

Fremstilling af CO₂-neutral benzin og diesel

- ved katalytisk hydropyrolyse af biomasse - en spændende teknologi med mulighed for energilagring.

Af Magnus Zingler Stummann^a,
Martin Høj^a,
Peter Arendt Jensen^a,
Jostein Gabrielsen^b,
Lasse Røngaard Clausen^c
og Anker Degn Jensen^a

^a Institut for Kemiteknik, DTU

^b Haldor Topsøe A/S

^c Institut for Mekanisk Teknologi, DTU

Siden 1965 er verdens energiforbrug mere end femdoblet og forbruget forventes at fortsætte med at stige i fremtiden. Imens mindskes reserverne af fossilt brændstof hastigt og CO₂-udledningen fra forbrændingen af fossile brændstoffer medfører global opvarmning. Vi har derfor brug for hurtigt at finde bæredygtige måder at producere flydende brændstoffer til transportformål, i særdeleshed til fly og lastbiler.

En af de mest udbredte vedvarende energiteknologier er vindmøller. Vind-

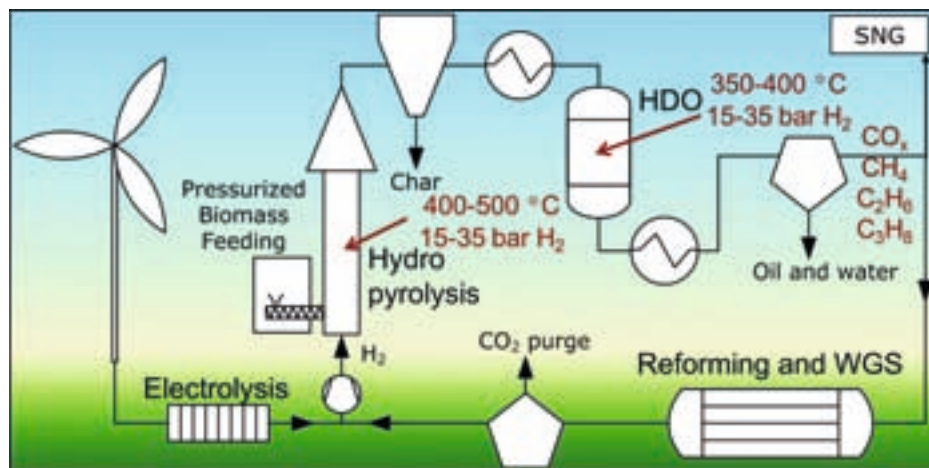
energi udgjorde 42% af Danmarks forsyning af elektricitet i 2015, men ulempen ved vindmøller er, at elproduktionen fluktuerer, hvilket allerede nu resulterer i, at der i perioder produceres mere strøm, end vi bruger, og i andre perioder ikke produceres nogen væsentlig mængde vindmøllestrøm. Andre vedvarende energikilder såsom sol- og bølgeenergi har samme ulempe. Der er derfor behov for nye effektive metoder til at lagre overskydende energi.

En måde at lagre denne overskydende energi på er at bruge den i omdannelse af biomasse, såsom træ, halm og alger, til flydende kulbrinter der kan lagres og bruges i den eksisterende transportinfrastruktur. Dette kan gøres ved hjælp af katalytisk hydropyrolyse. Olie produceret fra biomasse er i modsætning til fossil olie i udgangspunktet CO₂-neutralt, hvis den fremstilles fra bæredygtigt producerede skov- og landbrugsprodukter.

Kendte teknologier sættes sammen til en ny proces

Pyrolyse er en kendt og velundersøgt proces, hvor biomasse hurtigt opvarmes til 500-550°C i en oxygenfri atmosfære. Derved nedbrydes biomassen til koks, bio-olie og gas. Den dannede bio-olie har imidlertid et højt indhold af vand og oxygenater som f.eks. sukkerfragmenter, carboxylsyrer, aldehyder og phenoler, hvilket gør, at den ikke er lagerstabil, at den danner fast koks ved opvarmning, har en lav pH-værdi og lav brændværdi i forhold til benzin og diesel. Ved hydrogenering kan bio-olien omdannes til en blanding af benzin og diesel ved at fraskille oxygen som vand. Dette gøres under højt tryk (op til 100 bar), moderat temperatur (250 til 350°C) og ved brug af en katalysator. Desværre har katalysatoren i denne proces en kort levetid. Dette skyldes, at den meget reaktive olie, som nævnt ovenfor, polymeriserer og danner koks, når den opvarmes, hvilket deaktiverer katalysatoren og tilstopper reaktoren.

I katalytisk hydropyrolyse kombineres pyrolyse og hydrogenering i ét trin. Dette gør, at de reaktive oxygenater reagerer med hydrogen på overfladen af katalysatoren, så snart de bliver dannet og derved passiveres de, før de polymeriserer og deaktiverer katalysatoren. Herved fjernes omkring 95% af oxygen i bio-olien og de resterende, mindre reaktive 5% kan fjernes ved at sende olien gennem en traditionel hydrogeneringsreaktor, som normalt bruges til at fjerne svovl fra fossil olie. Ud over olie dannes vand, der faseseparatorer fra olien ved den efterfølgende kondensation, og der dannes lette gasser og en koksrest. Ved at brænde eller forgasse koksen kan man udnytte den til produktion af elektricitet eller fjernvarme. De lette gasser består blandt



Figur 1. Procesdiagram for fremstilling af olie ved hjælp af katalytisk hydropyrolyse og koblingen med fremstilling af hydrogen ved elektrolyse af vand ved brug af strøm fra vind- eller solenergi. WGS: Water-Gas-Shift.

	Energi-input	Energi-output
Biomasse	100 MWth	-
Elektricitet	68 MWth	-
Olie	-	61 MWth
Naturgas	-	85 MWth

Tabel 1. Energi-input og -output ved katalytisk hydrodrypyrolyse af træ. Tallene er baseret på resultater fra IH² [1,2], der ligger tæt op af de resultater, der findes i undersøgelser.

andet af metan, ethan og propan og kan derfor bruges som naturgas (SNG). Da dekarboxylerings- og dekarboxyleringsreaktioner også finder sted i katalytisk hydrodrypyrolyse, dannes betydelige mængder CO og CO₂, der kan udnyttes ved at hydrogenere dem til metan, evt. sammen med CO og CO₂ fra forgasning af koksresten.

Katalytisk hydrodrypyrolyse kan kobles med andre vedvarende energiteknologier, såsom vindenergi eller solenergi ved at fremstille den hydrogen, der bruges i processen via elektrolyse af vand. I katalytisk hydrodrypyrolyse bliver hydrogen inkorporeret i olien og de lette gasser, og derved øges brændværdien af produkterne. Den hydrogen, der skal bruges i processen, kan alternativt fremstilles ved dampreformering af de lette gasser. Dette gør katalytisk hydrodrypyrolyse til en fleksibel teknologi, som kan bruges til at lagre energi i flydende og gasformige

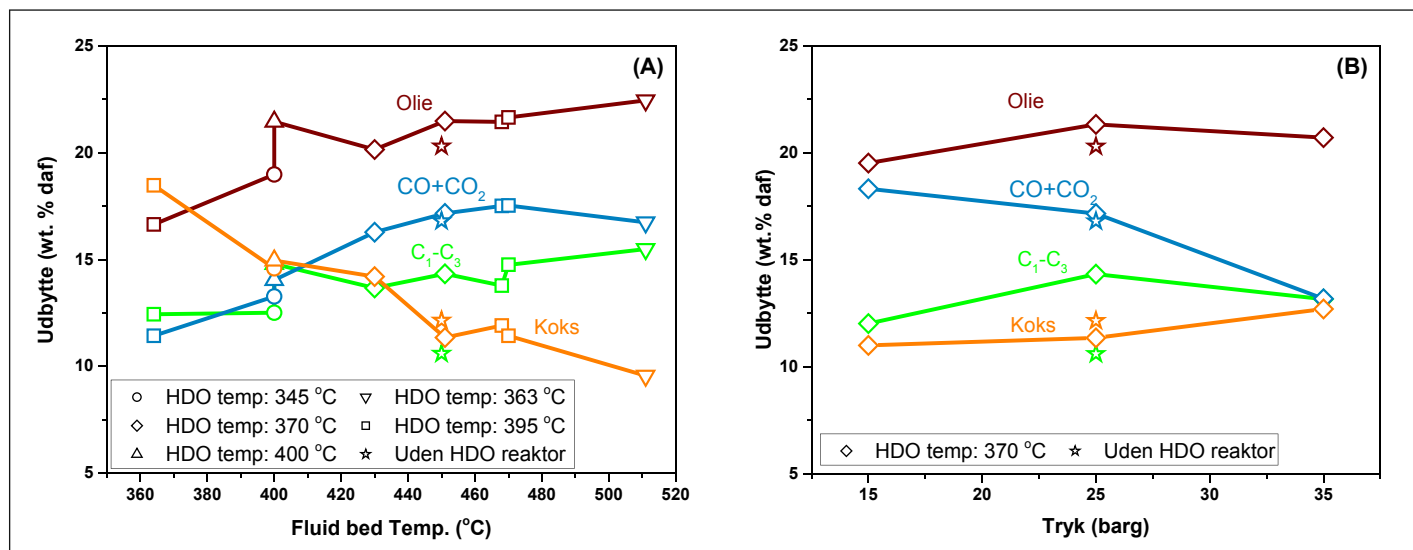
brændstoffer, når der er overskud af vedvarende elektricitet eller hvile i sig selv ved recirkulering af de lette gasser. Processen er vist skematisk i figur 1. Som nævnt kan den dannede koks forgasses og efterfølgende omdannes til (syntetisk) naturgas, og hvis dette kombineres med at producere den nødvendige hydrogen via elektrolyse vil man få de energiinput og output som vist i tabel 1. Derved opnås en samlet virkningsgrad for processen på 87%. Denne proces er derfor en effektiv måde at lagre overskydende energi på.

Hvor langt er vi med forskningen?

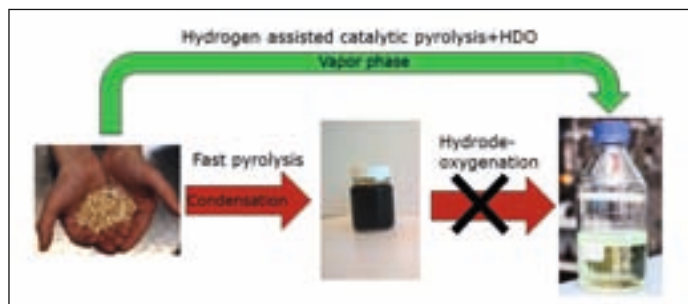
Forskningen gennemføres i projektet med titlen "Hydrogen assisted catalytic pyrolysis - H2CAP", som støttes af Innovationsfonden (Projekt nr.: 1377-00025A). Her har DTU Kemiteknik i samarbejde med Stanford University,

Karlsruhe Institute of Technology og Haldor Topsøe A/S brugt de sidste fire år på at udvikle katalysatorer til processen og forstå, hvordan de opfører sig ved forskellige procesbetingelser [1]. På DTU Kemiteknik er der bygget et tryksat pilotanlæg til at undersøge katalytisk hydrodrypyrolyse. Dette anlæg er det eneste af sin slags i Europa og blev taget i brug september 2016. Opstillingen har to reaktorer, et filter, et 3-trins kondensationssystem og en online gaskromatograf. Den første reaktor er en fluid bed-reaktor, og det er i denne reaktor, at den katalytiske hydrodrypyrolyse finder sted. Reaktoren tilføres savsmuld og brint i bunden af reaktoren, hvor det bliver omdannet til olie, koks og gas, der straks kommer i kontakt med katalysatoren. Da kokspartiklerne er relativt lette, bliver de nemt revet med af gassen ud ad reaktoren og opsamlet i det efterfølgende filter. Katalysatoren er betydeligt tungere end koksen og forbliver derfor i fluid bed-reaktoren. Olien, der stadig er på gasform, og de lette gasser bliver sendt til den næste reaktor, hvor det sidste oxygen bundet i olien bliver fjernet.

Effekten af temperaturen i fluid bed-reaktoren og brinttrykket i begge reaktorer på olie-, gas- og koksudbyttet i forhold til den anvendte mængde træ er vist på figur 2. Når fluid bed-temperaturen øges, mindskes koksudbyttet, mens



Figur 2. Effekten af temperatur (A) og tryk (B) på udbyttet af olie, gas og koks på tør, askefri basis.



Figur 3.

gasudbyttet stiger. Olieudbyttet er relativt uafhængigt af temperaturen og trykket, så længe temperaturen i fluid bed-reaktoren er over 400°C.

Olien, der produceres i fluid bed-reaktoren, har et oxygenindhold på ca. 1.8 wt %, hvilket reduceres til under 30 ppm efter HDO-reaktoren. Dette gør, at olien får en betydelig højere brændværdi end bio-olie produceret via almindelig pyrolyse, således at op til 58% af energien i biomassen ender i olien, mens resten ender i koksen og i gassen. Den kondenserede olie består af 20-40 volumen % benzin og 60-80 volumen % diesel.

Der mangler stadig meget forskning inden for katalytisk hydropyrolyse.

Indtil nu har vi benyttet molybdænsulfid-baserede katalysatorer, som man også bruger på raffinaderier til afsvovling af råolieprodukter. Det vil imidlertid være hensigtsmæssigt at benytte billigere katalysatorer. Af hensyn til udnyttelse af koksresten, vil katalysatorer, der ikke indeholder giftige stoffer, være at foretrække. Vi er derfor begyndt at udvikle sådanne billigere og ufarlige katalysatorer.

Kommercialisering

Kombinationen af katalytisk hydropyrolyse direkte efterfulgt af hydrogenering er opfundet af Gas Technology Institute (GTI) i samarbejde med CRI [2] og processen kommercialiseres under navnet IH². GTI har lavet flere langtidsforsøg, hvor de har vist, at processen og katalysatoren er stabil [3], og man forventer at nå en produktionspris på ca. 4 kr. pr. liter olie [4]. Et demonstrationsanlæg med en kapacitet på 5 ton biomasse pr. dag er i øjeblikket ved at blive opført i Bangalore, Indien og det første kommercielle anlæg planlægges opført i det sydlige Norge [4].

Processen er også yderst relevant for danske forhold, hvor den vil kunne bidrage til lagring af energi fra fluktuerende fornybare energikilder som sol- og vindenergi under samtidig produktion af bæredygtige væske- og gasformige brændsler.

E-mail:

Anker Degn Jensen: aj@kt.dtu.dk

Referencer

1. M.Z. Stummann, M. Høj, C.B. Schandel, A.B. Hansen, P. Wiwel, J. Gabrielsen, P.A. Jensen, A.D. Jensen, Hydrogen assisted catalytic biomass pyrolysis. Effect of temperature and pressure, In preparation.
2. T.L. Marker, L.G. Felix, M.B. Linck, M.J. Roberts, Integrated hydropyrolysis and hydroconversion (IH²) for the direct production of gasoline and diesel fuels or blending components from biomass, part 1: Proof of principle testing, Environ. Prog. Sustain. Energy. 31 (2012) 191–199. doi:10.1002/ep.10629.
3. T.L. Marker, L.G. Felix, M.B. Linck, M.J. Roberts, P. Ortiz-Toral, J. Wangerow, Integrated Hydropyrolysis and Hydroconversion (IH²) for the Direct Production of Gasoline and Diesel Fuels or Blending Components from Biomass, Part 2: Continuous Testing, Environ. Prog. Sustain. Energy. 33 (2013) 762–768. doi:10.1002/ep.11906.
4. <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2017/11/15/2-25-per-gallon-biohydrocarbon-fuels-unsubsidized-biozin-licenses-ih2-technology-heads-for-commercial-scale-in-norway/> (accessed December 7, 2017).

Milliardgave til Lunds Universitet

Svenskerne har i den grad været til lommerne, da Lunds Universitet skulle have en fødselsdagsgave i anledningen af, at universitetet fylder 350 år. 3,6 mia. SEK - eller cirka 2,8 mia. kr. lød gaven på. Beløbets enorme størrelse er naturligvis opsigtsvækkende i sig selv, men også at det er kommet frem via en indsamling, hvor også helt almindelige svenskere har kunnet spytte i bøssen.

Og det har 1.700 privatpersoner gjort. Det gavner selvfølgelig resultatet, men hovedparten af pengene er dog kommet fra cirka 500 stiftelser, fonde og virksomheder.



Indsamlingen begyndte helt tilbage i januar 2014, og stoppede ved udgangen af januar i år, og i løbet af de fire år har stort set alle på universitetet været i gang - bl.a. har mange forskere meget aktivt markedsført indsamlingen.

Konference om mikrobielle ingredienser

Den nyeste viden om mikrobielle ingredienser bliver præsenteret på den første internationale konference om emnet, som løber af stablen i København fra den 2.-4. maj 2018. DTU Fødevarerinstitutionen er medarrangør af konferencen.

Konferencen i København skal sætte fokus på den seneste forskning inden for udviklingen og brugen af mikrobielle fødevarer- og foderingredienser. Samtidig vil verdens førende ingrediensproducenters tiltag og erfaringer på området blive vist.

Gunnar von Heijne modtager Novozymes Prisen 2018

Novozymes Prisen 2018 tildeles professor i biokemi ved Stockholms Universitet Gunnar von Heijne for hans videnskabelige gennembrud inden for studier af membranproteiner.

Membranproteiner udfører en række funktioner, som er afgørende for overlevelsen af organismer - bl.a. er de afgørende for transport af stoffer ind og ud af celler. Fejl i membranproteiner kan derfor også have store konsekvenser for menneskers sundhed.

Gunnar von Heijne og hans kollegaer har gennem deres forskning bl.a. afdækket, hvordan membranproteiner dannes og fungerer og har udviklet algoritmer til succesfuldt at forudsige proteiners strukturer. Disse værktøjer benyttes i dag flittigt af forskere i hele verden.

Novozymes Prisen er på tre mio. kr. og uddeles af Novo Nordisk Fonden som en anerkendelse af en banebrydende forskningsindsats eller et teknologibidrag, der fremmer udviklingen af bioteknologisk videnskab til innovative løsninger.