

*Af ph.d. studerende Anne Mette Frey, ph.d. studerende Asbjørn Klerke,
ph.d. studerende Johannes Due-Hansen og professor Claus Hviid Christensen*



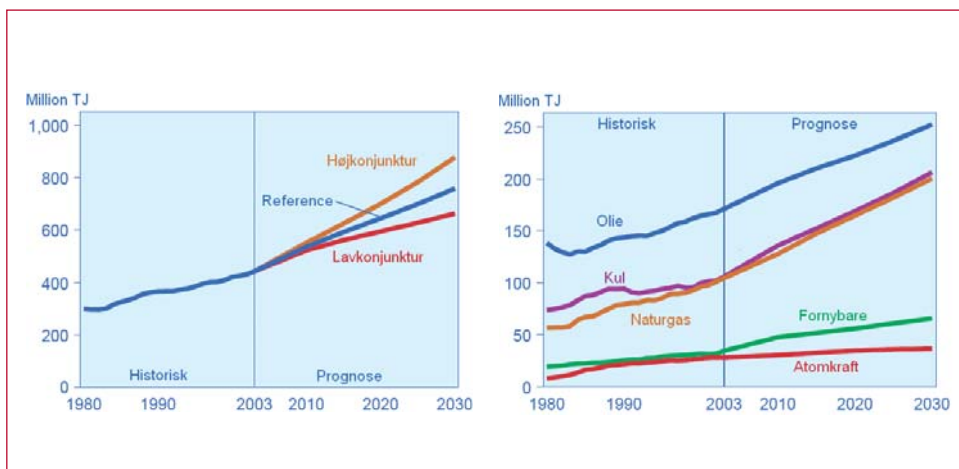
Biobrændsel – et varmt alternativ

Jordens befolkning står over for en af sine allerstørste udfordringer nogensinde: Hvordan skaffer vi energi til alle uden uacceptable påvirkninger af klimaet? Det er tvingende nødvendigt at undersøge, hvordan vi allerede nu kan ændre på vores energiforbrug. Alternativet vil være, at vi om få årtier står i en situation, hvor udbuddet af energi er mindre end efterspørgslen, og hvor koncentrationen af CO_2 i atmosfæren er blevet så stor, at det måske forårsager uoprettelige skader på det globale økosystem. I dette kapitel undersøger vi, hvordan brug af biobrændsel kan ændre vores energiforbrug i bæredygtig retning.

Energi- og klimaudfordringen

Hvis verdens energiforbrug stiger med samme tempo, som det har gjort de sidste 25 år, vil der snart opstå problemer med at dække behovet. Udviklingen i energiefterspørgslen hænger nøje sammen med levestanden, og så længe levestanden vokser, så vil behovet for energi ligeledes stige, som det ses i figur 1. Hundreder af millioner mennesker i Kina og Indien oplever i disse år markant større velstand. I disse lande arbejdes der nu intensivt på at skaffe de nødvendige energiresurser i form af olie, kul og naturgas til at drive væksten i hård konkurrence med de tidligere storforbrugere i Europa, USA og Japan. Energimangel bliver sandsynligvis den store barriere for udviklingen i

fremtiden. Olieforbruget, der i dag udgør 34 % af det totale energiforbrug, afspejler tydeligt dette. De fleste eksperter er enige om, at vi enten har nået, eller er tæt på at nå oliens produktionsmaksimum. Det medvirker til, at prisen på olie fluktuerer, og at selv små forstyrrelser i den globale olieproduktion medfører, at udbuddet af olie bliver mindre end efterspørgslen. Orkanen Katrina, der satte en stor del af olieproduktionen i den Mexicanske Golf i stå, viste klart markedets følsomhed, da olieprisen efter orkanen steg voldsomt. Dette skete til trods for, at den Mexicanske Golf kun står for en lille del af den globale olieproduktion, og selvom det kun tog kort tid at reetablere produktionen.



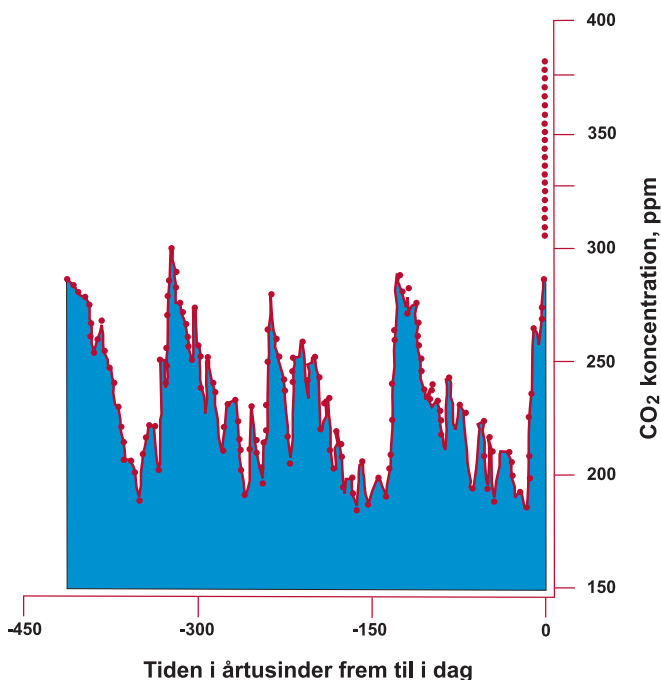
Figur 1. Udvikling i energiforbrug fra 1980 og fremskrevet til 2030. Til højre er andelen af de forskellige energikilder vist for samme tidsperiode (kilde: Energy Information Administration (EIA)).

Afbrændingen af de fossile resurser er desuden den væsentligste enkeltstående årsag til klimaudfordringen, altså global opvarmning og drivhuseffekt.

Som det ses i figur 2, er indholdet af CO_2 i atmosfæren vokset dramatisk det seneste år-

hundrede. Niveaueet er i dag højere end nogensinde tidligere, og vi vil fremover sætte ny rekord for CO_2 -indholdet i atmosfæren, så at sige hver dag, i takt med det øgede forbrug af fossile resurser.

Figur 2. Udviklingen i CO_2 i atmosfæren over de sidste årtusinder. CO_2 indholdet er vokset dramatisk siden indførslen af fossilt brændsel og forventes at sætte nye rekorder.



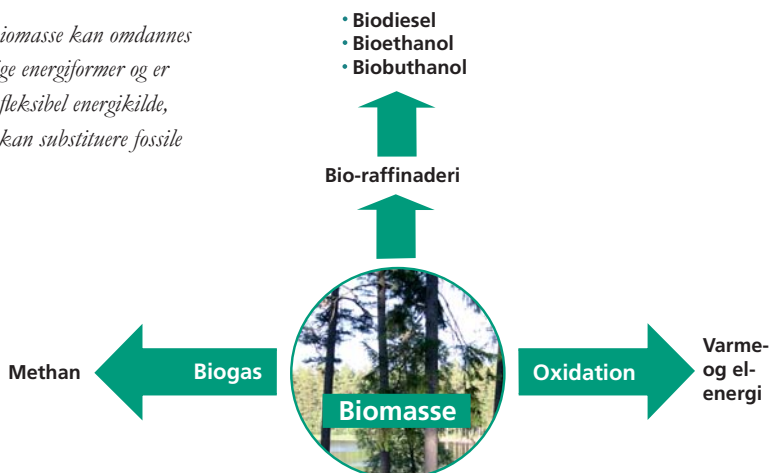
Alternative energikilder

I dag findes der flere teknologier inden for energisektoren, der på en bæredygtig måde kan gøre os mindre afhængige af de fossile resurser, og som ikke bidrager til yderligere CO₂-udslip. Heraf er de mere kendte teknologier: Solceller, solvarme, vindkraft, bølgeenergi, geotermisk energi, og biomasse (f.eks. halm, træ, majs). Af andre muligheder kan nævnes fissions- og fusionsenergi. Begge sidstnævnte er baseret på atomkernereaktioner og frigivelse af energi ved disse. I dag kommer næsten 7 % af verdens samlede energibehov fra kernekraft (fissionsenergi). Et minus ved fissionsprocesser er som bekendt dannelse af farligt, radioaktivt affald, der giver oplagrings- og sikkerhedsproblemer i årevis på grund af de høje halveringstider for affaldet. Solvarme, vindkraft, bølgeenergi og solceller er ikke forbundet med samme miljørisici, men har den ulempe, at de ikke leverer konstant energi, da de afhænger af vind og vejr. Ikke desto mindre står alene vindkraften i dag for 20 % af Danmarks elproduktion, og sammen med elektricitet udvundet ved forbrænding af biomasse og affald, udgør vindkraft størstedelen af den totale produktion af ”grøn” energi her i Danmark.

CO₂-neutrale biobrændsler

Biobrændsler kan bestå af f.eks. majs, sukkerrør, halm, træ og elefantgræs, som ved forbrænding frigiver energi i form af varme. I Danmark anvendes biobrændsler typisk i decentrale anlæg som brændeovnen i stuen eller i centrale kraftvarmeanlæg. Ved forbrænding af biobrændsler afgives drivhusgassen kuldioxid (CO₂), men der er tale om kuldioxid, som planterne inden for få årtier har optaget fra luften ved fotosyntese. Dermed afgiver biobrændslerne blot den CO₂, som de netop selv har brugt til opbygningen af deres plantelegeme – kuldioxid som, kort forinden, var en del af den daværende atmosfære. Biobrændsler er dermed CO₂-neutrale, men altså ikke CO₂-fri. De fossile brændstoffer (olie, kul, gas) har derimod været lagret i jorden i millioner af år, og er derfor ikke en del af den nuværende kuldioxidcyklus. Ved afbrænding af fossile ressourcer ændres det nuværende kuldioxidniveau derfor markant, når den dannede CO₂ tilføres atmosfæren. Siden midten af 1800-tallet er indholdet af kuldioxid vokset med ca. 30 % indtil i dag, hvor atmosfæren indeholder ca. 0,04% (370 ppm) CO₂.

Figur 3. Biomasse kan omdannes til forskellige energiformer og er dermed en fleksibel energikilde, der delvist kan substituere fossile resurser.



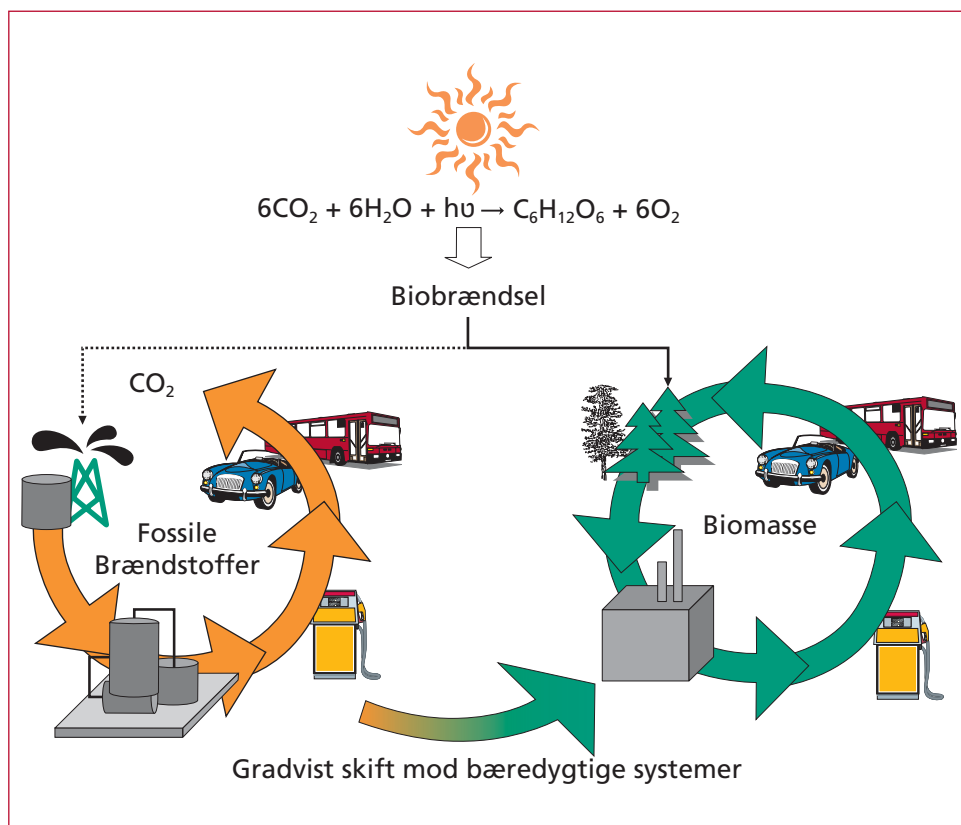
Biomasse som energibærer

Energi kan lagres på mange måder, f.eks. som olie, naturgas, og sukker. Der er dog stor forskel på, hvor let og effektivt energien fra disse kilder kan udnyttes. Hér vil vi se på energien, der er lagret i biomasse samt anvendelserne af denne som biobrændsel.

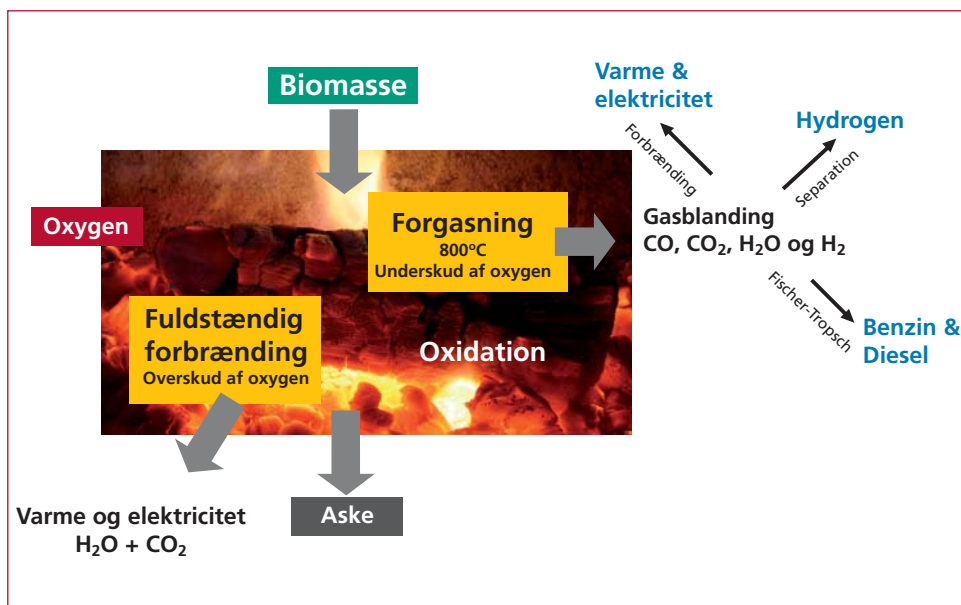
Begrebet biobrændsel dækker over alle former for brændsel, der er udvundet fra biomasse – enten forarbejdet eller uforarbejdet. Biomasse er generelt organisk materiale, som for nylig har været en del af et biologisk kredsløb. Ofte henfører betegnelsen til plantemateriale, der kan udnyttes som biobrændsel, men det inkluderer i princippet også dyr og affaldsprodukter fra dyr. Via fotosyntesen får planterne energi fra solen, som de bruger til at omdanne

vand og CO₂ til kulhydrater og oxygen. Således er lyset fra solen den egentlige kilde til al energi i biobrændsel.

Anvendelse af biomasse som energibærer er ikke nogen ny idé. Mennesker har eksempelvis i tusindvis af år afbrændt træ for at opvarme deres hjem. Den store miljømæssige fordel ved biobrændsel er, at afbrændingen er CO₂-neutral, og det er en fornybar resurse, da der konstant dannes biomasse i naturen og på dyrket jord. Ved at erstatte olie og kul med biomasse som brændstof vil det totale CO₂-udslip altså kunne mindskes, og derved reduceres denne kilde til drivhuseffekten. Dette kan tilmed, til en vis grad, gøres på en økonomisk favorabel måde. En del affald fra husholdninger, industri og landbrug, der ellers ville være spildproduk-



Figur 4. Carbon-kredsløbet viser, at der ved brug af bæredygtige energikilder, vil ske et skift mod et CO₂-neutralt kredsløb. Hvis fossile brændstoffer derimod anvendes, vil der være en netto-emission af kuldioxid.



Figur 5. Oxidation af biomasse kan forløbe på to forskellige måder: Enten ved en fuldstændig forbrænding, som det eksempelvis er tilfældet ved halmforbrænding i et kraftvarmeværk, eller ved en delvis oxidation, som det er tilfældet ved en forgasningsproces.

ter uden værdi, kan i stort omfang bruges som biobrændsler. Sådanne affaldsprodukter kan eksempelvis være strå fra korn, spildevand samt overskuds- og spildproduktion af fødevarer. Biomasse udgør i dag ca. 10 % af verdens totale energiforsyning og forventes at stige yderligere til at dække omkring 20 %. Dette kan gøres uden at påvirke fødevarerproduktionen eller forhindre andre nødvendige og vigtigere anvendelser af biomasse.

Det betyder dog også, at biomasse skal betragtes som en begrænset resurse og derfor skal anvendes med omtanke, idet biomasse næppe nogensinde vil kunne dække vores samlede energibehov. De store spørgsmål er derfor, hvad vi primært skal anvende biomassen til, og hvordan det gøres mest effektivt?

Forbrænding

Tør biomasse udnyttes mest energieffektivt ved at brænde det i et kraftvarmeværk. I

Danmark afbrændes allerede en del halm på kraftvarmeværkerne, hvorved der produceres varme og elektricitet. Effektiviteten i denne afbrænding kan blive så høj, at mere end 90 % af energien i biomassen udnyttes. Derfor er det utvivlsomt den mest energieffektive måde at bruge den tørre biomasse på. Restproduktet efter afbrændingen er en aske, der i en vis udstrækning kan bruges videre som gødning på markerne.

Forgasning

Ved forgasning af biomasse omsættes det organiske materiale ved underskud af ilt til syntesegas, dvs. gas bestående af CO , CO_2 , H_2O og H_2 , der kan bruges til en række formål. Biomassen i processen er typisk træ, halm eller affald, der ledes ind i en reaktor med en temperatur på 800-1000°C, hvor trykket kan varieres efter behov.

Ved processen dekomponeres det organiske

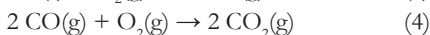
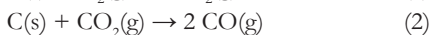
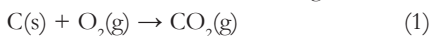
materiale først til carbon og vand ved opvarmning, og derefter sker der en delvis oxidation af det netop dannede carbon.

Kemiske reaktioner ved forgasningsprocessen

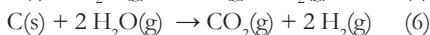
Ved forgasningsprocessen nedbrydes kulhydrater til carbon og vand:



Det dannede carbon kan så reagere videre:



Reaktioner 1-4 er de vigtigste reaktioner for forgasningsprocesserne. Her ser vi, at der dannes CO og CO₂. I praksis vil der altid være vand tilstede og derfor vil reaktionerne 5-7 også forløbe:



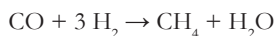
Resultatet er i sidste ende en gasblanding bestående af CO, CO₂, H₂O og H₂ dannes. Denne såkaldte syntesegas kan bl.a. bruges til at producere varme, elektricitet, hydrogen, benzin eller diesel.

Det eneste biprodukt, der er tilbage efter behandlingen i reaktoren, er uorganiske forbindelser, der danner en aske. Disse forbindelser kan stamme fra urenheder i biomassen, såsom kalium- og natriumsalte.

Hvis der har været svovlholdige forbindelser til stede i biomaterialet, må disse fjernes fra gassen, da det ellers kan medføre skadelige emissioner af SO₂ og SO₃. Typisk omdannes svovloxiderne til svovlsyre eller rent svovl. Selv om der hyppigt er nitrogenholdige forbindelser i biomassen, er dannelse af nitrogenoxider, generelt betegnet som NO_x, sjældent et problem, grundet den begrænsede tilstedeværelse af oxygen under forgasningen. Derimod dannes der ofte ammoniak, der let kan fjernes fra gassen og anvendes. Når gassen er rensat for uønskede biprodukter, kan den forarbejdes videre.

Syntetiske brændstoffer ved Fischer-Tropsch processen

Syntesegas fra forgasningsprocessen (CO, CO₂, H₂O og H₂) kan benyttes til at opnå en bred vifte af petrokemiske produkter. Biomassen kan således anvendes til at få andre produkter end blot varme og elektricitet. Her er især Fischer-Tropsch processen en vigtig fremtidig teknologi, da man derved kan fremstille syntetisk benzin og diesel. Ved processen reagerer CO og H₂ med hinanden over en metalkatalysator, hvorved der dannes carbonhydrider af forskellige længder. I det simpleste tilfælde dannes der blot methan ved reaktionen



To carbonatomer (fra CO som bliver spaltet på metaloverfladen) kan også binde til hinanden på katalysatoren under indflydelse af hydrogen. Denne polymerisations-mekanisme kan således fortsætte, hvorved der dannes lange kæder af carbon, som så kan anvendes til eksempelvis benzin og diesel.

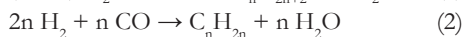
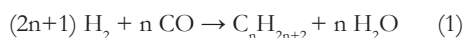


Kapitlets forfattere: Fra venstre ph.d. studerende Asbjørn Klerke, ph.d. studerende Anne Mette Frey, ph.d. studerende Johannes Due-Hansen og professor Claus Hviid Christensen.

Fremstilling af syntetiske brændstoffer ved Fischer-Tropsch processen

Ved Fischer-Tropsch processen dannes carbonhydrider, primært alkaner og alkener, ved at lade CO og H₂ reagere over en metalkatalysator.

Reaktionsligning (1) viser, hvordan der kan dannes alkaner, mens reaktionsligning (2) viser, hvordan der kan dannes alkener:



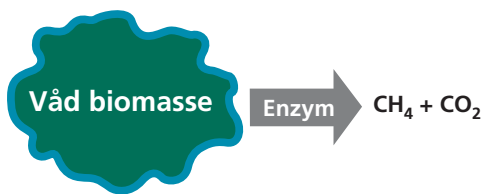
Hvis carbonkæderne har en længde svarende til C₅-C₁₁, kan blandingen bruges som benzin, og hvis kæderne er lidt længere, typisk C₁₂-C₁₈, kan blandingen bruges som diesel. Kvaliteten af dieselprodukterne er meget høj, da disse vil indeholde meget få aromater og næsten intet svovl samtidig med, at de har et højt cetantal. Dette betyder mindre forurening, når dieselen anvendes i biler sammenlignet med almindelig benzin eller diesel fremstillet fra fossile produkter. Derimod har benzin lavet ved Fischer-Tropsch et relativt lavt oktantal.

I dag laves der primært voks ved processen (dvs. meget lange carbonkæder, helt op til C₁₀₀), der bagefter nedbrydes til carbonkæder af den ønskede længde.

Biogas

Biogas kan laves ved en biologisk anaerob (iltfri) proces, hvor der dannes ca. 60 % methan og 40 % kuldioxid ud fra biomassen. Til dette anvendes typisk våd biomasse, der har et relativt lavt energiindhold og derfor er vanskelig at anvende til afbrænding. Biogasprocessen er således uhyre nyttig, da der ikke mindst i landbruget produceres store mængder vådt affald, der ellers ikke kan omsættes til energi på anden vis. Våd biomasse kan eksempelvis være gylle tilsat planteaffald fra husholdningen og fødevarerindustrien eller spildevand med et højt indhold af organisk materiale. Det flydende materiale pumpes ind i en anaerob beholder, hvor temperaturen er 35-50°C. I beholderen sørger methanbakterier, der indeholder enzymer, for en omdannelse af materialet, som beskrevet ved reaktionsligningen $(C_6H_{12}O_6)_n \rightarrow 3n CH_4 + 3n CO_2$ og illustreret i figur 6.

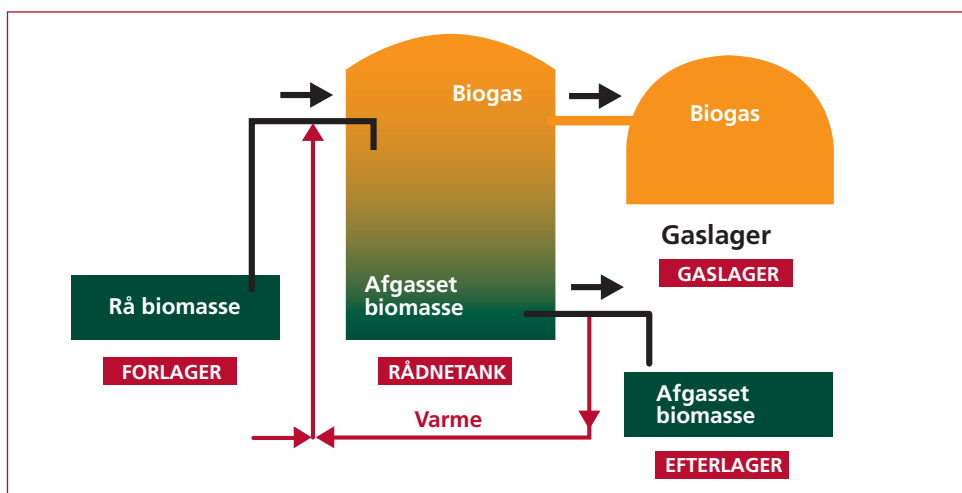
Normalt omdannes cirka halvdelen af tørstof-fet til biogas i løbet af 2-3 uger. Den resterende masse kan det af økonomiske og tidsmæssige årsager sjældent betale sig at omdanne, men dette kan i stedet bruges som gødning. Biogassen afbrændes herefter, hvorved der dannes elektricitet og varme.



Figur 6. Dannelse af biogas ud fra våd biomasse.

I Danmark findes der i øjeblikket omkring 20 større biogasanlæg og en række gårde har mindre anlæg, hvor kun små mængder organisk affald fra gården selv og eventuelt et par nabogårde omdannes. I Tabel 1 ses effektivitetsgraden ved omsætning af biomasse til biogas og videre til elektricitet. Perspektivet i biogasprocessen kan illustreres ved, at en enkelt ko producerer ca. 22 tons gylle om året, og det svarer til energien i 308 l fyringsolie.

Ud over at være energieffektiv er en anden fordel ved biogasprocessen, at lugtgenerne fra landbrugsproduktionen reduceres, da nogle af de ubehagelige lugtstoffer i gylle nedbrydes ved processen. Når gødningen efterfølgende spredes, lugter det således mindre og lugtgenerne forsvinder hurtigt.



Figur 7. Illustration af et biogasanlæg.

Tabel 1. I tabellen ses hvor meget biogas der dannes pr tons af forskellige typer gødning, ligesom det ses hvilken energimængde, det svarer til, hvis det omregnes til fyringsolie.

Organisk materiale	Biogas dannet fra organisk affald [m ³ gas/ton materiale]	Energiækvivalent i fyringsolie [l]
Kvæggylle	22	14
Svinegylle	22	14
Gødning fra fjerkræ	50-100	33-65
Slagteriaffald, mave-tarm affald	40-60	26-39
Slagteriaffald, fedtholdigt	>100	>65
Fiskeolieaffald	100-1000	65-650

Bioraffinering

Transportsektoren er af afgørende betydning for samfundets effektivitet og dynamik, men samtidigt en af de absolut største bidragsydere til emissionen af drivhusgasser. I EU er stort set alle køretøjer benzin- eller dieseldrevne, og de står tilsammen for omkring en tredjedel af unionens samlede CO₂-udslip. Selvom bilerne i dag er blevet mere effektive og udslippet af CO₂ pr. kørt km er lavere end før, er der alligevel en samlet stigning i CO₂-udledningen fra transportsektoren. Fra 1990 til 2004 voksende CO₂-emissionen fra transportsektoren i Danmark med 23 %. Dette bidrag forventes at stige yderligere over de næste år, hvis der ikke sættes ind med ny teknologi, så biler og lastbiler bliver gjort mere miljøvenlige.

Alternativerne skal i brug så hurtigt som muligt, og derfor er det fornuftigt at se på løsninger, der umiddelbart kan anvendes uden forudgående større ændringer af de eksisterende køretøjer eller af infrastrukturen til transport af brændstof. Bioraffinering er i den forbindelse særlig lovende, da teknikken giver brændstoffer, der i et vist omfang direkte kan erstatte benzin og diesel. Bioraffinering deles op i to typer: En biologisk, hvor der ved fermentering

fremstilles alkohol (bioethanol fra kulhydrater), og en kemisk, hvor der ved reaktionen mellem naturlige fedtsyrer og methanol dannes fedtsyreester, også kaldet biodiesel.

Bioethanol

Ethanol som brændstof til biler er på ingen måde et nyt eller ukendt fænomen, men kan dateres tilbage til tidligt i sidste århundrede. Henry Ford's Model T (Tin Lizzy) der blev produceret 1908-1927 var designet til at køre på alkohol, benzin eller en blanding af de to. Ford brugte faktisk ethanol produceret ud fra biologisk materiale, og man kunne derfor med rette også kalde drivmidlet for bioethanol.

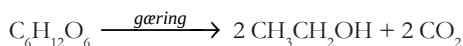
Den billige udvinding af fossile brændstoffer tog dog fart, og derfor udkonkurrerede benzin og diesel hurtigt ethanol som vigtigste drivmiddel, og ethanol-drevne biler forsvandt stort set fra markedet.

I begyndelsen af dette årtusinde er biobrændstoffer igen for alvor kommet på den internationale dagsorden og bioethanol er i dag et af de mulige alternativer, hvis anvendelse kan reducere samfundets behov for olie og samtidig sænke udledningen af CO₂.

Hvad er bioethanol?

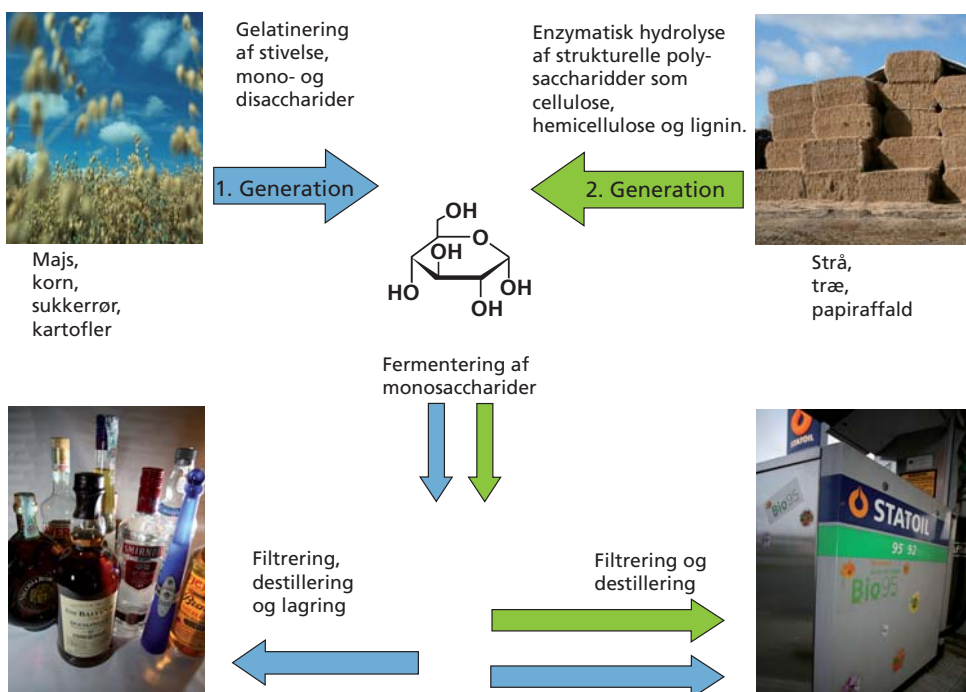
Bioethanol er ethanol fremstillet ud fra biomasse. Bioethanol kan fremstilles ved gæring af de kulhydrater, som findes i stort set alle typer af planter og afgrøder. Generelt skelnes der i dag mellem to procesteknologier til industriel fremstilling af bioethanol, de såkaldte første- og andengenerationsprocesser.

I førstegenerationsprocesser produceres bioethanol fra sukker- og stivelseholdige afgrøder, som f.eks. sukkerrør, sukkerroer, majs og korn. Det er en kendt og udbredt metode, hvor det er nemt for gærcellerne at nedbryde stivelsen til monosaccharider og omdanne det til ethanol ved reaktionen



Her er der tale om biomasse, som principielt også kan bruges som foder og fødevarer, og derfor har en ret høj råvarepris. Udover det økonomiske aspekt er der også et etisk problem ved at anvende fødevarer til biobrændsel samtidig med, at der i visse egne af verden er mennesker, som dør af sult. Det vil således være mere optimalt at benytte affaldsprodukter som råstof – og her kommer andengenerationsprocesserne ind i billedet.

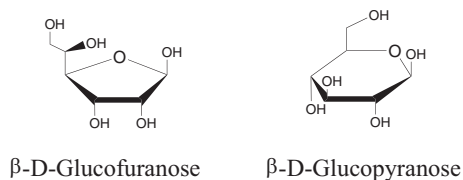
Andengenerationsprocesserne fremstiller nemlig bioethanol ud fra forskellige fiberholdige restprodukter som f.eks. halm, træ og papiraffald. De er alle kendetegnet ved et højt indhold af lignocellulose. Lignocellulose er en fællesbetegnelse for de vigtigste bestanddele i plantefibre, og det dækker over cellulose, hemicellulose og lignin.



Figur 8. Illustration af første- og andengenerations processer til bioethanolfremstilling.

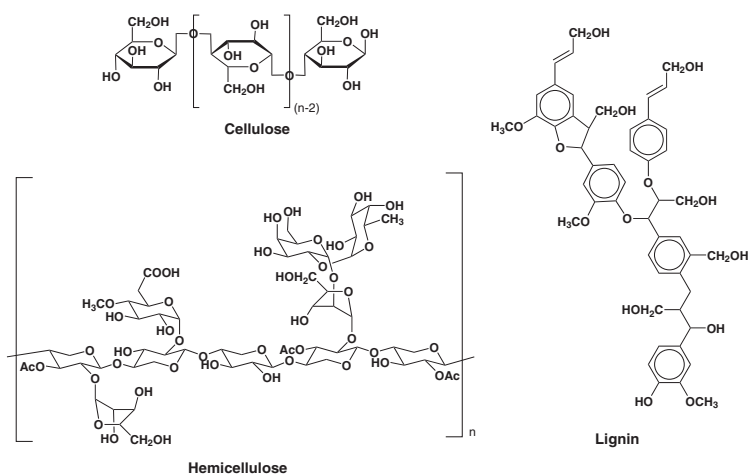
Plantebestanddele

Vigtige byggesten i planter er de polymere kæder: Cellulose, hemicellulose og lignin. Cellulose består af lange kæder af glucoseenheder. Disse enheder består af cykliske seksleddede carbonatomer, kaldet hexoser.



Figur 9. Haworth-projektion af glukosens struktur som fem- og seksleddet ring.

Hemicellulose er et heterogent polysaccharid bestående af kæder af monosaccharider med hhv. fem og seks kulstofatomer, kaldet pentoser og hexoser.



Figur 10. De vigtigste byggesten i planter; Cellulose, lignin og hemicellulose.

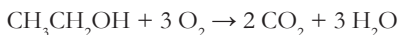
Hemicellulose forefindes i cellevæggen hos planter, men i modsætning til cellulose er dens fysiske styrke lav. Lignin er en klasse af store og uhyre komplekse makromolekyler bestående af polymerer af forskellige aromatiske enheder, som tilføjer mekanisk styrke til cellevæggen og dermed til hele planten. Fordi ligninet er svært at nedbryde, virker den som et beskyttende lag for cellulosen og hemicellulosen.

For at anvende lignocellulose til produktionen af bioethanol, skal monosacchariderne først frigøres. At frigøre monosacchariderne fra råstofferne er dog ikke helt simpelt, da lignin virker som et beskyttende lag, der vanskeliggør biologisk nedbrydning af den indkapslede cellulose og hemicellulose. Disse problemer kan overkommes ved at forbehandle lignocel-

lulose ved forhøjet temperatur og evt. under tryk, hvilket hjælper med til at nedbryde polymerstrukturen. Dekomponeringen af lignocellulosen kan også kombineres med enzymatisk hydrolyse. Derved kan den nedbrudte lignocellulose benyttes til fremstillingen af bioethanol gennem gæring af monosacchariderne.

Anvendelse af bioethanol i biler

Bioethanol er et direkte erstatningsprodukt for benzin, idet alle biler nemt kan køre på en blanding af 10 % bioethanol og 90 % benzin, uden at bilen skal ændres. Når ethanol afbrændes, sker det efter følgende exoterme reaktion



Selvom der er mange fordele ved at bruge bioethanol som brændstof, så er der også enkelte ulemper. Når der tilsættes ethanol til almindelig benzin, sker der en forøgelse af benzindamptrykket, og det får nogle af de flygtige organiske forbindelser til at fordampe lettere, og de udgør derved en større sundhedsmæssig risiko. Dette er formentlig blot en mindre teknisk udfordring, som der må findes en løsning på, inden bioethanol for alvor kan udnyttes som brændstof.

Forskning og udvikling inden for bioethanol som brændstof kan således bidrage til at opnå

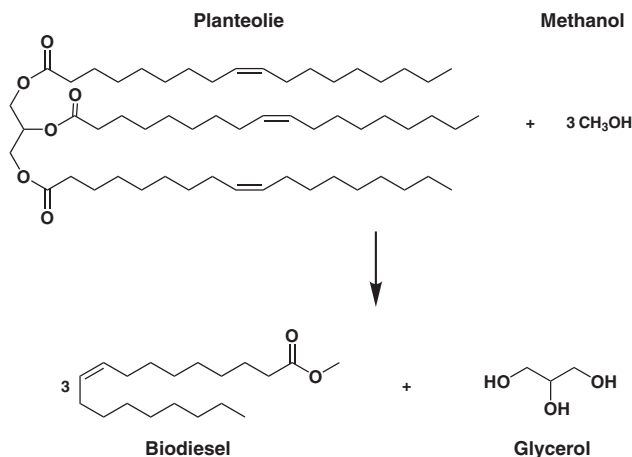
et renere miljø, hvor afhængigheden af fossile ressourcer er mindre. Derfor vedtog EU-kommissionen i 2003 et biobrændstofdirektiv. Direktivets mål er, at biobrændstof i 2005 skal udgøre 2 % af brændstofforbruget, stigende til 5,75 % i 2010. Dette svarer til, at der i EU vil være et årligt bioethanolbehov på 11,5 mia. liter fra 2010.

Biodiesel

Dieselmotoren er den mest effektive og miljøvenlige motortype og allerede helt dominerende i lastbiler og busser. Effektiviteten skyldes, at dieselmotoren har en væsentlig højere virkningsgrad end en benzinmotor, nemlig omkring 40-50 % til sammenligning med benzinmotorens ca. 25-30 %. Dieselmotoren har desuden den fordel, at den i sit design er mindre kompliceret og har en længere holdbarhed end benzinmotoren. Tidligere var dieselmotoren berygtet for at producere store mængder parti-

Fremstilling af biodiesel

Eksempel på et reaktionsskema for omdannelsen af planteolie til biodiesel, som i dette tilfælde har bruttoformlen



Reaktionen katalyseres af KOH og foregår ved 35-65 °C og 1 bar. Reaktionstiden er typisk på 1-6 timer og udbyttet af biodiesel er ca. 97 %.

Produktionen af biodiesel i EU er i dag på ca. 3,2 mill. tons pr. år.

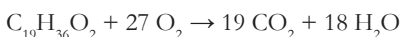
kelforurening og store lugtgener. Det problem er blevet løst, efter indførelsen af stramme restriktioner på svovlindholdet i dieselolie og krav om partikelfiltre.

Dieselmotoren forventes således at blive fremtidens dominerende motortype i personbiler. Det er derfor interessant at undersøge de grønne brændstoffer, der kan bruges i netop denne type motor. Her er biodiesel et oplagt valg af flere grunde, som vi vil se nærmere på. Biodiesel fremstilles fra planteolie og vil i Danmark typisk være baseret på rapsolie eller sennepsolie, men også andre planteolier kan anvendes. Biodiesel fremstilles ved at reagere planteolie med methanol.

Fra reaktionen fås to hovedprodukter: Den ønskede biodiesel samt biproduktet glycerol. At finde nye anvendelsesmuligheder af glycerol vil blive en særlig udfordring i fremtiden, når produktionen af biodiesel formentlig øges. I dag findes ikke et marked for glycerol, der vil være stort nok til at aftage biproduktet, og medmindre et sådant marked opstår, vil glycerolen skulle bortskaffes som affald. Glycerol er derfor et interessant råstof at kigge på som udgangspunkt for andre kemiske processer.

Biodiesels egenskaber

For at sammenligne dieselolie og biodiesel som brændstoffer, er det nyttigt at kigge på forbrændingsegenskaber. Afbrændingen af biodiesel dannet ud fra planteolie sker ved reaktionen



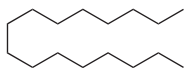
Ved afbrænding af biodiesel spiller cetantallet en vigtig rolle.

Dieselmotorer fungerer optimalt med et brændstof, der har et cetantal på 45-50, hvilket er typisk for almindelig dieselolie. Biodiesel har et cetantal på 40-50, og det kan derfor anvendes i en dieselmotor uden nogen modifikationer.

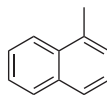
Der er dog stadig visse tekniske udfordringer med indførsel af biodiesel, først og fremmest fordi de mekaniske egenskaber for biodiesel ikke opfylder helt de samme standarder som almindelig dieselolie. Den kemiske sammensætning af biodiesel er væsentlig anderledes end for dieselolie.

Cetantal

Antændings- og forbrændingsegenskaberne bliver for dieselolie opgivet som et cetantal. Definitionen af cetantal er baseret på egenskaberne af to molekyler:



$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$
n-hexadecan (cetane)
defineret cetantal 100



$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$
 α -methylnaphthalen
defineret cetantal 0

Definitionerne henfører til, hvordan de to forbindelser antænder under helt specifikke forbrændingsbetingelser. Et højt cetantal giver en kort forsinkelse fra injektion til antænding, mens et lavt cetantal giver en lang forsinkelse af antændingen. Normalt findes cetantallet ved opslag i et cetantalsindeks, da en eksperimentel bestemmelse er svær.

	Viskositet, γ [$10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (40°C)]	Flydepunkt [°C]
Biodiesel fra rapsolie	4,6	-4
Dieselolie	2,5	-27
Vand	0,658	0

Biodiesel har således højere viskositet, hvilket betyder, at væsken er mere sej og derfor er sværere at pumpe rundt i brændstofsyste-
met. En konsekvens af den højere viskositet er, at flydepunktet ligeledes er højere. Flydepunktet er vigtigt, da det angiver, ved hvilken tempera-
tur brændstoffet ikke længere er væske, men er blevet til en gelé, der ikke kan pumpes rundt i brændstofsyste-
met. Det er derfor vigtigt, at flydepunktet ligger væsentligt under normalt forekommende vintertemperaturer. Det kan

derfor blive nødvendigt at anvende flyde-
punktsnedsættende tilsætningsstoffer i biodie-
sel, hvis det skal kunne anvendes i regioner,
hvor kolde vintre ikke er unormale.

Biodiesel har desuden andre egenskaber som
opløsningsmiddel end almindelig dieselolie,
og det kan derfor være nødvendigt at forbedre
visse materialer som pakninger og andre gum-
midele, så man undgår, at disse med tiden bli-
ver opløst.

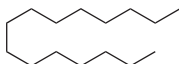
Miljøfordele ved biodiesel

Biodiesel giver en renere forbrænding end
almindelig dieselolie, da det ikke indeholder
svovl, og fordi indholdet af aromatiske for-
bindelser er meget lavt. Dette betyder en re-
duktion i partikelforureningen på ca. 50 % i
forhold til almindelig dieselolie, et forhold der

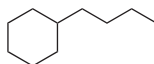
Bestanddele af dieselolie og biodiesel

Dieselolie består af ca. 75 % mættede carbonhydrider og 25 % aromatiske carbonhydrider, hvor molekylstørrel-
sen normalt er mellem C_9 - C_{23} . Tre eksempler på dieselolie bestanddele er givet, en n-paraffin, en cycloalkan og en
aromatisk forbindelse:

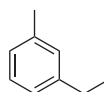
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$
n-pentadecan
cetantal 95



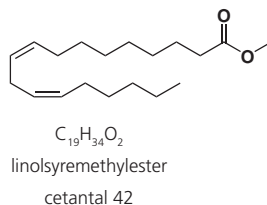
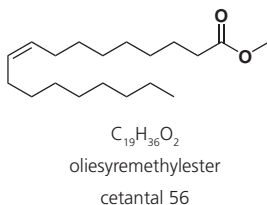
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$
n-butylcyclohexan
cetantal 47



$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$
1,3-diethylbenzen
cetantal 9



Biodiesel består af methylestere af fedtsyrer. For rapsolie er de to vigtigste fedtsyrer oliesyre ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), der udgør 55-
60 %, og linsyre ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$), som bidrager med 20-25 %. De sidste 15-25 % udgøres af en blanding af forskellige
andre fedtsyrer. Olie- og linsyre giver ved reaktion med methanol de to methylestere:



har en stor betydning for luftkvaliteten i byerne. Den renere forbrænding reducerer også udledningen af drivhusgasserne kulmonoxid og uforbrændte carbonhydrider med hhv. 50 % og 67 %.

En ulempe ved biodiesel er, at det resulterer i en øget forurening med nitrogenoxider på ca. 10 % i forhold til emissionen ved brug af almindelig diesel. Dette problem vil formentlig blive løst i nærmest fremtid, da der i øjeblikket er ved at blive gennemført et lovkrav om NO_x -fjernelse fra dieselmotorer, f.eks. ved indførelse af nye katalysatorer på disse køretøjer.

Biomasse i fremtiden

Hvad enten biomasse udnyttes ved en fuldstændig forbrænding, forgasning, til fremstilling af bioethanol, biodiesel eller ved en anden teknologi, så er den et interessant alternativ til de fossile brændstoffer. Biomasse er dog en begrænset ressource, der ikke kan dække hele vores energibehov. Derfor er biobrændsel kun et delelement i fremtidens løsningsmodel, og vi bør nøje overveje, hvordan vi bedst udnytter biomasse som energikilde. De kommende kemiingeniører kommer til at spille en vigtig rolle i beslutningsprocesserne omkring sammensætningen af vores energiforsyning. De vil spille en hovedrolle, når det gælder om at sikre, at de tilgængelige ressourcer udnyttes optimalt på en grøn og bæredygtig måde.

Forfattere



Ph.d. studerende Anne Mette Frey



Professor Claus Hviid Christensen



Ph.d. studerende Johannes Due-Hansen



Ph.d. studerende Asbjørn Klerke