- [73] Brandberg, Å., Ekbom, T., et al, 1997, *Feasibility Phase Project for Biomass-Derived Alcohols for Automotive and Industrial Uses – BAL-Fuels*, Altener Report, Contract No. XVII/4.1031/Z/95-124
- [74] Brandberg, Å., Ekbom, T., Hjerpe, C-J., Hjortsberg, H.Landälv, I. och Sävbark, B., 2000, *BioMeeT – Planning of Biomass based Methanol energy combine - Trollhättan region*, Swedish Energy Agency and European Commission, Altener II Report, Contract No. 4.1030/Z/98-368
- [75] Ekbom, T., Hagström, M., Hjerpe, C., Hermann, F., *Förstudie för biobaserat flygbränsle för Stockholm-Arlanda Flygplats*, 1125, Värmeforsk, Stockholm, November 2009.
- [76] Alvfors & Fernlund, *Utvinning av metanol från sulfatmassatillverkning*, Kemisk apparatteknik, KTH, 1978.
- [77] Sören Erikson, Preem, *personlig kommunikation*, nov 2013.
- [78] Lars Lind, Perstorp, *personlig kommunikation*, jan 2014.
- [79] Kemivärlden Biotech med Kemisk Tidskrift nr 11, nov 2011.
- [80] Sara Svensson, Minimizing the sulphur content in Kraft lignin, Degree Project, ECTS 30.0, STFI-Packforsk, Stockholm, 2008.

-
- [81] A.H. Lundberg Systems Ltd hemsida
<http://www.ahlundberg.com/featured/methanol-purification/>
- [82] Canadian Biomass Magazine
<http://www.canadianbiomassmagazine.ca/content/view/2860/132/>
- [83] Mistra Innovation – Green Gasoline Project
<http://www.mistrainnovation.se/projekt/greengasoline.4.1a9db3f813af4d6dc46de.html>
- [84] Ny Teknik nyhetsartikel
http://www.nyteknik.se/nyheter/fordon_motor/fartyg/article3667269.ece
- [85] Suokas E. m fl; Kemi Oy, Finskt patent 52710, *Förfarande för rening av ur kondensat från sulfatcellu-losaprocessen avskiljd metanol*, 1977
- [86] Vinnova, Analys VA 2009:09, värde- och volymförhållanden för bioraffinaderiets produkter.
- [87] Skatteverkets hemsida
<http://www.skatteverket.se/download/18.8dcbbe4142d38302d713e5/1386854119441/Skattesatser+2014+beslutad.pdf>
- [88] Barchart hemsida
[http://www.barchart.com/commodityfutures/Ethanol_\(Platts\)_T2_FOB_Rotterdam_Including_Duty_Swap_Futures/JZ1Z13](http://www.barchart.com/commodityfutures/Ethanol_(Platts)_T2_FOB_Rotterdam_Including_Duty_Swap_Futures/JZ1Z13)
- [89] <http://www.biorefinery.nl/fileadmin/biorefinery/docs/CountryReportsIEABioenergyTask42Final170809.pdf>

Bilagor

A Specifikation av svavelströmmar

För att beräkna tre olika strömmars separation av svavelämnen behöver processen definieras med typfall. Dessa är baserade på inkommet underlag från SCA Munksund och approximerats till en representativ specifikation. Nedan material från SCA har utgjort underlag för bestämningen av svavelhalter i strömmarna.

Analys har gjorts för metanol och för terpentin. Det finns inga analyser på föreningar eller komponenter i dessa strömmar varför enbart elementaranalyser finns att tillgå, förutom för svavelämnena. Se nedan Tabell 11 för möjliga spårämnen men som inte haltbestämts. I nedan Tabell 10 finns ytterligare mätningar som jämförelse men de är inte inkluderade i resultaten.

Provresultat av halter av metanol och terpentin:

Prov id.	i.d. i LabFlex	Torrhalt (%)	Halt metanol per torr massa (g/kg)	Halt terpentin per torr massa (mg/kg)
HK4:14 14/4 9:29	2010-0319-01	5,03	1,35	36,0
HK4:15 15/4 14:55	2010-0319-02	4,68	3,43	90,8
Raff2:14 14/4 11:29	2010-0319-03	15,7	1,78	37,4
Raff2:15 15/4 17:02	2010-0319-04	15,0	1,78	63,3

Som ytterligare material finns det uppmätningar av flöden samt totala halter av svavelämnen metylkarptaner (MM), dimetylsulfid (DMS) och dimetyldisulfid (DMDS). Se material nedan, speciellt Tabell 7 med individuella halter.

Sammanfattning

För att ge underlag för en svavelbalans över mesaugnen mättes svavelväte (H_2S), metylmerkaptan (MM), dimetylsulfid (DMS) och dimetyldisulfid (DMDS):

- * i rökgaserna från mesaugnen (efter skrubber) (H_2S , MM, DMS och DMDS) (påprover)
- * i utgående flöde från metanoltank "metanol" (MM, DMS och DMDS)
- * i utgående flöde från dekantör "terpentin" (MM, DMS och DMDS)
- * i ingående gaser till mesaugn, NCG (icke kondenserbara gaser från starkgasskrubber) (H_2S , MM, DMS och DMDS) (påprover)

SO_2 halten antogs vara densamma som vid en tidigare mätning.

För att ge ytterligare information bestämdes även värmevärdet och fukthalten på metanolen, terpentinet och NCG gaserna. För metanol och terpentin mättes även elementar sammansättningen (inklusive S) för att kunna bestämma det effektiva värmevärdet.

Resultat från efter mesaugnsskrubber

Provtagning	8:40-9:40	9:40-10:40	10:40-11:40	11:40-12:40	12:40-14:10
Summa kg S/h	0,65	2,03	2,06	0,63	2,07

Provtagning efter starkgasskrubber (NCG till mesaugnen).

Provtagning gasprov	9:59- 10:01	10:58- 11:00	11:33- 11:35	12:20- 12:22	12:47- 12:49	13:21- 13:23	13:54- 13:56	16:05- 16:06
Summa kg S/h	7,85	8,19	7,79	8,85	7,32	8,56	6,38	8,29

Kondensatmängder vid provtagning efter starkgas skrubber (NCG) och svavelflöde

	10:05- 10:25	11:03- 11:23	12:04- 12:14	13:00- 13:14	16:17- 16:40
gram vatten/nliter	2,3	2,0	2,7	2,8	1,0
Andel terpentin i utkondenserat "vatten" (vikt %)	1,4	1,5			1,9
Summa kg S/h	0,58	0,34		0,53	0,09

Terpentin- och metanolflöde samt beräknade svavelflöden.

	Terpentin flöde kg/h	Metanolflöde l/h
Medelvärde kl 9 - 16	0,675	248,35
Svavelflöde enligt specieanalyser kg S/h	0,007	2,02
Svavelflöde enligt elementaranalys kg S/h	0,015	5,13

Resultaten visar att en väsentlig del av svavlet är bundet i andra föreningar än de som analyserades. Detta gäller främst metanolen.

Resultaten från dessa mätningar, jämfört med en tidigare mätning från 2003 (Pettersson 2004) visar väsentligt lägre svavelinnehåll i metanolen. Detta gäller främst metanolfasen (den nedre fasen). Däremot är uppmätta halter i NCGgasen väsentligt högre av alla svavelinnehållande specier. Terpenhalterna är däremot av samma storleksordning även om de genomgående är något högre vid denna mätning än den tidigare för NCGgasen.

I Tabell 7 visas analyserna av terpentin och metanolen, vilken separerade i två faser, övre (terpenfas) och nedre (metanolfas). Tabell 8 visar uppmätt viktsfördelning och uppskattad volymfördelning samt beräknad volymfördelning utgående från i Tabell 10 uppmätt densitet för de olika faserna.

Tabell 7. Provtagning av Metanol och Terpentin prov

	9:50	10:50	11:55	12:40	13:50	16:15	Medel
Terpentin							
MM (g/kg)	11,1	10,8	5,43	3,00	4,39	4,29	6,50
DMS (g/kg)	20,0	20,6	8,39	6,52	6,28	6,17	11,33
Metanol							
terpenfas							
MM (g/lit)	12,0	12,0	12,5	0,03	12,5		9,81
DMS (g/lit)	28,0	24,9	24,6	0,49	24,6		20,52
metanolfas							
MM (g/lit)	1,58	2,85	6,18	0,88	2,4		2,78
DMS (g/lit)	3,52	4,88	0,19	3,53	4,6		4,13

Tabell 9 visar från SCA erhållna terpentin- och metanolflöden samt beräknade svavelflöden. Svavelflödet enligt specieanalyser är beräknat utgående från uppmätta medelhalter enligt Tabell 7, fördelning mellan terpenfas och metanolfas för metanolen enligt Tabell 8 och medelvärde för flödena enligt Tabell 9. Svavelflöde enligt elementaranalys beräknat genom multiplikation av uppmätt svavelhalt enligt Tabell 10, flöde enligt Tabell 9 och fördelning mellan terpenfas och metanolfas för metanolen enligt Tabell 8.

Tabell 9. Terpentin- och metanolflöde samt beräknade svavelflöden.

	Terpentin flöde kg/h	Metanolflöde l/h
9	0	238,6
10	0	250,0
11	0	250,0
12	3,5	250,0
13	0,8	250,0
14	1,1	250,0
15	0	249,1
16	0	249,1
Medelvärde	0,675	248,35
Svavelflöde enligt specieanalyser kg S/h	0,007	2,02
Svavelflöde enligt elementaranalys kg S/h	0,015	5,13

Tabell 10. Elementaranalys, vattenhalt, densitet och beräknat effektivt värmevärde för terpentin och metanolproven.

		Terpentin	Metanol övre	Metanol nedre
Askhalt	Vikt %	-	< 0,01	-
Vattenhalt	Vikt %	0,5	0,4	29
Kol, C	Vikt %	76,1	78,2	21,4
Väte, H	Vikt %	10,7	10,8	10,7
Kväve, N	Vikt %	0,2	0,11	1,8
Svavel, S	Vikt %	2,2	3,99	1,5
Syre, O (differens)	Vikt %	10,3	6,5	35,6
Kalorimetriskt värmevärde	MJ/kg prov	43,00	43,32	13,01
Effektivt värmevärde (beräknat som olja)	MJ/kg prov	39,41	39,18	6,63
Densitet 20 °C	kg/m ³	886	873	896

NTP- normalt tryck (1 bar) och normal temperatur (0 °C)

Resultaten visar att en väsentlig del av svavlet är bundet i andra föreningar än de som analyserades. Det gäller främst metanolen. Resultaten från dessa mätningar, jämfört med en tidigare mätning från 2003 (Pettersson 2004) visar väsentligt lägre svavelinnehåll i metanolen. Det gäller främst metanolfasen (den nedre fasen). Däremot är uppmätta halter i NCG-gasen väsentligt högre av alla svavelinnehållande specier. Däremot är terpenhalterna av samma storleksordning även om de genomgående är högre vid denna mätning än vid den tidigare mätningen.

Den uppmätta fukthalten i NCG-gaserna är orimligt hög, vilket visar att den använda provuttagspunkten inte är lämplig för att ta ut gasprover.

Analyser av filtratvatten har gjorts för SCA Munksund med följande värden där komponenter som har flera värden har beräknats för medelvärden. Askkomponenter nedan som uppmäts anses också ingå i metanol och terpentin men i mycket små mängder.

Tabell 11. Analyser av filtratvatten från condensat.

Prov	Medel	Spann	
Sammansättning (mg/liter)			
Terpentin	3,22	2,21	5,26
Askanalys µg/liter			
As (arsenik)	0,50	0,4	0,6
B (boron)	450	370	510
Cd (kadmium)	0,87	0,5	1,1
Cr (krom)	<3,0	<3,0	<3,0
Hg (kviksilver)	<0,13	<0,13	<0,13
Ni (nickel)	<10,0	10,0	11,0
Pb (bly)	9,10	8,3	9,8

Tyvär har inte några filtratvattenprover analyserats för dessa spårämnen: Al (aluminium), Ba (barium), Ca (kalcium), Co (kobolt), Cu (koppar), Fe (järn), K (kalium), Mg (magnesium), Mn (mangan), Mo (molybden), Na (natrium), P (fosfor), Sb (antimon), Si (kisel), Ti (titan), Tl (tallium), V (vanadin) och Zn (zink).

B Ändrade bestämmelser och beskattning för biodrivmedel

B.1 Ändrade bestämmelser om skattebefrielse för biodrivmedel

Riksdagen har beslutat om ändringar i lagen (1994:1776) om skatt på energi (LSE). Ändringarna träder i kraft den 1 februari 2013⁷. De nya bestämmelserna i LSE innebär att omfattningen av skattebefrielsen för motorbränslen som framställs av biomassa (biodrivmedel) regleras direkt genom avdragsbestämmelser i 7 kap. LSE. Den hittillsvarande möjligheten för regeringen att ge skattelättnader för dessa bränslen genom dispensbeslut för biodrivmedel slopas genom denna ändring.

De nya bestämmelserna innebär att skattebefrielsens storlek avseende energiskatt varierar. Bestämmelserna innebär också att den skattebefriade andelen etanol i bensin sänks till 5 volymprocent. Nedan följer en sammanställning av vad som gäller för de vanligaste biodrivmedlen.

Gemensamt för samtliga biodrivmedel

Liksom tidigare medges endast avdrag för energi- och koldioxidskatten om biodrivmedlet omfattas av ett hållbarhetsbesked enligt 3 kap. 1 b § lagen (2010:598) om hållbarhetskriterier för biodrivmedel och flytande bibränslen.

Avdragsrätten omfattar endast skatten på de andelar av bränslet som har framställts av biomassa. Avdrag medges till exempel inte för skatten på de delar av RME-bränsle som är framställda av metanol som är av fossilt ursprung eller för skatten på tändförbättrare och andra bränsletillsatser av fossilt ursprung som ingår i olika typer av biodrivmedel.

Etanol och ETBE som låginblandas i bensin

För etanol och etyltertiärbutyleter (ETBE) som framställts av biomassa och som låginblandas i bensin får den skattskyldige göra avdrag för energiskatt med 89 procent och för koldioxidskatt med 100 procent på den andel av bränslet som framställts av biomassa. Avdrag får dock under respektive redovisningsperiod endast göras för belopp motsvarande skatten på biodrivmedlets andel av motorbränslet till den del som uppgår till högst 5 volymprocent av den totala mängd bensin för vilken den skattskyldige ska redovisa skatt under redovisningsperioden.

Om biodrivmedlet som låginblandas i bensin utgörs av etanol medges avdrag endast om den skattskyldige har framställt eller anskaffat denna etanol eller motsvarande mängd etanol, vilken vid import eller framställning inom EU har hänförts till KN-nr 2207 10 00 (odenaturerad etanol).

RME/FAME som låginblandas i dieselolja

För rapsmetylester (RME) och andra fettsyrametylestrar (FAME) som framställts av biomassa och som låginblandas i diesel får den skattskyldige göra avdrag för energiskatt

7

<https://www.skatteverket.se/foretagorganisationer/skatter/punktskatter/energiskatter/skattebefrielseforbiodrivmedel.4.2b543913a42158acf800021393.html>

med 84 procent och för koldioxidskatt med 100 procent på den andel av bränslet som framställts av biomassa. Avdrag får dock under respektive redovisningsperiod endast göras för belopp motsvarande skatten på biodrivmedlets andel av motorbränslet till den del som uppgår till högst 5 volymprocent av den totala mängd dieselolja för vilken den skattskyldige ska redovisa skatt under redovisningsperioden.

HVO

För hydrerade vegetabiliska och animaliska oljor och fetter (HVO) och andra biodrivmedel som har samma KN-nummer som diesel eller bensen får den skattskyldige göra avdrag för energiskatt med 100 procent och för koldioxidskatt med 100 procent på den andel av bränslet som framställts av biomassa. Den skattskyldige får endast göra avdrag för belopp som motsvarar skatten på den andel av motorbränslet som detta biodrivmedel utgör och till den del som uppgår till högst 15 volymprocent av den totala mängd motorbränsle som detta bränsle ingår i och för vilket den skattskyldige ska redovisa skatt under redovisningsperioden. Detta avdrag får göras utöver avdraget för RME/FAME ovan.

Höginblandade biodrivmedel och motorbränsle utan fossilt innehåll

För biodrivmedel som höginblandas i motorbränsle, till exempel E85 eller motorbränsle som inte har något fossilt innehåll, får en skattskyldig göra avdrag för energiskatt med 100 procent och för koldioxidskatt med 100 procent upp till belopp som motsvarar skatten på den andel av motorbränslet som framställts av biomassa.

Biogas

För biogas som förbrukas för motordrift får en skattskyldig liksom tidigare göra avdrag för energiskatt med 100 procent och för koldioxidskatt med 100 procent.

Rapporteringskyldighet

Ändringarna av LSE innebär även att en ny bestämmelse införs om rapporteringskyldighet för den som gör avdrag för energi- och koldioxidskatt på flytande biobränslen, biogas eller biodrivmedel. Den som har gjort aktuella avdrag är skyldig att lämna uppgifter till regeringen eller den myndighet som regeringen bestämmer. Regeringen eller den myndighet som regeringen bestämmer kommer att meddela närmare föreskrifter om vilka uppgifter som ska lämnas.

B.2 Nyheter i skattelagstiftningen 2014

Riksdagen har beslutat om ändringar i lagen (1994:1776) om skatt på energi (LSE). Följande information är en sammanfattning av ändringarna⁸.

Energiskatt ska tas ut för hållbara biodrivmedel som ingår i bensen eller dieselbränsle med belopp som motsvarar energiskattesatsen på jämförbart fossilt drivmedel omräknat efter energiinnehåll. Energiskatteavdragets storlek ska beräknas utifrån det redovisade biodrivmedlets faktiska energiinnehåll i förhållande till energiinnehållet i bensen eller

8

<http://www.skatteverket.se/foretagorganisationer/skatter/punktskatter/energiskatter/andradbeskattningforbiodrivmedelsominingaribensinellerdiesel.4.8dcbbe4142d38302d7138e.html>

diesel (detta gäller dock inte DME som skattas med samma energiinnehåll som diesel trots att energidensiteten är ca 50 % högre för diesel än för DME).

Om exempelvis diesel innehåller HVO med ett energiinnehåll om 0,0340 GJ/liter och FAME/RME med ett energiinnehåll om 0,0330 GJ/liter får avdrag göras för energiskatt med cirka 5,3 % på den andel av dieselbränslet som framställts av biomassa och som utgörs av HVO och med cirka 8,1 % på den andel av dieselbränslet som framställts av biomassa och som utgörs av FAME/RME.

Energiinnehållet för etanol kan exempelvis uppgå till 0,02124 GJ/liter. Om bensinen innehåller sådan etanol får avdrag göras för energiskatt med cirka 34,8 % på den andel av bensinen som framställts av biomassa och som utgörs av etanol.

Avdrag för koldioxidskatt får även fortsättningsvis göras med 100 % på den andel av motorbränslet som har framställts av biomassa.

Avdragsrätten omfattar liksom tidigare endast skatten på de andelar av motorbränslet som har framställts av biomassa. För att avdrag ska medges krävs även fortsättningsvis att biodrivmedlet omfattas av ett hållbarhetsbesked. Den nuvarande begränsningen av avdragsrätten till 15 volymprocent HVO och 5 volymprocent av andra biodrivmedel tas bort. Även det s.k. tullvillkoret avseende etanol i bensin tas bort.

För hållbara biodrivmedel som inte ingår i bensin eller dieselbränsle t.ex. E85, ED 95 eller B100 (100 % FAME) medges även fortsättningsvis avdrag med 100 % av energiskatten och 100 % av koldioxidskatten på den andel av motorbränslet som utgörs av beståndsdel som framställts av biomassa. Observera att dessa ändringar träder i kraft den dag som regeringen bestämmer.

Skattebelopp för dimetyleter, DME

Datum: 2013-12-19. Skatteverket anser att dieselbrännolja är det bränsle enligt 2 kap. 1 § lagen (1994:1776) om skatt på energi (LSE) som flytande DME som förbrukas som motorbränsle i en dieselmotor ska anses likvärdig med, i den mening som avses i 2 kap. 4 § LSE. Skatteverket anser att för flytande DME som är avsedd att förbrukas, säljs eller förbrukas som motor-bränsle i en dieselmotor för drift av motordrivet fordon ska skatt betalas med de skatte-belopp som gäller för bränsle enligt 2 kap. 1 § första stycket 3 b LSE tillhörigt miljöklass 1. Det saknar betydelse att diesel-motorn måste modifieras i viss utsträckning för att DME ska kunna användas som bränsle. Någon hänsyn till att energiinnehållet i DME avviker från energiinnehållet i dieselbrännolja ska inte tas⁹.

9

<http://www.skatteverket.se/rattsinformation/reglerochstallningstaganden/stallningstaganden/2013/stallningstaganden2013/13174944713111.5.8dcbbe4142d38302d76001.html>

C Marknadsvärde av metanol

C.1 Marknad

Marknadssegmentet för metanol utgörs av olje-, kemi- och läkemedelsindustrin. Metanol kan med EU:s bensinspecifikation (EN228) inblandas med 3 % metanol, och med EU:s Bränslekvalitetsdirektiv för att en införa en fördubblad etanolhalt om 10 % dubb- las även detta. Samtidigt är metanol är en råvara till biodiesel. Perstorp är Sveriges största konsument av metanol och en av landets största biodieselproducenter. De kon- sumerar 750 000 ton kolväten per år, varav metanol står för 250 000 ton. I ett led att göra biodieselprodukten fullt ut hållbart tillverkad inhandlar Perstorp idag metanol från Island producerad med geotermisk energi.

Metanol är också en råvara till att tillverka DME och syntetisk bensin via den så kallade MTG-processen (metanol till bensin) vilken utvecklats av Exxon, Haldor Topsoe och Statoil samt även Lurgi men via längre kemisteg. Metanol är ett mycket rent bränsle till också dieselmotorer och gasturbiner samt en ypperlig vätebärare för bränsleceller. Världsmarknaden uppgår till över 50 miljoner ton/år och är starkt växande. Kunder är typiskt kemiföretag och metanolspecialister.

C.2 Skattesatser

Skatterna är dock viktiga för att bedöma ett marknadsvärde för produkten. Följande visar en historisk utveckling.

2011

- Ingen energiskatt och ingen koldioxidskatt på biodrivmedel.

2012

- Låginblandade biodrivmedel:
 - o upp till 6,5 % (volym) i bensin: ingen koldioxidskatt eller energiskatt
 - o upp till 5 % (volym) i diesel: ingen koldioxidskatt eller energiskatt
- E85 och andra höginblandade biodrivmedel: ingen koldioxidskatt och ingen energiskatt.

2013

- Låginblandade biodrivmedel:
 - o upp till 5 % (volym) i bensin: ingen koldioxidskatt men 11 % energiskatt
 - o upp till 5 % (volym) i diesel: ingen koldioxidskatt men 16 % energiskatt
 - o över 5 % (volym): full energiskatt och full koldioxidskatt
- Upp till 15 % HVO i diesel: ingen koldioxidskatt och ingen energiskatt
- E85 och andra höginblandade biodrivmedel: ingen koldioxidskatt och ingen energiskatt

2014

- Ingen koldioxidskatt på något biodrivmedel
- Upp till 5 % (volym) i bensin: 11 % energiskatt
- Upp till 5 % (volym) i diesel: 16 % energiskatt
- Full energiskatt på alla biodrivmedel över 5 % volym
- Upp till 15 % HVO i diesel: ingen energiskatt
- E85 och andra höginblandade biodrivmedel: ingen energiskatt.

En nyhet för 2014 i skattelagstiftningen är att energiskatt numera ska tas ut för hållbara biodrivmedel som ingår i bensin eller dieselbränsle med belopp som motsvarar energiskattesatsen på jämförbart fossilt drivmedel omräknat efter energiinnehåll. Energiskatteavdragets storlek ska beräknas utifrån det redovisade biodrivmedlets faktiska energiinnehåll i förhållande till energiinnehållet i bensin eller diesel. Se mer i Bilaga B.

Vid tidpunkten för denna rapport har den svenska skattelagstiftningen undergått revidering. Värderingen baseras på gällande lagstiftning. Från 1 maj 2014 kommer det att finnas ett införande av ett kvotpliktssystem¹⁰ med ett minimum om 4,8 volym % biodrivmedel totalt för all bensin som säljs och 9,5 volym % totalt (FAME och HVO) för all diesel som säljs. Efter ett år höjs kvoten för bensin till 7,0 volym %. Kvotsystemet omfattar inte höginblandade eller rena biodrivmedel.

I praktiken innebär det att den E5 bensinprodukt med 5 % etanol som idag finns kommer att ändras framöver till en E10 med en ny bensinspecifikationsstandard, med en högsta syrehalt om 2,7 viktsprocent. Bensin får enligt drivmedelslagen alltså innehålla maximalt 10 volymprocent etanol. Den svenska konsumtionen av bensin uppgår till ca 4,06 miljoner kubikmeter per år och potentialen för metanol är därmed 240 000 m³ på volymbas. Till det finns produktionen av FAME där ca 10 % av produkten utgörs av metanol.

Enligt uppgifter från Finansdepartementet kommer systemet att gälla fram till 31 dec 2015. Målet är att systemet kommer att bli ett långvarigt stödsystem för dessa alternativ. Finland har dock infört ett kvotsystem där en mycket längre tidshorisont ges och det svenska elcertifikatsystemet påbörjades med fastställda fram till år 2035 vilket gav en mer transparent och tydlig marknad.

Finansministeriet har meddelat att skattebefrielsen under 2013 kommer att finnas kvar under 2014 efter att kvotsystemet är i kraft. Däremot har regeringen förklarat att undantaget från energiskatten kommer att sänkas, eftersom andelen kvoterna höjs. Det är därmed troligt att marknadspriset kommer att påverkas huvudsakligen av två faktorer med en del som är delvis skattebefriad och en del som baseras på kvotsystemet. Det har också funnits ett förslag från EU (vilket röstades ner av EU-parlamentet) att införa från år 2020 en begränsning på max 6 % inblandning för jordbruksbaserade biodrivmedel. Förslaget ligger nu hos Europeiska rådet, det är möjligt att det återkommer i annan form.

¹⁰ <http://www.regeringen.se/sb/d/17295/a/212058>

Regeringen tillsatte en utredning¹¹ för att nå dels ett mål om 10 % biodrivmedel till 2020 och dels ett större mål om en fossiloberoende fordonsflotta till år 2030. Utredningen presenterades 17 dec 2013¹² och går under namnet FFF – Fossiloberoende Fordonsflotta. Utredningen har presenterat ett antal förslag där bl.a. ingår en prisprenie för skogsbaserade biodrivmedel men inga lagförslag väntas kunna tas under 2014 troligen.

C.3 Marknadspris

För att göra en bedömning av ett marknadspris på metanol har två beräkningar gjorts med respektive fossil metanol (Alt. 1) och bensin (Alt.2), som referenser. Aktuell skattesats för bensin, miljöklass 1: energiskatt 3,13 kr/liter och koldioxidskatt 2,50 kr/liter¹³. Metanolpriset är beräknat med en eurokurs om 9,00 kr och en dollarkurs om 7,00 kr (jmf. med eurokurs 8,79 SEK och dollarkurs 6,49 SEK den 22 jan 2014).

Alternativ 1. Beräkning av metanolpris med utgångspunkt fossil metanol plus aktuella skatter i nominella värden.

Marknadspris utifrån fossil metanol + skatter		jan 2014	2013	2012
Spotpris på fossil metanol ¹⁴	EUR/ton	450	390	335
	SEK/ton	4050	3510	3015
Koldioxidskatt 2013	SEK/liter	2,50	2,50	2,51
Energiskatt 2013 ¹⁵	SEK/liter	89 % av 3,13 = 2,79	3,13	3,14
Summa skatter	SEK/liter	5,29	5,63	5,65
Skatter som metanolpris på energiekvivalent bas	SEK/ton	3328	3542	3545
Metanolpris inkluderande skatter	SEK/ton	7378	7052	6560

Alternativ 2. Beräkning av metanolpris med utgångspunkt fossil bensin plus aktuella skatter i nominella värden.

Marknadspris utifrån fossil bensin + skatter		13 Jan 2014
Brent råolja, spotpris ¹⁶	EUR/ton	108
Bensin, spotpris USG Gulfkusten	USD/gallon	2,55
	SEK/liter	4,72
Transportkostnadsjustering för europeisk marknad	%	95
Bensinpris fritt europeiskt raffinaderi	SEK/liter	4,96
Koldioxidskatt	SEK/liter	2,50
Energiskatt	SEK/liter	2,79
Bensinpris inkl. skatter vid raffinaderi	SEK/liter	10,25
Metanolpris på energiekvivalent bas inkl skatter	SEK/ton	6428

¹¹ <http://www.regeringen.se/sb/d/16324/a/196401>

¹² <http://www.sou.gov.se/content/1/c6/21/33/59/5514a299.pdf>

¹³ <http://www.skatteverket.se/download/18.8dcbbe4142d38302d713e5/1386854119441/Skattesatser+2014+beslutad.pdf>

¹⁴ Methanex European Methanol Prices, <http://methanex.com/products/methanolprice.html>

¹⁵ Inblandning upp till 5 % av biodrivmedel i bensin påförs 11 % energiskatt vilket innebär att en fossil metanol påföres en energiskatt om 89 % för att kompensera likvärdigt.

¹⁶ <http://www.eia.gov/dnav/pet/hist/LeafHandler.ashx?n=p&t=s&r=wtc&f=a>

Ett ytterligare värde är att skogsbaserad metanol skulle kunna tillräknas dubbelräkning om inblandningsandel enligt EUs regler om mål för andel förnybar energi. Etanol som är producerad med en tillverkning där koldioxidreduktionen är sämre än EU:s krav, idag och den framöver skärpta, kommer inte att kunna sälja denna produkt som biodrivmedel, det gör att skogsmetanol kommer prissättas högre om inte etanolmarknaden ökar markant med en produkt som har motsvarar minst EUs krav på koldioxidreduktion.

Det främsta konkurrerande alternativet är troligen etanol (T2, vilken är EU-skattad) som prissätts i Rotterdam där ett aktuellt spotpris är ca 470 EUR per kubikmeter enligt Barchart¹⁷. Detta motsvarar ett metanolpris med samma eurokurs som ovan om ca 3880 kr/ton. Med motsvarande skatter tillkommer 3328 kr vilket ger totalt 7208 kr/ton, exkl. transportkostnader.

Sammantaget har metanolen ett marknadspris fritt fabrik som ersättning för motsvarande bensinpris med skatter till ca 6428 kr per ton eller som fossil metanol med skatter till 7378 kr eller som etanol till 7208 kr per ton. Det kan därmed antas att marknadspriset med god säkerhet är ung. 7200 kr per ton om inte kvoterna är fyllda hos oljebolagen. Det är inte troligt att priset skulle sättas som ett bensinpris när det fossila alternativet har ett lägre marknadspris än det förnybara konkurrerande alternativet. Det får mer räknas som ett golvpris, att priset kan inte understiga motsvarande bensinpris.

C.4 Hållbarhetsanalys av metanol

Svavelrenad metanol skulle kunna användas som fordonsbränsle i bensin där en reduktion av CO₂-utsläppen jämfört med fossil bensin uppgår till 94 % enligt Annex V i EUs Direktiv 2009/28/EC för restved till metanol. Det ger att motorbensin med ett energiinnehåll om ca 9,1 MWh/m³ och ett utsläpp om 2,36 ton CO₂ per m³ (från SPBIs hemsida) kan ersättas av metanol, med även en energiersättning med denna förnybara energi-produkt. Dessutom har skogsbaserad metanol goda resultat beaktande hållbarhet.

EUs nya Hållbarhetskriterier innebär att biodrivmedel och flytande biobränslen måste ha en minskning av växthusgasutsläpp med minst 35 % jämfört med fossila motsvarigheter. Från och med 2017 måste minskningen vara 50 %. Det kommer inte bli tillåtet att odla biomassa till biodrivmedel och flytande biobränslen på mark som är naturskog, gräsmark med hög biologisk mångfald eller som omfattas av naturskydd. Det blir inte heller tillåtet att använda biomassa som odlats på mark som ställts om från beskogad mark, våtmark eller torvmark till någon annan markkategori, exempelvis odlad mark, sedan januari 2008.

¹⁷ [http://www.barchart.com/commodityfutures/Ethanol_\(Platts\)_T2_FOB_Rotterdam_Including_Duty_Swap_Futures/JZ1Z13](http://www.barchart.com/commodityfutures/Ethanol_(Platts)_T2_FOB_Rotterdam_Including_Duty_Swap_Futures/JZ1Z13)

D Metanol – specifikationer och standarder

D.1 Specifikationer

Det finns en rad specifikationer framtagna för metanol världen runt till olika tillämpningar med allt från laboratorieanvändning till drivmedel och som råvara i den kemiska processindustrin. Dessa specifikationer skiljer sig inte åt i någon större omfattning men vissa parametrar varierar beroende på vad metanolen ska användas till.

I vissa fall ”upphöjs” en specifikation till standard vilket egentligen bara innebär att flera företag, organisationer och/eller länder har enats om att man gemensamt ska lyfta fram och använda en viss specifikation. Detta ger användarna en möjlighet att kräva en viss minsta kvalitet på, i detta fall, metanol. Det ger också tillverkare av utrustning och fordon en möjlighet att designa sina produkter utgående från att en viss kvalitet används i den.

Metanol finns tillgängligt i handeln i olika renhetsgrader (kvaliteter) för finkemikalier:

1. *Syntetiserad* kvalitet (motsvarar normalt sett handlad metanol)
2. Certifierad analytisk kvalitet
3. Extremt rena kvaliteter för halvledartillverkning.

Förutom laboratriekvaliteter (*Chemical grade*), klassificeras kommersiell metanol i allmänhet enligt ASTM:s renhetsgrader A och AA (även *Grade C* som är träsprit för denaturering). Metanol som lösningsmedel är oftast *Grade A*. Metanol för kemisk användning motsvarar normalt *Grade AA*. Förutom vatten, omfattar typiska föroreningar aceton (som är mycket svår att separera genom destillation) och etanol.

Specifikationer av metanol.

Komponent	U.S. Grade AA	ASTM D-1152/97
Metanol	>99,85 vikt-%	>99,85 vikt-%
Vatten	<0,10 vikt-%	<0,10 vikt-%
Etanol	<10 mg/kg	<10 mg/kg
Aceton	<20 mg/kg	<30 mg/kg
Total aceton- och aldehydhalt	<30 mg/kg	<30 mg/kg
Syra (ättiksyra)	<30 mg/kg	<30 mg/kg
Densitet	0,7928 g/cm ³ vid 20°C	0,7920-0,7930 g/cm ³ vid 20/20°C 0,7883-0,7893 g/cm ³ vid 25/25°C
Torrsubstans	<10 mg/liter	<50 mg/liter

Källa: Methanol Production and Use av Wu-Hsun Cheng och Harold H. Kung, ISBN: 0-8247-9223-8, 1994 och Methanol Institute.

När metanol levereras av fartyg eller tankfartyg vilka används för transport av andra ämnen, är det närmast ofrånkomligt att den föregående lasten kommer att ge föroreningar.

D.2 Standarder

Idag finns ingen standard för fordonsetanol i Sverige eller Europa.

I USA har man länge använt sig av ASTM:s standard D 1152. Sedan en tid tillbaka har dock ASTM tagit fram en standard för användning av metanol för inblandning i bensin (70 upp till 85 %), ASTM D 5797-13. Här avses användning i gnisttända motorer, även kallade Otto- eller bensinmotorer och i landbundna fordon. I denna standard har man också delat upp bränslet i tre ångtrycksklasser beroende geografisk användningsområde och årstidsvariationer.

Andra länder och organisationer som tagit fram standarder för metanol är bl.a.:

- Japan (JIS K 1501.2005),
- Kanada (CGSB 3-GP-531M) och
- SAE (SAE CRP-002).

Det finns även en äldre standard framtagen av BSI Group (BS 506-1:1987). När det gäller Sverige och EU finns ingen standard för drivmedelsmetanol. En jämförelse kan dock göras med de svenska och europeiska standarder som finns för fordonsetanol och bensin.

I den europeiska bensinstandarden SS-EN228:2013, tabell 1, slås bland annat fast att inblandning av etanol och metanol får uppgå till högst 10 respektive 3 volymprocent. Sammantaget får inte heller syrehalten uppgå till mer än totalt 3,7 viktprocent. Inte heller får svavelhalten överskrida 10 mg/kg (ppm).

När man blandar in alkoholer i bensin kan man även använda sig av flera andra högre alkoholer, etrar och andra typer av oxygenater. Huvudsaken är att man inte överskrider respektive alkohol/eters max nivå och att syrehalten inte överskrider 3,7 viktprocent. Det är också en konsekvens av bensinstandarden att inga alkoholer som blandas in bör innehålla mer än 10 ppm svavel såvida inte ett lågt svavelinnehåll i bensinen kan kompensera för en högre svavelhalt i alkoholerna.

Det finns inom EN228:2013 även en standard för äldre bilar som inte tål så höga syrehalter som upp till 3,7 viktprocent utan endast max 2,7 viktprocent. Där i tabell 2 begränsas etanol, metanol och svavel till 5 respektive 3 volymprocent och 10 ppm svavel. Denna standard är i princip exakt samma som gällde tidigare för alla bilar (innan standarden SS-EN228:2013) och trots att maximal mängd inblandad volymandel etanol har effektivt fördubblats tillåts inte motsvarande för metanol. Det är dock troligt att det tekniskt skulle vara tillåtet i och med att syrekravet fortfarande uppfylls.

I den europeiska standarden, SS-EN 15376:2011, *Motorbränsle – Etanol som inblandningskomponent i bensin*, tar man upp specifikationen för den etanol som används för inblandning i bensin. Där anges bland annat att:

- etanolhalten inte får understiga 98,7 viktprocent,

- metanolhalten inte får överstiga 1 viktsprocent,
- vatten innehållet inte får överstiga 0,3 viktsprocent och
- svavelhalten inte får överstiga 10 ppm.

Dessutom regleras även halterna av bland annat sulfat, koppar och fosfor.

I den europeiska standarden, SS 155480:2012, *Motorbränsle – Etanol E85*, tar man upp specifikationen för färdigblandat etanolbränsle så kallat E85 för FFV – fordon. Där anges bland annat att svavelhalten inte får överskrida 10 ppm, att halten metanol inte får överstiga 1 viktsprocent och att halten vatten inte får överstiga 0,5 viktsprocent. Dessutom regleras en rad andra parametrar som sulfater, hartstal, volymhalt högre alkoholer och volymhalt etrar med fem eller fler kolatomer.

När det gäller metanol finns det även standarder i andra utomeuropeiska länder som exempelvis Kina. En nationell standard för metanol som drivmedel har etablerats för M-85 och en standard för M-15 är under prövning. Metanol används annars i varierande inblandningar från 5 % (M-5) till 100 % (M-100). Metanol står för ca 7-8 % av Kinas drivmedelspool¹⁸.



Figur 18. Bränslepumpar vid en kinesisk blandningsstation för metanol i drivmedel med M-30, M-85 och metanol i diesel. Källa: Tomas Ekbom, 2008.

Figure 18. Fuel pumps at a Chinese blending station for methanol in fuels with M-30, M-85 and methanol in diesel. Source: Tomas Ekbom, 2008.

¹⁸ http://www.iea-amf.org/content/fuel_information/methanol

Det är rimligt att anta att en specifikationsstandard för fordonsmetanol i mångt och mycket skulle efterlikna åtminstone delar av ovan redogjorda specifikationsstandarder och då kanske främst de svenska/europeiska.

För att få till stånd en europeisk/svensk standard för fordonsmetanol krävs ett omfattande arbete inom någon standardiseringsorganisation. Sverige kan mycket väl ta fram en egen svensk standard för fordonsmetanol. Så har man bland annat gjort när det gäller alkoholer som drivmedel i högvarviga dieselmotorer och biogas för fordonsdrift. Ett sådant arbete bedrivs i första hand genom SIS, Swedish Standards Institute.

Inom SIS finns en arbetsgrupp – SIS/TK 415 – där man hanterar frågor om standardisering av drivmedel. För att kunna initiera frågor om nya standarder bör man vara representerad i denna grupp där främst tillverkare/distributörer av drivmedel och tillverkare av motorer/fordon är representerade. Gruppen är öppen för deltagande av nya medlemmar. Värmlandsmetanol AB är sedan en tid tillbaka deltagare i gruppen och driver där frågan om standardisering av metanol. För närvarande pågår dock inget konkret arbete med standardisering av metanol.

På motsvarande sätt som SIS arbetar den europeiska standardiseringsorganisationen CEN. I deras arbetsgrupper kan respektive land som är medlem i CEN delta om man önskar. CEN:s grupp för standardiseringsfrågor avseende drivmedel heter TC 19 WG 38. Inte heller där pågår för närvarande något arbete med att standardisera metanol för fordonsdrift.

Enligt EU:s direktiv 2009/28/EG om främjande av användningen av energi från förnybara energikällor måste medlemsstaterna se till att andelen energi från förnybara källor när det gäller alla former av transporter år 2020 är minst 10 % av den slutliga energianvändningen i transporter i medlemsstaterna.

Procentsatser som anges i ovan nämnda standarder styrs dock av EU:s Bränslekvalitetsdirektiv 98/70/EG. I direktivet föreskrivs att inblandningen av etanol och metanol i bensen får uppgå till högst 10 respektive 3 %. I dag uppgår inblandningen av etanol i bensen i Sverige till cirka 5 % trots att man kan blanda in 10 %. Anledningen till detta är att etanol för inblandning i bensen bara är skattebefriad upp till drygt 5 %. Möjligheten att blanda in metanol påverkas dock inte av detta.

Metanol tillverkad från gröna råvaror har med sina bioetanolliknande egenskaper goda möjligheter att kunna ta marknadsandelar som fordonsdrivmedel, såväl som ersättning till bensen som ersättning till etanol. För att detta ska kunna ske krävs att man tydligt marknadsför metanolen som ett grönt alternativ likvärdigt med (eller bättre än?) etanol. Att alkohol/metanol funnits med som ett drivmedelsalternativ under förbränningsmotorns utveckling inte minst under 1900- och 2000-talet samt att man i såväl USA som Sverige m.fl. bitvis valt att gå fram med metanol som ett möjligt drivmedel talar också för dess framtida möjligheter.

Ett arbete med siktet inställt på att marknadsintroducera biometanol som drivmedel bör inledningsvis ske på nationell nivå och då med en nationell specifikation eller standard som mål. På sikt och om man vill öka förbrukningen av metanol som drivmedel krävs dock en internationell samsyn kring specifikation och därmed i alla fall en gemensam Europastandard framtagen av CEN.

För att kunna påverka inriktningen på arbetet i såväl SIS:s som CEN:s arbetsgrupper krävs att man är medlem och deltar i gruppens möten. Gör man det kan man driva de frågor som man anser angelägna och påverka den kommande inriktningen. Den som är intresserad och som har en verksamhet som ligger inom den aktuella arbetsgruppens sakområde är alltid välkommen som medlem. Initiativ till att ta fram en standard i CEN kommer från ett eller flera av de länder som deltar i den aktuella arbetsgruppen. Oftast låter dock SIS sig representeras av någon av deltagarna i den nationella SIS-arbetsgruppen.

För att en arbetsgrupp inom CEN ska kunna börja arbetet med att ta fram en standard krävs att det råder en samsyn inom gruppen kring detta. Det är ofta lättare att få tillstånd ett arbete med en standard om det land som driver frågan redan har en nationell standard som man kan utgå från i det fortsatta arbetet i CEN:s arbetsgrupp.

Om det inte råder en samsyn i CEN:s arbetsgrupp kring behovet av en speciell standard kan man som första steg där påbörja ett arbete med ett så kallat "workshop agreement". Det betyder att de länder inom arbetsgruppen som är intresserade av att ta fram en standard gemensamt och även med externa deltagare på börjar ett arbete med att ta fram en specifikation. I detta fallen specifikation för drivmedelsmetanol.

Om gruppen kan enas kring en specifikation antar man den för att sedan tillämpa den som en "standard" i respektive deltagarland. Även andra länder och intressenter kan använda sig av den. CEN registrerar då specifikationen som just ett "workshop agreement" och ger på detta sätt specifikationen en viss inofficiell status. En sådan workshop agreement kan sedan ligga till grund för en CEN standard för det aktuella (i detta fall) drivmedlet.