

# Fra halm og affald til morgendagens brændstof til biler

Udviklingen af en energieffektiv og økonomisk proces til fremstilling af ethanol til brug som brændstof i transportsektoren er allerede langt fremme i Danmark

Af Henning Jørgensen, Claus Felby, Skov & Landskab, KVL, Mette Hedegaard Thomsen, Anne Belinda Thomsen, Afdelingen for Biosystemer, Forskningscenter Risø, Jan Larsen, Elsam Engineering A/S

Produktion af ethanol til brug som brændstof i transportsektoren har på verdensplan været stigende de sidste 5 år. I USA har den årlige stigning i produktionen været over 20% fra 2001 til 2004, og i 2004 var produktionen 13 mio. m<sup>3</sup> [1]. I Sverige er benzin som hovedregel tilsat 5% ethanol, hvilket kan bruges uden modifikation af benzintmotoren. Endvidere har flere bilmærker som Ford, Saab og Volvo udviklet modeller, der gør det muligt at køre på blandinger med helt op til 85% ethanol (E85). I Sverige er det således muligt på 305 tankstationer at tanke E85.

Interessen for at anvende ethanol som et vedvarende og kuldioxid neutralt alternativ til benzin skyldes flere faktorer. Den stigende fokus på udledningen af kuldioxid resulterede senest i aftalen fra Montreal den 10. december 2005, hvor det blev sikret, at der arbejdes på en efterfølger til Kyoto-aftalen og dermed fortsatte begrænsninger i udledningen af kuldioxid. En anden væsentlig grund er ønsket om større grad af selvforsyning i USA og Europa og dermed uafhængighed af olie fra Mellemøsten. Endelig har den store økonomiske vækst i udviklingslande som f.eks. Kina været med til at presse olieprisen op, hvilket de danske bilister i løbet af 2005 kunne konstatere med benzinpriser på over 10 kr. pr. liter. Dette har fremskyndet forskningen i alternative brændstoffer til transportsektoren.

Siden december 2002 har Danmarks største producent af el og varme, Elsam A/S, været koordinator for et stort EU-projekt med titlen »Integrated Biomass Utilisation for Production of Biofuels«. Ideen i projektet er at udvikle en økonomisk og energieffektiv proces, der integrerer produktionen af kraftvarme med produktionen af ethanol ud fra restprodukter fra skov og landbrug (typisk halm og træaffald) samt husholdningsaffald. Den største opgave er projektering, konstruktion og optimering af et pilotanlæg til forbehandling af biomasse – denne proces kaldes for »Integrated Biomass Utilisation System« og forkortes i daglig tale IBUS. Figur 1 viser et billede af IBUS-anlægget. Ud over Elsam er de øvrige partnere i projektet: Sicco K/S, Forskningscenter Risø, Landbohøjskolen (KVL) og fra England TMO Biotec.

## Integreret produktion af strøm, varme og ethanol ud fra biomasse

De altdominerende råvarer til fremstillingen af ethanol er i dag enten sukkerrør (Brasilien) eller stivelsesholdige afgrøder som majs (USA) og korn (Europa). Fælles for disse er, at man kun udnytter en del af planten, og samtidig er det den del, som også udgør en fødevareressource. Andre kilder til sukker som halm, træ og affald (under et lignocellulose) er derfor interessante at inddrage, hvis den fortsatte vækst i ethanolproduktionen skal være bæredygtig. Ved samtidig at udnytte affaldsprodukterne fra landbruget, f.eks. halmen, i produktionen af ethanol fås en lang bedre udnyttelse af den energi, der er lagt i biomasseproduktionen. Det endelige energiregnskab for hele processen bliver derfor bedre og samtidig opnås en større samlet fortrængning af kuldioxid når in- og output for processen gøres op.

Ved at integrere ethanolproduktionen med produktionen af strøm og fjernvarme er det muligt også i produktionstrinet at opnå en betydelig energigevinst. Dette vil også være med til at ►



Figur 1. Oversigtsbillede af IBUS-forbehandlingsanlægget på Fynsværket.

reducere omkostningerne. Desuden synes der at være en række tekniske fordele ved integration af en ethanolfabrik med et kraftvarmeværk.

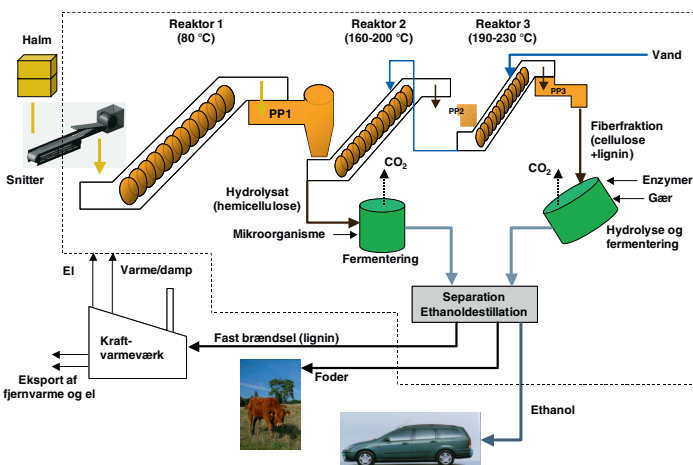
I Danmark har man igennem en årrække anvendt biomasse i form af halm, træflis og husholdningsaffald i forbindelse med produktionen af strøm og fjernvarme. Desværre indeholder halm uorganiske bestanddele i form af chlor, kalium og svovl, som under afbrænding danner flygtige forbindelser, der skader kedelkomponenterne [2]. Kraftværkerne er derfor interesseret i løsninger, der kan bringe indholdet af disse stoffer ned. I IBUS-projektet undersøges muligheden for at udnytte en del af halmen til produktion af ethanol. Restproduktet bliver et fast brændsel med et lavt indhold af chlor og kalium og derfor et velegnet produkt til afbrænding i kraftværket. Omvendt kræves der en del energi i form af elektricitet og damp til at drive processerne med at omdanne biomassen til ethanol. På kraftvarmeværkerne udnyttes overskuds-damp allerede til fjernvarme, men en del af denne damp kan også udnyttes i ethanol fremstillingen. Ved denne symbiose øges effektiviteten af kraftværket og omvendt reduceres de direkte omkostninger ved at drive ethanolproduktionen.

Grundpillerne i IBUS er derfor:

- Integreret produktion og udnyttelse af biomasse til varme, elektricitet og ethanol
  - At integrere forskellige typer af biomasse i produktionen
- Ideen med dette er at skabe en økonomisk og energieffektiv proces, der samtidig er fleksibel mht. valg af råvare.

## Fra lignocellulose til ethanol

Ligesom sukkerrør, majs og korn indeholder lignocellulose store mængder af sukker – i nogle materialer op til 80% af tørstofvægten. Men i lignocellulose er sukkeret bundet i form af cellulose og hemicellulose, hhv. lineær polymer af glucose og forgrenet polymer af bl.a. arabinose, xylose, galactose, glucose og mannose. Lignocellulose indeholder også en del lignin, mellem 20 og 30%, der er en kompleks aromatisk polymer. Lignin er med til at binde cellulose og hemicellulose sammen i plantecellevæggen og udgør en barriere, der beskytter plantecellevæggen mod nedbrydning i naturen. For at kunne fermentere sukkerne til ethanol skal cellulosen og hemicellulosen først nedbrydes til deres respektive monomerer. I modsætning til stivelsesprocessen er hydrolysen af cellulose og hemicellulose mere vanskelig og dyr og hæmmes bl.a. af ligninen. Problemerne med effektiv og billig omdannelse af lignocellulose til fermenterbare sukkerer er også den væsentlig-



Figur 2. Schematisk oversigt over IBUS-processen til integreret produktion af ethanol, strøm og varme ud fra halm.

ste grund til, at ethanolproduktion ud fra lignocellulose endnu ikke er en kommerciel proces.

De generelle trin i processen er (en detaljeret oversigt findes i figur 2):

1. Forbehandling. En kogning ved høj temperatur, hvorved strukturen brydes op, en del hemicellulose opløses og cellulose gøres mere tilgængelig for enzymerne i den efterfølgende enzymatiske hydrolyse.
2. Enzymatisk hydrolyse. Cellulose og hemicellulose nedbrydes til fermenterbare sukkerer vha. enzymer (cellulaser og hemicellulaser). Dette trin kan evt. kombineres med den efterfølgende fermentering.
3. Fermentering. Den mest udbredte mikroorganisme brugt i fremstillingen af ethanol er gær (*Saccharomyces cerevisiae*). Gæren er dog ikke i stand til at udnytte xylose og arabinose fra hemicellulose.
4. Separation af restmateriale og ethanol. Lignin samt ikke nedbrudt cellulose og hemicellulose separeres fra og kan anvendes som fast brændsel i kraftvarmeværket. Den flydende fraktion destilleres og dehydreres for at opnå 99,9% ethanol.

## Europas største anlæg til forbehandling af halm

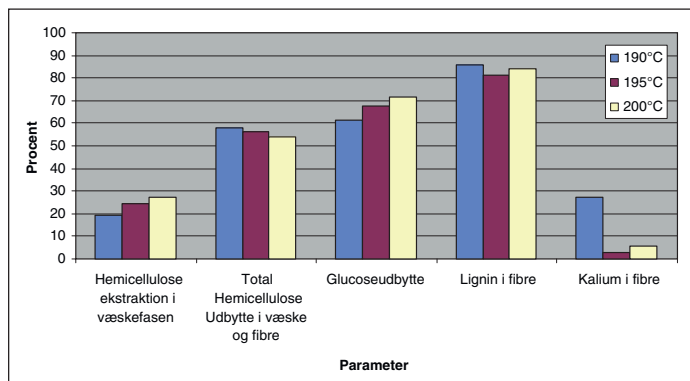
IBUS-anlægget (figur 1 og figur 3) til forbehandling af biomasse er placeret på Fynsværket, Elsam A/S, i Odense og blev indviet i august 2005. Anlægget har en maks. kapacitet på 1 ton biomasse i timen og er et trin i udviklingen af et produktionsanlæg med en kapacitet på ca. 20 tons i timen.



Figur 3. Første del af forbehandlingsanlægget, som blev anvendt ved indledende optimeringsforsøg. Er nu reaktor 3 i det færdige anlæg.

IBUS-anlægget vil i første omgang primært blive anvendt til forbehandling af halm, da halm allerede anvendes i stor udstrækning på kraftværkerne og pga. halmens indhold af kalium og klorid. Anlægget består af følgende enhedsprocesser: opriver, stenfælde, halmsnitter, reaktor 1, reaktor 2 og reaktor 3 (figur 2). På Fynsværket er der desuden opbygget udstyr til hydrolyse og fermentering af den forbehandlede biomasse i 2-400 liters skala. Samlet udgør disse enheder et bioraffinaderi, hvor biomasse kan omdannes til ethanol, fast brændsel, foder, fibre og gødningsprodukter.

I det første trin i processen transporteres halmen i storballer til en opriver-enhed, der løsner halmen fra ballen. Derefter gøres halmen våd i et bassin, hvor også urenheder som sten



Figur 4. Procentvis ekstraktion af hemicellulose fra halmen over i væskefasen under forbehandling, det totale hemicelluloseudbytte efter forbehandling (i væske) og enzymatisk hydrolyse (i fibre), glucoseudbytte efter enzymatisk hydrolyse af forbehandlede fibre, lignin i fibre efter forbehandling samt kalium i fibre efter forbehandling ved 190, 195 og 200°C.

og metalstykker frasepareres. Halmen snittes i stykker på ca. 1-6 cm, hvorefter det transporteres til den første forbehandlingsreaktor. Af hensyn til energiforbruget har man fravalgt en finere formaling af halmen, da dette er meget energikrævende. Brugen af meget store partikelstørrelser er blevet muliggjort ved, at der til IBUS-anlægget er udviklet helt nye metoder (partikelpumper) til indfødnings af biomasse i de tryksatte reaktorer. Ud over at kunne transportere store partikler er det vha. disse pumper også muligt at gennemføre processen ved høje tørstofkoncentrationer inde i reaktorerne (op til 30%). Derved spares på procesvandet og fortynding af de frigivne sukkerer minimeres.

I IBUS-processen arbejdes med tre forbehandlingsreaktorer, som fungerer efter modstrømsprincippet, dvs. at den rå halm fødes ind i reaktor 1, mens det rene procesvand fødes ind i reaktor 3. Halmen, der fødes ind i reaktor 1, opblødes/vaskes derfor i procesvand, der allerede har været igennem reaktor 2 og 3. Procesvandet er surt (pH 3-4), når det når til reaktor 1 pga. de kemiske processer, der sker i reaktor 2 og 3. Der sker bl.a. en frigivelse af eddikesyre fra hemicellulosen og en delvis nedbrydning af sukkerer til organiske syrer. Disse syrer fungerer som katalysatorer for nedbrydningen af halmen i den videre proces. Temperaturen i reaktor 1 er ca. 80°C og opholdstiden er 20-30 min. Procesvandet, der kommer ud af anlægget, køres igennem en varmeveksler, og denne varme bruges til at opvarme det rene vand, der sendes ind i reaktor 3. I reaktor 2 opvarmes halmen til 160-200°C i 10-20 min. Formålet med dette trin er at udvaske salte (kaliumchlorid) og at åbne for lignocellulosestrukturen i halmen, hvorved en del af hemicellulosen (C-5 sukkerne) ekstraheres ud af halmen og over i vandfasen. For at undgå nedbrydning af de opløste hemicellulosesukkerer er temperaturen i dette trin lavere end i trin 3. I reaktor 3 opvarmes halmen en sidste gang ved meget høje temperaturer (190-230°C) i kortere tid (1-5 min). I dette trin er meget af hemicellulosen allerede fjernet fra halmen, og kun cellulose og lignin er tilbage. Den kraftige opvarmning åbner cellulosestrukturen, så den gøres tilgængelig for den efterfølgende enzymatiske hydrolyse.

### Resultater opnået på IBUS-anlægget

De første optimeringsforsøg på IBUS-anlægget blev udført, før det endelige anlæg var færdigbygget, og bestod af en to-trinsproces svarende til kun at køre halmen igennem reaktor 1 og 3 med et halmflow på 50 kg/time og et vandflow på 250 l/time (figur 3). I disse forsøg blev halmen vasket i trin 1 ved 80°C i 15-20 min og derefter behandlet i reaktor 3 ved 190-200°C i 6

min. Processen blev kørt som hydrotermisk behandling (kun behandling med vand samt de syrer, der naturligt dannes i processen), men også med tilsætning af forskellige katalysatorer (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> og H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (våd oxidation)). Da tilsætning af katalysatorer er fordyrende for processen, og da den hydrotermiske forbehandling viste sig at være meget effektiv, blev det valgt fremover at køre processen uden tilsætning af katalysatorer.

Figur 4 viser nogle af de resultater, der er opnået ved forbehandling af halm i IBUS-anlægget. Den første søjle på figuren viser ekstraktion af hemicellulose fra halmen over i væskefasen. Det ses, at ca. 19% af hemicellulosen i halmen ekstraheres over i procesvandet ved 190°C og ca. 27% ekstraheres ved 200°C. Ved den høje temperatur åbnes lignocellulosestrukturen i halmen mere og en større fraktion af hemicellulose ekstraheres over i væsken.

Det totale udbytte af hemicellulose efter forbehandlingen findes ved at addere den del, der er ekstraheret til væsken, med den del, der frigøres fra fibrene ved den enzymatiske behandling. Det ses af figur 4, at det totale hemicelluloseudbytte falder med stigende temperatur. Det skyldes, at en del af hemicellulosen (særlig det der er ekstraheret over i væsken) nedbrydes til organiske syrer og furan.

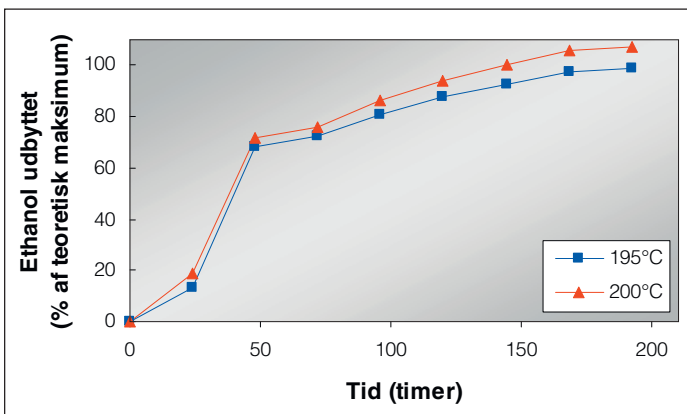
Forsøgene på IBUS-anlægget har vist, at dette især sker ved temperaturer over 195°C. Ved en totrinsproces (som disse data er opnået ved) er det totale hemicelluloseudbytte ved 200°C ca. 54 %, altså mistes tæt på halvdelen af hemicellulosen i processen. Det største glucoseudbytte efter forbehandling og enzymatisk hydrolyse blev derimod fundet ved 200°C (figur 4). Ved 200°C opnås den bedste oplukning af halmen, således at cellulosefibrene gøres mere tilgængelige for enzymerne.

Ved en totrinsproces er det derfor meget svært at opnå både et højt udbytte af pentose (hemicellulose) og glucose. Dette dilemma kan kun løses ved at køre processen som en tretrinsproces som beskrevet ovenfor (1. trin er opblødning af halmen, 2. trin er hemicelluloseekstraktion ved temperaturer under 195°C, 3. trin er oplukning af fibrene ved temperaturer over 195°C). Optimering af tre-trinsprocessen er startet i efteråret 2005, og med denne proces forventes det at opnå højt udbytte af både hemicellulosesukkerer (pentose) (60-80%) og glucose (70-80%).

Figur 4 viser også analyse af lignin og kalium i fibre efter forbehandling. Det ses af figuren, at over 80% af ligninet bliver i fiberdelen under forbehandlingen. Derimod reduceres kaliumindholdet med op til 95%. Det er netop målet med processen. Efter enzymatisk hydrolyse og fermentering opnås en faststoffrest, som er yderst velegnet til afbrænding i kraftvarmeverket.

Glucoseudbyttet, der er afbildet på figur 4, er udbyttet efter forbehandling og enzymatisk behandling af halmen. Fi





Figur 5. Ethanoludbyttet (i procent af teoretisk maksimum) ved simultan forsukring og fermentering med *Saccharomyces cerevisiae*.

Figur 5 viser de samme fiberfraktioner brugt ved ethanolfermentering med almindelig gær (*S. cerevisiae*). Forsøget er udført ved samtidig med hydrolysen at lade gæren fermentere den producerede glucose. Denne proces kaldes simultan forsukring og fermentering. Glucose virker inhiberende på cellulaseenzymene, hvorfor den stigende glucosekoncentration under hydrolysen reducerer enzymernes aktivitet og det endelige udbytte. Ved at forgære glucosen fjernes denne produktinhibering. Det ses, at ethanoludbyttet i disse forsøg ligger meget tæt på det teoretisk mulige, hvilket viser, at forbehandlingen af halmen på IBUS-anlægget er meget effektiv.

Selve EU-projektet afsluttes i foråret 2006, men arbejdet med optimering og videreudvikling af IBUS-konceptet fortsætter i et nyt projekt finansieret af midler fra PSO-pujlen (forskning, udvikling og demonstration for udnyttelse af miljøvenlige elproduktionsteknologier). Foruden arbejdet med at optimere forbehandlingen har der i projektet også været arbejdet med at udvikle og forbedre metoderne til enzymatisk hydrolyse samt på at finde nye mikroorganismer, der effektivt kan fermentere alle sukkerer fra halmen til ethanol. Dette vil blive behandlet i et følgende nummer af Dansk Kemi.

E-mail-adresser

Henning Jørgensen: hnj@kvl.dk

Mette Hedegaard Thomsen: mette.hedegaard.thomsen@risoe.dk

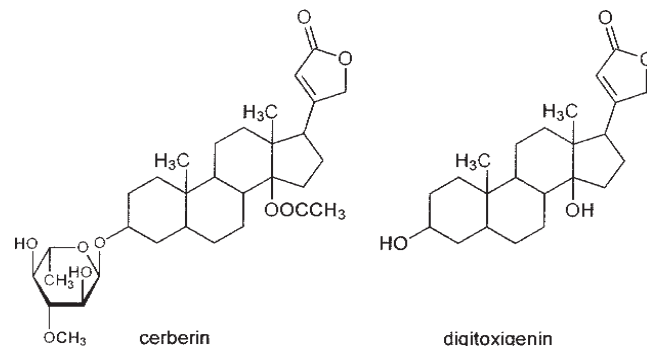
Referencer

1. Renewable Fuels Association. Ethanol Industry Outlook 2005. Tilgængelig på [www.ethanolRFA.org](http://www.ethanolRFA.org).
2. Knudsen, J.N. (2004). Askekemi ved halmforbrænding. Dansk Kemi 85 (8), 23-25.

Nyt om...

## ... »Selvmordstræ«

Det er et indisk træ *Cerbera odollam*, der hører til samme familie som nerium, der ses langs vejene i Sydeuropa. Det har i århundreder været brugt som et »prøvelsestræ«. Hvis man mistænkte nogen for en forbrydelse eller trolddom, kunne vedkommende rense sig for mistanken ved at spise nogle kerner fra træets frugter. Hvis de overlevede, var de uskyldige, hvis de døde - hvad de som regel gjorde - var de skyldige. Man har beretninger fra Madagaskar, hvor 6000 døde ved en sådan masseprøvelse i 1800-tallet.



I dag er frugterne, der minder om mango, almindelig anvendt, især blandt kvinder, til selvmord. Giften er et glycosid cerberin, der minder en hel del om det giftige stof digitoxigenin fra vor hjemlige haveplante fingerbøl. Det findes også som et glycosid. Det gælder for begge stoffer, at de virker på hjertet.

Man har mistanke om, at frugterne også ofte er blevet anvendt til mord. Da symptomerne er hjertelammelse, kan det være svært at skelne et dødsfald ved forgiftning fra et »normalt« hjertetilfælde. Giften er også svær at spore i organismen; men der er nu blevet udarbejdet metoder, der gør det muligt at spore den.

Carl Th.

*Cerbera odollama* »Suicide tree« and cause of death in the state of Kerala, India, *Journal of Ethnopharmacology* 95: 2004: 123

# Besøg os på nettet

**SKANLAB**

**Retsch**  
Solutions in Milling & Sieving

[www.skanlab.com](http://www.skanlab.com)  
[retsch@skanlab.com](mailto:retsch@skanlab.com)

**alflow**<sup>®</sup>

Bardiani  
- sanitære ventiler

Tel. +45 8800 2108  
[alflow.dk](http://alflow.dk)

**Rietschle Thomas**

Vakuumpumper  
Lavtrykskompressorer  
Sidekanalblæsere

[www.rtpumps.dk](http://www.rtpumps.dk)  
e-mail: [rtpumpsdk@rtpumps.com](mailto:rtpumpsdk@rtpumps.com)  
+45 59 44 40 50