

Bæredygtig biodiesel med enzymer

Enzymteknologi åbner nye muligheder for en mere bæredygtig biodiesel, sammenlignet med teknologien vi anvender i dag

Af Mathias Nordblad¹, Yuan Xu¹, Ivan T. Herrmann², Michael Hauschild², Thomas Jensen³, Jesper Brask⁴ og John M. Woodley¹

¹DTU Kemiteknik, ²DTU Management, ³Emmelev A/S, ⁴Novozymes A/S

Biobrændstof, herunder biodiesel, er en vigtig brik i puslespillet om at nedbringe transportsektorens CO₂-udslip. Andre brikker er alternative transportformer, mere energirigtige biler og på længere sigt el- og hydrogenbiler. På trods af at biodiesel baseres på vedvarende råstoffer, er bæredygtigheden til debat. I et nyt projekt ("Sustainable Biodiesel" støttet af Højteknologifonden) mellem DTU, Aarhus Universitet, Novozymes A/S og Emmelev A/S er målet at udvikle en mere bæredygtig biodiesel (faktaboks 1). Nøglen er at bruge enzymteknologi i produktionsprocessen.

Biodiesel produceres i dag fra triglycerider og frie fedtsyrer ved forestring/alkoholyse med methanol (faktaboks 2, side 12). Det er tidligere blevet foreslået at benytte planteolier direkte i dieselmotorer. Konverteringen af glyceriderne til mindre fedtsyrestre (methylestre, FAME; ethylestre, FAEE) nedsætter dog dramatisk viskositeten, hvilket giver en renere forbrænding (specielt i koldere egne). Dette blev udviklet op gennem

1990'erne, og biodiesel er i dag defineret som FAME i europæiske og amerikanske normer.

Al den biodiesel, der fremstilles i dag (ca. 10 mio. tons), er produceret med kemisk katalyse. Det er en simpel og velfungerende reaktion for rene planteolier. Udfordringen for de kemiske katalysatorer kommer, når lavkvalitetsolier benyttes som råmateriale, idet der så skal benyttes både en sur og en basisk katalysator. Desuden virker de kemiske katalysatorer bedst med methanol (FAME), mens ethanol (FAEE) giver en række problemer med vandindhold og langsomme reaktioner. Enzymer (lipaser) kan være løsningen på disse problemer.

Man har længe kendt til teknologien omkring anvendelsen af enzymer som biokatalysatorer til fremstillingen af biodiesel. En stor fordel med enzymatisk produktion af biodiesel er, at man i en forholdsvis simpel proces kan omdanne olier, inkl. lavkvalitetsolier med højt indhold af frie fedtsyrer, til biodiesel. Andre fordele, som vist i figur 1, inkluderer et lavere energi- og vandforbrug, substitution af stærke syrer og baser med en biologisk katalysator, at biproduktet glycerol kommer rent ud, samt de forbedrede muligheder for at anvende bioethanol i stedet for methanol.

Men den helt store udfordring mht. enzymatisk biodiesel er, at kunne opskalere en sådan proces og samtidig gøre den økonomisk rentabel.



Figur 1. Positive miljøpåvirkninger med enzymatisk FAEE-produktion.

Faktaboks 1. "Sustainable Biodiesel"-projektet

"Sustainable Biodiesel" er et samarbejde mellem DTU Kemiteknik og DTU Management, Aarhus Universitet, Emmelev A/S samt Novozymes A/S. Projektet, der begyndte i september 2008 og løber i 3½ år, har et total budget på 33 mio. kr., hvoraf Højteknologifonden bidrager med 17 mio. kr. Formålet med projektet er at udvikle teknologien til produktion af næste generation bæredygtig biodiesel, komplet med kvantitativ dokumentation af miljøbelastningerne. Arbejdsfordelingen mellem partnerne er som skitseret nedenstående:

- DTU Kemiteknik. Gruppen ledet af John Woodley vil fokusere på procesdesign, herunder at bestemme den optimale reaktortype.
- DTU Management. Gruppen ledet af Michael Hauschild er ansvarlig for livscyklusvurderinger (LCA) af den/ de udviklede processer.
- Aarhus Universitet, Molekylærbiologisk institut. Xubing Xu's gruppe vil bidrage med fundamentale studier af enzymkinetik og analysemetoder.
- Emmelev A/S. Emmelev er en dansk biodieselproducent, hvis bidrag til projektet i form af markedsindsigt og vareprøver, vil komme til at spille en stor rolle.
- Novozymes A/S. Udvikler de immobiliserede enzymer der skal erstatte de kemiske katalysatorer i biodieselprocessen.

Olier

Udgiften til rene, vegetabiliske olier er typisk op mod 85% af de totale biodiesel produktionsomkostninger. Der er således en stor gevinst at hente, hvis lavkvalitets (lavpris)-olier kan udnyttes [1]. Når der er et marked for biodiesel fra rene olier, skyldes det statslige tilskudsordninger og regler for obligatorisk iblanding. Biodiesel kan i dag ikke konkurrere med fossil diesel på prisen. Også fra et miljømæssigt synspunkt vil det utvivlsomt være en fordel at gå fra madolier til spildolier. Det kan blot ikke erstatte hele biodieselproduktionen, da mængderne (af eksempelvis brugt fritureolie) er for små.

De vigtigste planteolier til biodiesel er soja-, raps-, palme- og jatrophaolier. De fleste af de tilgængelige vegetabiliske olier er almindelige madolier. Jatrophaolie anvendes ikke til madproduktion, men dyrkes specifikt med henblik på biodieselproduktion i store områder i lande såsom Kina og Indien. Selvom man i fremtiden med gensplejsning har udsigt til at udvikle afgrøder med et højt indhold af olie [2], vil der stadig være debat om brug af fødevarer og landbrugsjord til brændstof.

Et andet interessant og lovende råmateriale er olie udvundet fra mikroalger, der potentielt kan produceres i meget stor skala, idet mikroalger gror ekstremt hurtigt og udnytter sollys mere effektivt end planter [3]. Endvidere har mikroalger den klare fordel, at de ikke konkurrerer med andre afgrøder om landbrugsjorden.

Alkoholer

Methanol anvendes i dag i stor skala i biodieselproduktionen. Et

af målene med "Sustainable Biodiesel"-projektet er at erstatte denne methanol med (bio)ethanol, hvilket vil give en række fordele:

- Med bioethanol fås et 100% biobrændstof (med FAME er det kun oliedelen, der er "bio").
- Ethanol er mindre giftigt end methanol.
- Ethanol er mere kompatibelt med en enzymatisk proces end methanol.
- Med øget bioethanolproduktion og stigende oliepriser kan det forventes, at prisforskellen mellem ethanol og methanol vil falde.
- FAME og FAEE har stort set identiske egenskaber, men det teoretiske FAEE-produktionsudbytte fra 1 kg olie er større end det tilsvarende FAME-udbytte (pga. den større molvægt af ethanol).

Enzymer

For at gøre en enzymatisk biodieselproces økonomisk rentabel er det nødvendigt, at enzymerne genanvendes. Den letteste måde at gøre det på er ved at benytte immobiliserede enzymer, hvor enzymerne sidder fast på og i små porøse partikler (typisk 0,1–1 mm i diameter). Partiklerne kan være uorganiske materialer (f.eks. silika) eller plastpolymere (f.eks. polystyren). Immobiliserede enzymer kan således genbruges efter en simpel filtrering af reaktionsblandingen, eller de kan pakkes i kolonner til brug i en kontinuerlig proces. Desuden har immobilisering generelt en positiv effekt på enzymernes stabilitet (over for solventer og høje temperaturer), ligesom immobilisering gør selve håndteringen lettere. Endelig, i modsætning til enzymer i vandig opløsning, kan immobiliserede enzymer tilsættes uden der samtidig introduceres vand i systemet. Immobiliserede lipaser anvendes allerede i dag i stor skala i fedt- og olieindustrien til interesterificering af triglycerider i fremstillingen af margarine (for at tilpasse smeltepunktet) [4].

For at gøre en enzymatisk biodieselproces rentabel er det afgørende at sikre en god levetid af de immobiliserede enzymer.



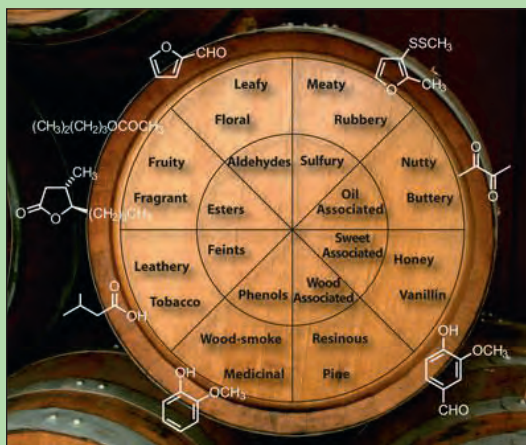
Figur 2. Emmelev A/S er en dansk biodieselproducent. Produktionen er i dag baseret på rapsolie og traditionel kemisk katalyse.

Flere faktorer påvirker levetiden, herunder urenheder i olien (oxiderationsprodukter m.m.), alkoholen, temperaturen, glycerol og vandkoncentration [5]. Generelt er immobiliserede enzymer dyrere end flydende enzymer. Den immobiliserede lipase Novozym 435, som benyttes i mange publikationer med enzymatisk biodiesel, har en meget høj kg-pris, hvilket kræver en meget høj produktivitet (kg biodiesel pr. kg enzym), før processen bliver rentabel. Novozymes' bidrag til "Sustainable Biodiesel"-projektet bliver således at udvikle kost-effektive immobiliserede enzymsystemer.

Reaktorteknologi

Immobiliserede enzymer introducerer en fast fase i systemet. Der kan endvidere være flere flydende faser, idet alkohol (methanol eller ethanol), vand og glycerol (hhv. reaktanter og produkter) ►

"Kemikryds on the rocks"



Whiskysmag kemisk set

Retsch
Solutions in Milling & Sieving

■ Hurtig og effektiv kryogen formaling ved -196°C

■ Ideel til plastik, temperaturfølsomme materialer og prøver med flygtige bestanddele

SKANLAB

Kvinderupvej 30 · 3550 Slangerup · Tlf: 4738 1014 · www.skanlab.com

CryoMill

NYHED

Pipettecenteret

Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

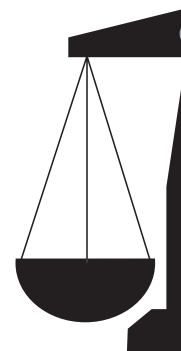
Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.

Nu også salg og service af vægte.



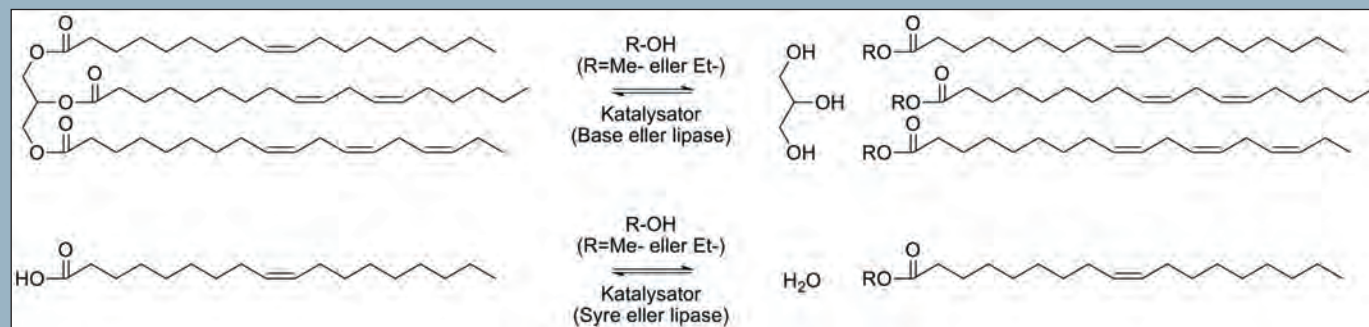
Pipettecenteret
Skovkanten 41 · 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
Email: nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk



Faktaboks 2. Biodieselreaktionen

Biodiesel produceres ud fra planteolie eller (i enkelte tilfælde) animalsk fedt. Råmaterialet består derfor af triglycerider med et varierende indhold af di- og monoglycerider, samt frie fedtsyrer. I biodieselreaktionen reagerer disse komponenter med methanol, hvorved der dannes fedtsyremethylestre (FAME), glycerol og vand. Alkoholysen af glyceriderne katalyseres traditionelt af en base så som NaOH eller NaOCH_3 , mens

forestringen af de frie fedtsyrer traditionelt katalyseres surt af H_2SO_4 . Alternativt kan alle reaktionerne katalyseres af enzymer (lipaser), ligesom det i projektet foreslås at erstatte methanol med (bio)ethanol. Det resulterende biobrændstof bliver således fedtsyreethylestre (FAEE). Figuren illustrerer tre hyppigt forekommende fedtsyrer i planteolier: oliesyre ($\text{C}_{18:1}$), linolsyre ($\text{C}_{18:2}$) og linolensyre ($\text{C}_{18:3}$).



alle har ringe opløselighed i olie. For at sikre høj reaktionshastighed er der brug for en god kontakt imellem det immobiliserede enzym og reaktanterne. Under betingelser hvor der kun er en homogen flydende fase, er en kolonne pakket med immobiliseret enzym (en packed-bed reaktor) et åbenlyst valg. Denne reaktortype er dog problematisk, hvor der er flere flydende faser. I dette tilfælde er en omrørt tankreaktor nok mest velegnet. Efter reaktionen er det nødvendigt at oprense reaktionsblandingen, typisk ved at en glycerolfase separeres og overskydende alkohol dampes af og genanvendes. Separationen og videre processing af biproduktet glycerol er også interessant, da det er et værdifuldt kemikalie med en række anvendelser i den kemiske og farmaceutiske industri. Opsætningen af den bedst tænkelige reaktortechnologi og operative strategi er hovedformålet for DTU Kemiteknik.

Miljøpåvirkning

Med enzymatisk fremstilling af biodiesel er der gode chancer for, at man kan reducere de negative påvirkninger af vores miljø sammenlignet med den traditionelle kemisk katalyserede FAME-proces. Ud over bidrag til den globale opvarmning drejer det sig også om andre påvirkningskategorier som bl.a. forsurening og økotoksitet.

Når man vil vurdere miljøpåvirkningen fra et produkt, en proces eller en teknologi, er det vigtigt at anlægge et "vugge til grav"-perspektiv gennem en livscyklusvurdering (LCA). Hvis man blot ser på miljøpåvirkningerne i en brugsfase, overser man de miljøpåvirkninger, der finder sted i produktionsfasen eller i bortskaffelsesfasen, og man foretager let en suboptimering, hvor miljøbelastningen bare forskydes væk fra den del af livscyklusen, man ser på.

I et livscyklusperspektiv viser indledende studier af biodieselproduktion med enzymer som katalysator for transesterificeringsprocessen af eksempelvis rapsolie, at miljøpåvirkningerne kan reduceres ift. konventionel biodieselproduktion [6]. I sammenligningen med almindelig petrokemisk baseret diesel har biodiesel fordele inden for de fleste af de emissionsrelaterede miljøpåvirkninger, især den globale opvarmning. Til gengæld har konventionel diesel en fordel i påvirkningskategorien "arealanvendelse", hvor biodiesel som nævnt kan forårsage en utilsigtet fortrængning af fødevarer afgrøder til fordel for olieafgrøder til produktion af biodiesel [7]. I Danmark har vi særdeles veludviklede LCA-kompetencer. Det udnyttes i udviklingen af en enzymatisk biodieselproduktion, der er så bæredygtig som muligt.

E-mail-adresse:

Jesper Brask: jebk@novozymes.com

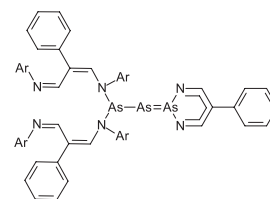
Referencer

1. Y. Zhang, M. A. Dubé, D. D. McLean, M. Kates. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. process design and technological assessment. *Biores. Technol.* **2003**, 89, 1–16.
2. C. C. Akoh, S.-W. Chang, G.-C. Lee, J.-F. Shaw. Enzymatic approach to biodiesel production. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55, 8995–9005.
3. Y. Chisti. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol. Adv.* **2007**, 25, 294–306.
4. N. M. Osório, M. M. R. da Fonseca, S. Ferreira-Dias. Operational stability of *Thermomyces lanuginosa* lipase during interesterification of fat in continuous packed-bed reactors. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.* **2006**, 108, 545–553.
5. P. M. Nielsen, J. Brask, L. Fjerbaek. Enzymatic biodiesel production – technical and economical considerations. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, 110, 692–700.
6. K. G. Harding, J. S. Dennis, H. von Blottnitz, S. T. L. Harrison. A life-cycle comparison between inorganic and biological catalysis for the production of biodiesel. *J. Clean. Prod.* **2008**, 16, 1368–1378.
7. T. Searchinger, R. Heimlich, R. A. Houghton, F. Dong, A. Elobeid, J. Fabiosa, S. Tokgoz, D. Hayes, T. Yu. Use of US croplands for biofuels increases greenhouse gases through emissions from land-use change. *Science* **2008**, 319, 1238–1240.

Nyt om...

... Tre arsenatomer - tre oxidationstrin

En arsenforbindelse med tre arsenatomer er for nylig blevet beskrevet, dette er usædvanligt. De tre arsenatomer har forskellige oxidationstrin. Det formelle oxidationstrin for de tre arsenatomer i rækkefølgen As-As=As er fra venstre II, 0 og I, yderligere må røntgenstrukturundersøgelser tydes således, at der er en As=As -binding, som den man oprindeligt troede fandtes i salvarsan, det første middel mod syfilis; men hvad der senere viste sig at være forkert. Alt i alt en usædvanlig forbindelse.



Carl Th.

Diminato complexes of arsenic *Chemical Communication* 2009, side 428