



# Bioraffinaderiet - nanokatalysatorer i aktion



*Uffe Mentzel, Kresten Egeblad, Claus Hviid Christensen,  
Center for bæredygtig og grøn kemi, Institut for Kemi*

Den kemiske industri står over for en gigantisk udfordring! I dag stammer næsten alle kemiske produkter fra olie eller naturgas, men alt tyder på, at olieproduktionen i fremtiden vil falde markant. Derfor skal der findes et andet råstof end olie, og her er biomasse det eneste oplagte alternativ. Brug af biomasse vil imidlertid medføre en gennemgribende omlægning af den kemiske industri, og her vil nanoteknologi komme til at spille en afgørende rolle. Inden for de seneste år har der været enorm fokus på nanoteknologi og nanomaterialer, fordi de har udvist nye og spændende egenskaber, men i kemisk industri har nanomaterialer været brugt som katalysatorer i over 100 år. I dette kapitel introduceres bioraffinaderiet, hvor kemiske og biologiske nanokatalysatorer i samspil omdanner biomasse til kemiske produkter og brændstoffer effektivt og økonomisk.

Ingen er længere i tvivl om det: Tiderne med billige og let tilgængelige fossile ressourcer som olie og naturgas varer ikke evigt! Vi har efterhånden alle vænnet os til tanken om, at en liter benzin eller diesel nok aldrig kommer til at koste under 6 kr. igen. Vi har også indstillet os på, at det er blevet dyrere at have oliefyret kørende om vinteren. Men det er formentlig de færreste, der tænker over, at det ikke kun er dyrere brændstoffer, der skaber problemer. I de olieraffinaderier, hvor råolie raffineres til benzin, diesel og fyringsolie, bruges de fossile ressourcer også som råstof til at lave de kemikalier, som senere anvendes til fremstilling af mange andre helt uundværlige produkter som for eksempel plastik. I fremtiden kan en større del af den energi, samfundet har brug for, produceres fra ved-

varende energikilder som solceller eller vindkraft, men når det kommer til produktion af kemikalier, er vi nødt til at finde nye fysiske materialer, som kan erstatte de fossile råstoffer. Det eneste råstof, der både er tilgængeligt i rigelige mængder og samtidig er tilpas billigt, er biomasse, eksempelvis halm, træ og bionedbrydeligt affald (*figur 1*). Derfor er en af de helt centrale udfordringer for vores samfund at udvikle, hvad der populært kunne kaldes *bioraffinaderiet*. Et raffinaderi, hvor biomasse i stedet for råolie omdannes til brændstoffer og kemikalier ved hjælp af effektive og billige processer. I dette kapitel beskriver vi bioraffinaderiet og nogle af de produkter, der kan fremstilles ud fra biomasse. Vi ser også på de nye kemiske og biokemiske processer, som det er nødvendigt at udvikle, før vi kan få det fulde udbytte af bioraffinaderiet. Netop her kommer nanoteknologien ind i billedet, for hvad enten der er tale om kemiske eller biokemiske processer, vil der i langt de fleste tilfælde være behov for nanokatalysatorer til at sætte fart på de kemiske reaktioner. Derfor starter vi med katalysen.



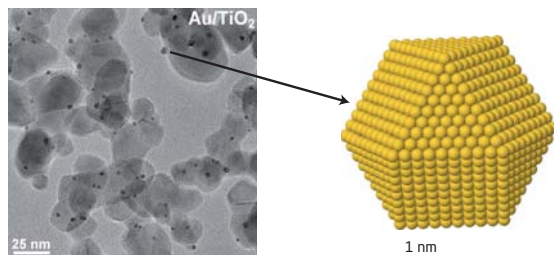
*Figur 1. Eksempler på biomasse. Både træ, planter og dyrerester kan erstatte råolie i fremstillingen af brændstoffer og kemikalier.*

### **Nanokatalysatorer er arbejdshestene i alle raffinaderier**

Katalyse er en helt uundværlig del af vores samfund, da langt størstedelen af alle kemikalier produceres ved hjælp af katalyserede processer. Katalysatorer gør det muligt at fremstille kemikalier ikke bare hurtigt og effektivt, men også billigere og renere, end det ellers ville være muligt. Dette skyldes, at en katalysator er et materiale, der øger hastigheden for en given kemisk reaktion. Det betyder, at den rigtige katalysator fremmer dannelsen af netop dét kemiske produkt, man er interesseret i, hurtigere end uden katalysatoren og frem for andre mulige reaktionsprodukter. Ofte gælder det, at den pågældende reaktion speedes så meget op i forhold til konkurrerende reaktioner, at man slet ikke ser andre produkter i reaktionsblandingen. Du kan læse meget mere om katalyse og nanokatalysatorer i kapitel 3 i denne bog.

En nanokatalysator er karakteriseret ved, at den katalytisk aktive komponent er i nanostørrelse. I *figur 2* ses et eksempel på en typisk *heterogen nanokatalysator* af guldnanopartikler, der er spredt ud på en overflade af titaniumdioxid ( $\text{TiO}_2$ ). Afhængigt af størrelsen af partiklerne og guldatomernes placering i partiklerne, har disse forskellig katalytisk aktivitet. Atomer, der sidder på kanter og hjørner af en partikel, er normalt langt mere aktive end dem, der sidder på den plane flade. Sidstnævnte er normalt fuldstændigt inaktive. Det er derfor essentielt, at guldpartiklerne er i nanostørrelse, da der herved opnås så mange guldatomer på kanter og hjørner som muligt.

Figur 2. Guldnanopartikler. Til venstre ses et billede af en nanokatalysator bestående af guldnanopartikler (de små mørke pletter) spredt på bærematerialet  $\text{TiO}_2$ . Til højre ses en illustration af en enkelt guldnanopartikel, hvor de individuelle guldatomer ses som kugler.



Uanset hvilken heterogen katalysator der er tale om, består den af centre med forskellig aktivitet, der desuden katalyserer flere forskellige reaktioner.

En af de helt store udfordringer for den kemiske industri er at designe katalysatorer, der selektivt katalyserer den ønskede reaktion og derved ikke danner uønskede biprodukter. Her kommer nanoteknologien igen ind i billedet, denne gang i form af de højt avancerede Skanning Tunnel og Atomic Force Mikroskoper (STM og AFM) (kapitel 2), der bruges til at undersøge og designe katalysatormaterialer på nanoskala (læs mere om katalyse i kapitel 3).

### Boks 1. Naturlige nanokatalysatorer

Naturen har altid brugt nanokatalysatorer i form af enzymer, som findes i alle levende celler, hvor de står for at udføre de nødvendige kemiske reaktioner. Selvom enzymet er et stort molekyle, foregår den katalytiske reaktion kun i et meget lille (nano) område, kaldet det aktive center, hvor reaktanten (substratet) bindes og omdannes til produktet. Det aktive center er meget specifikt og omdanner kun et helt bestemt molekyle (figur 3). Dette er en markant forskel i forhold til den heterogene katalysator, hvor der er mange forskellige typer af aktive centre. Derfor bliver enzymer også brugt som industrielle katalysatorer i mange forskellige produkter, for eksempel til fremstilling af insulin og i vaskemidler (se tabel nedenfor).



Figur 3. Illustration af enzymet cellulase, der spalter cellulose til glukoseenheder. Substratet (cellulose) (grønt) er bundet til det aktive center, hvor den katalytiske reaktion sker.

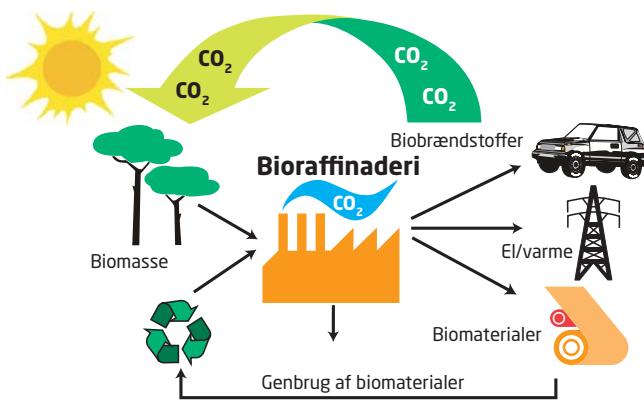
### Anvendelse af forskellige enzymer i vaskemidler

| Enzymklasse | Funktion                   |
|-------------|----------------------------|
| Proteaser   | Nedbrydning af proteiner   |
| Amylaser    | Nedbrydning af stivelse    |
| Lipaser     | Nedbrydning af fedtstoffer |
| Cellulaser  | Nedbrydning af cellulose   |

## Hvad er bioraffinaderiet

Som sagt stammer næsten alle kemikalier og brændstoffer i dag fra råolie. Råolie består af forskellige typer carbonforbindelser. Når olien er blevet pumpet op, bliver den behandlet på et olieraffinaderi, hvor den omdannes til transportbrændstoffer og storkemikalier, det vil sige de kemikalier, der produceres mest af på verdensplan. Storkemikalierne omdannes efterfølgende til en lang række kemiske produkter, vi kender fra vores hverdag, eksempelvis plastik.

I et bioraffinaderi er det ikke olie, men biomasse (for eksempel majs, træ, halm, svinefedt), der skal omdannes til brændstof og kemiske produkter. Dette er en enorm udfordring, fordi carbonforbindelserne i biomasse har en langt mere kompleks struktur med flere funktionelle grupper end carbonforbindelserne i olie (boks 2). Der skal derfor helt nye kemiske og biokemiske processer til for at få omsat biomassen.



Figur 4. I bioraffinaderiet omdannes biomasse og affald til brændstoffer og kemiske produkter.

I figur 4 er der vist en illustration af princippet bag bioraffinaderiet. Som det ses, omdannes råstofferne (biomassen) til biobrændstoffer, elektricitet, varme og biomaterialer, eksempelvis bionedbrydelig plastik. Brugte biomaterialer bliver genanvendt, og almindeligt husholdningsaffald kan også bruges som råstof.

Bioraffinaderiet er naturligvis et fremtidsscenario, men en del af de kemiske og biokemiske processer er allerede udviklet, og der er for eksempel en etableret produktion af både biodiesel og bioethanol, som begge er såkaldte 1. generations biobrændsler. Dette er illustreret i figur 5. Her ses, at 1. generations biobrændsler produceres fra de let tilgængelige dele af planterne, såsom sukker og stivelse (fra for eksempel sukkerroer eller majs) til produktion af bioethanol og planteolie (primært raps og solsikke) til produktion af biodiesel. I disse processer udnytter man altså kun en lille del af plantens samlede masse, og der er dermed et stort uudnyttet potentiale i planterne. I boks 2 er strukturen af hovedkomponenterne i plantemateriale vist. Der er tale om tre forskellige *polymerer*: Lignin, cellulose og hemicellulose. De to sidstnævnte består af kulhydratenheder, mens lignin er en meget kompleks forbindelse, der består af *aromatiske enheder*. Ved 2. genera-

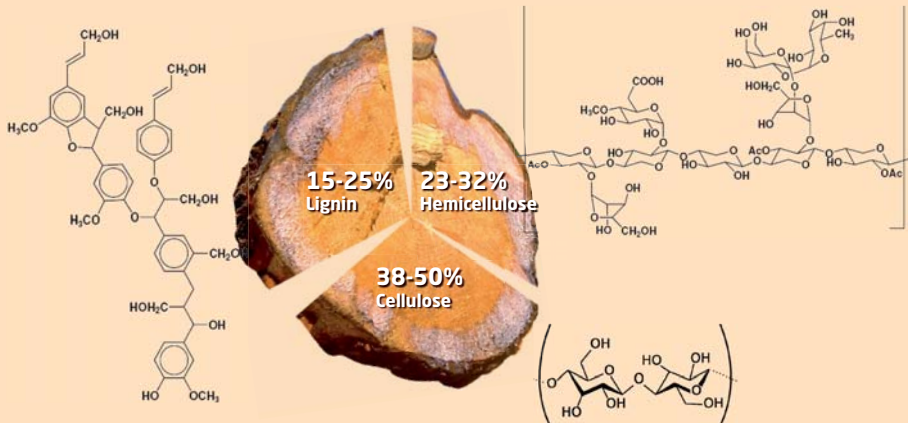
tions bioprodukter udnyttes hele planten, det vil sige også de dele, der er svære at omsætte på grund af det høje indhold af ligning, såsom halmstrå, blade og træ. Dette materiale bliver i dag primært anvendt til produktion af varme ved forbrænding.



Figur 5. Illustration af råmaterialer til 1. (rød) og 2. generations (grøn) bioprodukter.

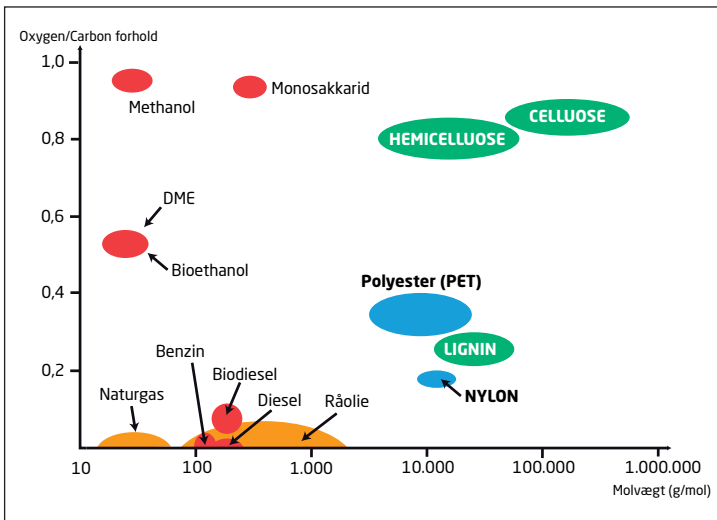
## Boks 2. Biomasses bestanddele: cellulose, hemicellulose og lignin

Plantemateriale består primært af lignocellulose, som er en fælles betegnelse for lignin, cellulose og hemicellulose. Indholdet af de tre forskellige komponenter varierer en del fra plante til plante, men den typiske sammensætning er illustreret nedenfor.



Cellulose er en veldefineret polymer, der består af meget lange lige kæder af glukoseenheder, som er bundet sammen af  $\beta$ -1,4 bindinger. Disse kæder ligger tæt pakket og bliver holdt sammen på tværs af hydrogenbindinger, så der dannes en meget kompakt struktur. Hemicellulose er også en polymer, der består af kulhydratenheder, men det indeholder en række forskellige *monosakkarider* (sukkerenheder) med henholdsvis fem og seks carbonatomer. De vil typisk være bundet sammen med  $\beta$ -1,4 bindinger ligesom cellulose, men herudover er der forgreninger, der gør strukturen knap så veldefineret og kompakt. Derudover er molekylet noget mindre, det indeholder kun omkring 200 kulhydratenheder i modsætning til cellulose, der indeholder ca. 7.000-15.000 glukoseenheder. Lignin er ligesom cellulose og hemicellulose en polymer, men det har en helt anderledes struktur. Det består af forskellige aromatiske enheder, som er bundet sammen på kryds og tværs. Lignin er et meget robust materiale, som er svært at nedbryde, og det findes i cellevæggen hos planter, hvor det giver mekanisk styrke.

I figur 6 er forskellene på biomasse og fossile brændstoffer (olie og naturgas) som råstof for kemikalier og raffinerede brændstoffer illustreret. Figuren viser molvægten og oxygenindholdet i de forskellige kemiske forbindelser. Stoffer, der ligger langt ude af x-aksen, er meget store molekyler med høj molvægt, mens stoffer, der ligger højt oppe af y-aksen, har et højt oxygenindhold. For eksempel viser figuren, at cellulose er et stort molekyle med et højt oxygenindhold, mens methan (naturgas) er et lille molekyle, der ikke indeholder oxygen.



Figur 6. Sammenligning af biomasse og fossile brændstoffer som råstof for kemikalier og raffinerede brændstoffer. På figuren ses de forskellige dele af biomasse samt råolie og naturgas som funktion af henholdsvis molvægt (x-akse) og oxygenindhold (y-akse). Herudover er der indtegnet en række kemiske produkter og raffinerede brændstoffer.

Figuren illustrerer, at man går forskellige reaktionsveje, når man skal omdanne henholdsvis fossile brændstoffer og biomasse til de kemiske produkter, som er indtegnet på figuren. Olie og naturgas har et naturligt lavt oxygenindhold og man indfører derfor oxygenatomer i forbindelserne, når de skal omdannes til kemikalier. Biomassen indeholder derimod meget oxygen, som det kan være nødvendigt at fjerne, for eksempel ved at dehydrere massen (fraspalte vand) ved hjælp af en sur katalysator.

Som det også fremgår af figur 6, er olie og naturgas molekyler med en lav molvægt, mens biomasse typisk består af store molekyler. I kemikaliefremstillingen er det derfor nødvendigt at spalte de store biomolekyler til mindre enheder. Der findes enzymer, som nedbryder cellulose- og hemicellulosekæderne til deres mest simple byggesten, monosakkarider, som herefter omdannes til en række kemiske produkter eller brændstoffer ved hjælp af nanokatalysatorer. Ligninet er sværere at omsætte og kan ikke uden videre nedbrydes til monomerer. Derfor må der en mere hårdhændet behandling til, hvor ligninet nedbrydes næsten fuldstændigt (alle C-C bindinger brydes) til meget små molekyler som carbonmonooxid (CO) og hydrogen (H<sub>2</sub>). Derved får man en såkaldt syntesegas, som kan omdannes katalytisk til en række forskellige produkter. De nævnte processer vil blive beskrevet nærmere i de følgende afsnit.

## Fra sukker til alkohol

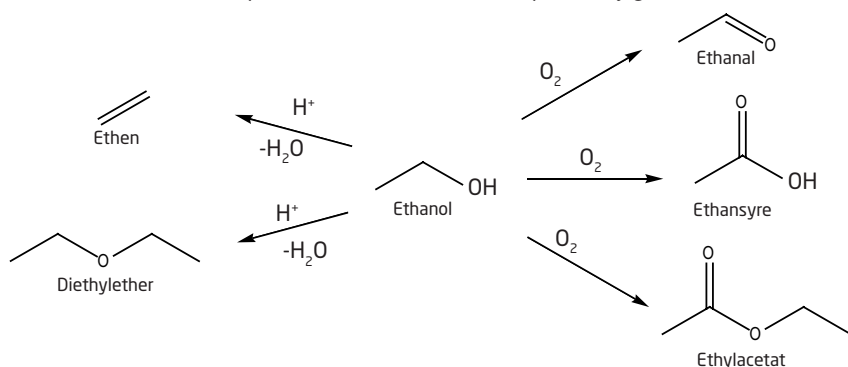
Kulhydrater er den lettest tilgængelige del af biomassen, og det er derfor ikke underligt, at man først har udviklet teknologien til at omdanne kulhydrater til kemiske produkter. Faktisk er *gæring* en biokemisk omdannelse af kulhydrater til alkohol, som mennesket har haft stor nydelse af i århundreder. Produktionen af øl og vin (*figur 7*) sker ved en katalytisk omdannelse af sukker til ethanol ved hjælp af mikroorganismer. Industrielt har det vist sig muligt at opskalere gæringsprocessen ganske betragteligt, således at man i dag fremstiller store mængder bioethanol ved denne proces, som også går under betegnelsen *fermentering*. Allerede i dag kan man styre fermenteringen af kulhydrater til andre interessante kemiske produkter som for eksempel ravsyre, som bruges til produktion af nylon. For at udnytte biomasse til endnu flere produkter i fremtiden er det nødvendigt at finde eller udvikle enzymer, der katalyserer fremstillingen af netop de kemikalier, man er interesseret i. Sådanne enzymkatalysatorer er dog ikke så ligetil at udvikle, da enzymer er store komplekse biomolekyler, der desuden er meget følsomme over for ændringer i temperatur, pH og tryk. Et uvurderligt værktøj i denne sammenhæng har været at efterligne og fremskynde naturens egen teknik, evolution, ved brug af moderne bioteknologiske metoder. I fremtidens bioraffinaderi kommer designede enzymkatalysatorer til at spille en stor rolle i produktion af mange forskellige kemikalier.



Figur 7. Ølbryggeri. Øl fremstilles ved gæring af kulhydrater til alkohol.

## Fra alkohol til kemikalier

Bioethanol kan bruges som brændstof eller tilsættes andre brændstoffer som for eksempel i produktet Bio95, der er almindelig benzin med 5 % bioethanol. Herudover kan det faktisk også anvendes til fremstilling af andre og mere værdifulde kemikalier. Det kan for eksempel oxideres ved hjælp af luft til enten ethanal, ethansyre (eddikesyre) eller ethylacetat, eller det kan dehydreres til ethen eller diethylether (*figur 8*).



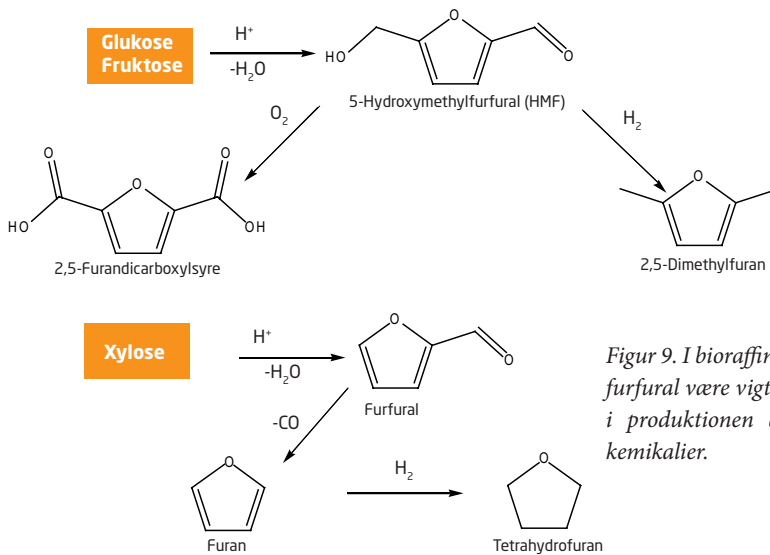
Figur 8. Ethanol produceret i bioraffinaderiet kan anvendes direkte som brændstof eller omdannes til forskellige kemikalier.



Fælles for alle processerne i *figur 8* er, at der anvendes nanokatalysatorer. Afhængig af hvilken katalysator man bruger, kan man fremstille forskellige produkter. For oxidationsreaktionernes vedkommende (højre side) er der tale om, at forskellige metalnanopartikler (for eksempel guld eller palladium) katalyserer oxidationen af ethanol til enten ethanal, eddikesyre eller ethylacetat. Ethanol kan også omdannes til ethen eller diethyleter (venstre side). Katalysatorerne for disse reaktioner er syrer på fast form som for eksempel zeolitter. Zeolitter er meget porøse krystaller med et enormt overfladeareal, og da de katalytiske reaktioner altid sker på materialets overflade, er zeolitter ekstremt gode katalysatorer. Disse sure katalysatorer er i stand til at protonere alkoholgruppen, så den fraspaltes som vand og ethanolen herved dehydreres.

### Forskerne skyder genvej

I stedet for først at fremstille ethanol og derefter anvende den til fremstilling af andre kemikalier forsøger forskerne at skyde genvej ved at udvikle metoder til direkte omdannelse af kulhydrater til kemikalier ved hjælp af kemiske processer som oxidation og dehydrering. De væsentligste kulhydrater glukose, fruktose og xylose, med henholdsvis 6, 6 og 5 carbonatomer, kan eksempelvis dehydreres ved hjælp af sure katalysatorer til forbindelserne 5-hydroxymethylfurfural (HMF) og furfural og derefter bruges til produktion af andre kemikalier (*figur 9*).



*Figur 9. I bioraffinaderiet kan HMF og furfural være vigtige mellemprodukter i produktionen af mere værdifulde kemikalier.*

Som det ses af *figur 9*, kan HMF fremstilles ved dehydrering af fruktose eller glukose ved hjælp af en sur katalysator. HMF oxideres derefter til 2,5-furandicarboxylsyre, der indgår som monomer i produktion af *biopolymerer* med egenskaber, der ligner PET-polymerers (PET = PolyEthylen Tere-phthalsyre), som er nogle af de mest producerede kemikalier i

verden. Det er for eksempel dem, som mange vand- og sodavandsflasker er lavet af (figur 10). HMF kan også hydrogeneres til 2,5-dimethylfuran, som har et meget højt oktantal og derfor forbedrer forbrændingen af benzin. Også furfural fremstilles ved katalytisk dehydrering af kulhydrater, nemlig ved dehydrering af xylose igen ved hjælp af en sur katalysator. Som det ses af figur 9, kan furfural ved fraspaltning af CO (decarbonylering) omdannes til furan, og furan kan efterfølgende hydrogeneres til tetrahydrofuran. Tetrahydrofuran bruges i dag i meget store mængder som industrielt opløsningsmiddel.



Figur 10. De fleste plastikflasker til drikkevarer laves i dag af PET. I fremtiden kan PET erstattes med bionedbrydelig plastik.

Disse er blot få eksempler på, hvordan kulhydrater kan anvendes som råstof for kemikalieproduktion i bioraffinaderiet. Der findes et utal af andre kulhydrater, som kan omdannes til forskellige kemikalier i ganske simple katalyserede processer. For tiden er der stor forskningsfokus på også at udvikle kemiske og biokemiske processer til omdannelse af kulhydrater til kemikalier, der ikke er helt så let tilgængelige. Fælles for alle processerne er, at de mindsker brugen af de begrænsede og forurenende fossile brændstoffer og erstatter dem med mere miljøvenlige og i nogle tilfælde også billigere fremstillingsmetoder.

## Biodiesel

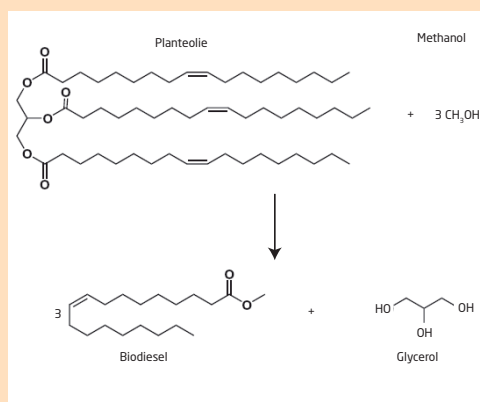
Biodiesel bliver i dag fremstillet af planteolie fra typisk raps eller solsikker. Der er allerede tale om en etableret industri med en årlig produktion i EU på ca. 3,2 mio. tons, hvilket svarer til ca. 2 % af EU's samlede dieselforbrug (figur 11). Biodiesel produceres ved at lade planteolien reagere med methanol i en såkaldt transesterificering, det vil sige udskiftning af alkoholgruppen i esteren fra glycerol til methanol. Herved dannes methanolestere af fedtsyrer, det vil sige biodiesel med glycerol som biprodukt (boks 3).

Figur 11. Biodiesel fremstilles af planteolie eller svinefedt og kan bruges på lige fod med almindelig diesel i dieselmotorer.



### Boks 3: Produktion af biodiesel

Biodiesel produceres ved en transesterificering af planteolie. Olien (og andre fedtstoffer) består af tre fedtsyrer, som er bundet til glycerol som estere. Ved transesterificeringen erstattes glycerolmolekylet med tre methanolemolekyler, så der dannes tre nye fedtsyreestere (biodiesel) og et glycerolmolekyle. Processen bliver katalyseret af base, typisk kaliumhydroxid (KOH), og giver et meget højt udbytte (ca. 97 %).



Der er mange gode grunde til at producere biodiesel. Dieselmotorer har i mange år primært været brugt i lastbiler og busser og har været en belastning for miljøet, men lovkrav om partikelfiltre og grænser for svovlindholdet i diesel har løst problemet. I dag kører mange personbiler imidlertid også på diesel, og antallet stiger hvert år.

Biodiesel er på mange måder et bedre brændstof end almindelig diesel, fordi det giver en bedre og renere forbrænding og ikke indeholder svovl. Desuden smører biodiesel motoren bedre end almindelig diesel. Dog dannes der flere giftige *nitrogenoxider* ( $\text{NO}_x$ ) ved forbrænding af biodiesel end almindelig diesel, men med de nye meget effektive katalysatorer til rensning af udstødningen er dette et mindre problem.

### Svin mindsker svineriet

Der er naturligvis en grænse for, hvor meget biodiesel der kan produceres, da der er behov for store områder med rapsmarker, men der er alternativer til planteolien. Det danske firma Daka har startet et produktionsanlæg, hvor biodiesel fremstilles af slagteriaffald, typisk svinefedt (figur 12). På grund af den enormt store svinebestand i Danmark kan der produceres en del biodiesel herfra, og det er firmaets mål at udnytte al egnet svineaffald i Danmark og derved opnå en årlig produktion på ca. 100.000 tons, hvilket svarer til 5 % af Danmarks nuværende dieselforbrug (boks 4).

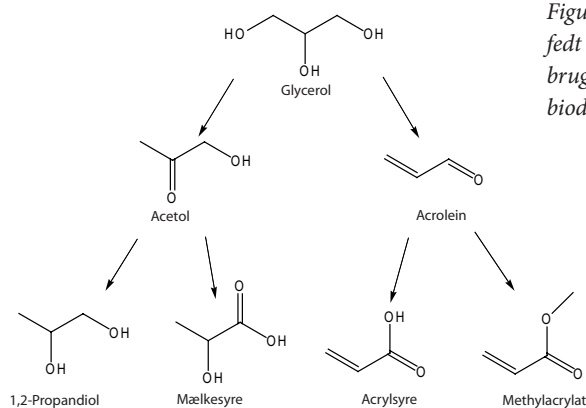
### Boks 4. Dansk produktion af biodiesel fra slagteriaffald

Årlig svineproduktion i Danmark: 25 mio.

Årlig affaldsmængde af svinefedt: 110.000 ton

Mulig produktion af biodiesel: 100.000 ton

Ved produktionen af biodiesel dannes som nævnt glycerol som biprodukt. Der produceres cirka 1 ton glycerol hver gang, der fremstilles 10 tons biodiesel, og da der allerede i dag er en temmelig stor produktion af biodiesel, står man med meget store mængder glycerol som restprodukt. Glycerol er i sig selv ikke noget særligt interessant kemikalie, det er et dårligt opløsningsmiddel, og det kan heller ikke bruges direkte som brændsel. Det er derfor oplagt at omdanne glycerol til andre mere anvendelige kemiske produkter, og igen gøres dette ved hjælp af nanokatalysatorer.



Figur 12. Slagteraffald. Svinefedt og andre slagterirester bruges også til at fremstille biodiesel.



Figur 13. Produktion af kemikalier fra glycerol.

I figur 13 er der vist nogle eksempler på kemiske produkter, der dannes fra glycerol ved katalytiske processer. De er alle yderst anvendelige og kan omdannes til andre interessante produkter. 1,2-propanediol erstatter ethylenglykol som antifrostvæske, mens mælkesyre kan polymeriseres til polymælkesyre, som er bionedbrydeligt plastik. Acrylsyre og methylacrylat, som i dag fremstilles fra naturgas, bruges faktisk allerede til produktion af polymerer. For disses vedkommende er der altså tale om, at råstofferne til fremstilling af polymerer kan fremstilles af biomasse frem for af naturgas.

### Lignin kræver hårdhændet behandling

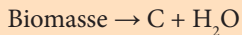
Indtil videre har vi beskæftiget os med de lettest nedbrydelige dele af biomassen, som kan omdannes til kemikalier ved hjælp af forholdsvis simple processer. Den sværest tilgængelige del af biomassen som for eksempel lignin er man nødt til at bruge barskere og mindre elegante metoder for at få hul på. En af metoderne kaldes *forgasning*. Ved forgasningsprocessen reagerer biomasse med oxygen eller vand til såkaldt syntesegas, der primært indeholder  $H_2$  og  $CO$ , men også carbondioxid ( $CO_2$ ) og vand. Denne syntesegas omdannes efterfølgende til en lang række produkter i forskellige katalytiske processer. Når biomassen udsættes for høj varme, starter en proces, der kaldes *pyrolyse* (græsk *pyr* = ild og *lysis* = spaltes). Her nedbrydes biomassen til små molekyler på gasform (primært vand), og der vil til sidst være en rest af carbon tilbage. Det dannede carbon oxideres (brændes) efterfølgende til  $CO$  og  $CO_2$  af det tilstedeværende oxygen. Carbon kan også

reagere med vand og danne  $H_2$  og  $CO$ . Selv hvis der ikke tilføres vand direkte til reaktionen, er der altid vand til stede, da det dannes ved processen.

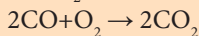
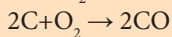
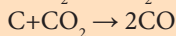
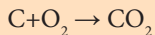
Der er tale om to forskellige kemiske processer, når der bliver tilført henholdsvis oxygen og vand til biomassen. Når der tilføres oxygen, foregår der en delvis forbrænding af biomassen, hvorved der dannes varme, som hjælper til at få processen til at køre. Når der i stedet for oxygen tilføres vand, er der behov for tilførsel af varme udefra, men til gengæld bliver der dannet mere  $H_2$  ved processen, da det primært er vand, der reagerer med det dannede carbon. Denne proces kaldes *dampreforming* (boks 5).

### **Boks 5. Kemiske reaktioner ved forgasningsprocessen**

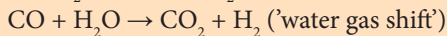
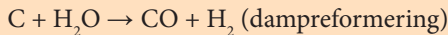
Ved opvarmning sønderdeles biomassen til primært carbon og vand:



Herefter oxideres carbon af det tilstedeværende oxygen gennem en række reaktioner til carbonmonooxid og -dioxid:

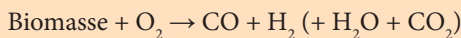


Herudover kan carbon og det dannede carbonmonooxid reagere med vand, hvorved der dannes hydrogen:



Den sidste proces kaldes for en '*water gas shift*'-reaktion, hvor gassens sammensætning ændres. Dele af  $CO$ -gassen omdannes gennem en reaktion med vand til  $CO_2$ . Disse reaktioner resulterer i dannelsen af en syntesegas, der består af  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  og  $H_2O$ .

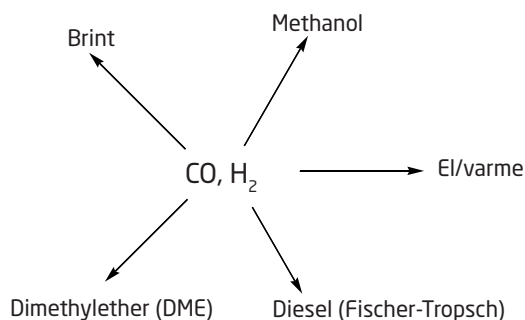
Nettoreaktion (ikke afstemt):



I forgasningsprocessen kan stort set alt organisk materiale omsættes ved at justere procesbetingelserne (temperatur, tryk, oxygentilførsel). Derfor er processen ideel til at omdanne materiale, der er svært at nedbryde på anden vis. Man kan for eksempel forestille sig, at når man har isoleret de let nedbrydelige dele fra biomassen (sukker og stivelse), kan resten (strå, blade og stængler) omdannes til syntesegas ved forgasning. Et andet oplagt råmateriale til processen er husholdningsaffald som plastik og madrester, der indeholder en del organiske forbindelser, som kan omdannes i reaktionen.

## En gas med mange muligheder

Syntesegas dannes i dag primært ved, at methan (naturgas) eller kul reagerer med vand-damp i den såkaldte dampreformeringsreaktion. I modsætning til kul og naturgas indeholder biomasse som tidligere nævnt meget bundet oxygen i sin struktur. Stivelse og cellulose indeholder for eksempel ca. 0,8 oxygenatomer per carbon, mens lignin indeholder ca. 0,3 oxygenatomer per carbon. Det betyder, at forskellige råmaterialer bruger forskellige mængder oxygen under omdannelsen til syntesegassen. For at undgå en fuldstændig forbrænding af biomassen til carbondioxid og vand er det derfor meget vigtigt, at oxygentilførslen reguleres omhyggeligt.



Den dannede syntesegas vil som nævnt indeholde  $H_2$ ,  $CO$  samt mindre mængder  $CO_2$  og  $H_2O$ . Denne gasblanding kan anvendes til en lang række formål som vist i figur 14.

Figur 14. Produkter, der kan dannes fra syntesegas.

Da syntesegas som nævnt er blevet produceret fra kul og naturgas i mange år, er der allerede en række etablerede processer til omdannelse af syntesegassen til værdifulde produkter, som også kan bruges til syntesegas lavet af biomasse. Methanol er et af de kemikalier, der bliver produceret mest af på verdensplan, og det bliver brugt til produktion af mange forskellige kemiske produkter. Syntesegassen kan desuden omdannes til en række forskellige brændstoffer, for eksempel har firmaet Sasol i Sydafrika siden 70'erne produceret syntetisk diesel fra syntesegas ved den såkaldte Fischer-Tropsch-proces. Ved processen omdannes carbonmonooxid og hydrogen til carbonhydrider, eksempelvis *alkaner*:



Processen er katalyseret af en jern- eller coboltkatalysator, hvor de aktive metalpartikler i nanostørrelse er spredt ud over en *inert* (kemisk inaktivt materiale) overflade.

Herudover kan syntesegassen oprenses til produktion af ren hydrogen eller omdannes til specialbrændstoffet dimethylether ( $(CH_3)_2O$  eller DME). DME er velegnet som brændstof i dieselmotorer, fordi det giver en renere forbrænding og derved reducerer partikeludslippet i forhold til traditionelle dieselmotorer. På lidt længere sigt kan man endda forestille sig DME blive anvendt som brændsel i brændselsceller.

Det er nødvendigt at have meget store anlæg til produktion af syntesegas, da processen bliver for ineffektiv i små anlæg. Derfor skal der enorme mængder biomasse til for at have en økonomisk forsvarlig produktion af syntesegas, hvis anlægget kun bruger biomasse som råstof. En mulig løsning på dette problem kunne være at omsætte biomassen sammen med kul eller naturgas i de eksisterende anlæg.

## Boks 6. Produktion af biomethanol

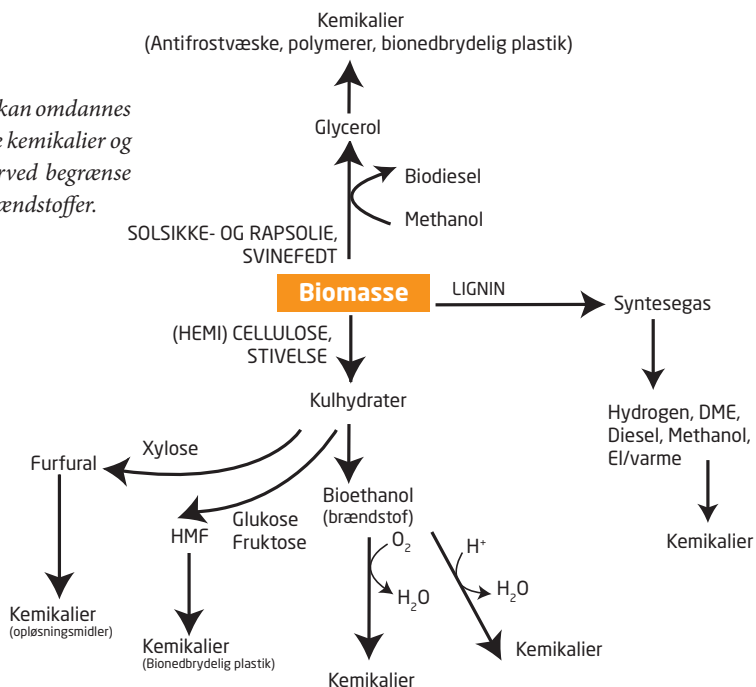
I Danmark forskes der i at anvende forgasningsteknologien til produktion af kemikalier og brændstoffer fra billige råmaterialer såsom træflis. Forgasning af træflis resulterer i syntesegas, som ved hjælp af en katalysator omdannes til biomethanol. I dag produceres methanol af syntesegas, der stammer fra naturgas, men i fremtiden vil biomethanol produceret af forgasset træflis formentlig vinde større og større indpas.

## Bioraffinaderiet i fremtiden

Det er absolut nødvendigt at finde et alternativ til den oliebaseerede produktion af brændstoffer og kemiske produkter. Svaret er ikke en enkelt ny råstofkilde, men må ligge i et samspil mellem flere teknologier.

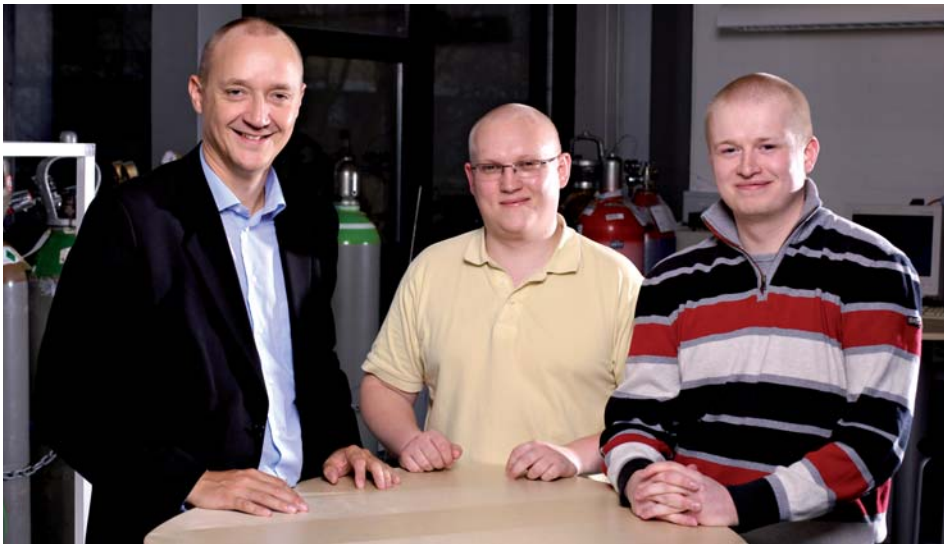
Alt tyder på, at vi i fremtiden vil have et endnu større energibehov til transportsektoren, end vi har i dag. Dette kan løses på mange måder, men det er oplagt, at energien kan komme fra vedvarende kilder som vind, vand, sol og bølgekraft. Men disse teknologier kan ikke løse problemet med produktion af kemikalier, idet man er nødt til at have et fysisk råmateriale at starte fra. Her bliver det nanokatalytiske bioraffinaderi uundværligt, da der her både kan produceres brændstoffer og kemikalier. Samtidig er produktionen meget fleksibel, så den kan justeres efter behov. Hvis der for eksempel er tilstrækkelig produktion af brændstof fra en anden kilde, kan produktionen i bioraffinaderiet omlægges til eksempelvis fremstilling af bioplastik. I figur 15 kan du se de mange forskellige produkter, som biomasse kan omdannes til, og som vi har gennemgået i dette kapitel.

Figur 15. Biomasse kan omdannes til mange forskellige kemikalier og brændstoffer og derved begrænse brugen af fossile brændstoffer.



Det er naturligvis nødvendigt, at vi udvikler nye kemiske og biokemiske processer til omdannelse af biomasse til alle de produkter, vi kender og er afhængige af i vores hverdag. Disse processer er allerede i gang med at blive udviklet, men endnu er kun de første spadestik taget. Udviklingen fortsætter uden tvivl, og vi vil se nye produktionsmetoder, der er mere effektive, billigere og giver bedre produkter.

Biomasse er på mange måder et bedre råstof til produktion af en række kemiske forbindelser end olie, idet biomassen allerede indeholder mange forskellige kemiske strukturer, der kan bygges videre på. Den traditionelle kemiske industri med olie som råmateriale har haft 100 år til at udvikle sig og forsyne os med alle de produkter og materialer, vi omgiver os med i dag. Først nu er der ved at blive opbygget en reel industri omkring omdannelse af biomasse. Hvem ved, hvilke nye produkter biomassen kan forsyne os med? Det bliver helt sikkert ikke kedeligt!



Kapitlets forfattere. Fra venstre: Professor Claus Hviid Christensen, Ph.d.-studerende Kresten Egeblad og Ph.d.-studerende Uffe V. Mentzel.