

# Kemikalier fra biomasse - når plast gror på træerne

**Fremtidsudsigterne for substitution af olie med biomasse er lovende, men kræver en række kemiske og teknologiske gennembrud**

Af Astrid Boisen<sup>1</sup>, Thomas S. Hansen<sup>2</sup>, Jacob S. Jensen<sup>3</sup>, Anders Riisager<sup>2</sup>, John M. Woodley<sup>3</sup> og Sven Pedersen<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Novozymes A/S, <sup>2</sup> DTU Kemi, <sup>3</sup> DTU Kemiteknik

Biomasse fra træ og plantemateriale har siden urtiden været den primære energikilde for at generere ild og varme ved afbrænding. Andre vigtige kilder til biomasse inkluderer afgrøder, restprodukter fra landbrug og skovbrug, biologisk nedbrydeligt affald fra husholdninger og industri samt alger og fiskerester. Flere af disse typer biomasse vil kunne udnyttes til fremstilling af brændstof, elektricitet, organiske kemikalier samt andre materialer, som ellers ville blive fremstillet ud fra fossile råstoffer (dvs. kul, olie og naturgas). Herved kan afhængigheden af olie reduceres og dermed sikre forsyningen af organiske kemikalier og energi efterhånden som de fossile råstoffer slipper op. Erstatning af fossile råstoffer med biomasse kan desuden reducere udledningen af drivhusgassen kuldioxid (CO<sub>2</sub>), idet biomasse principielt er et CO<sub>2</sub>-neutralt råstof. Mængden af energi, der anvendes til at dyrke, høste, transportere, bearbejde og omdanne biomassen, har dog indflydelse på, hvor meget nettoudledningen af CO<sub>2</sub> reelt reduceres. Mens der er flere alternative energikilder, herunder vedvarende energikilder, til at erstatte energiudvindingen af de fossile råstoffer, er det i praksis kun biomasse der vil kunne sikre fremtidens forsyning af de organiske kemikalier.

## Biomasse som råstof

Naturen producerer hvert år enorme mængder biomasse ved at udnytte solens energi i fotosyntesen:



Mængden af biomasse, der produceres hvert år, er estimeret til 170 milliarder tons, hvoraf mennesket i dag kun udnytter ca. 3-4% til fremstilling af både fødevarer, energi, materialer og kemikalier [1]. Energiindholdet af den årlige produktion af biomasse overstiger verdens samlede årlige energiforbrug flere gange [2]. Dermed produceres der i teorien nok biomasse til at dække verdens behov for både fødevarer, energi, materialer og organiske kemikalier.

## Bioraff naderier

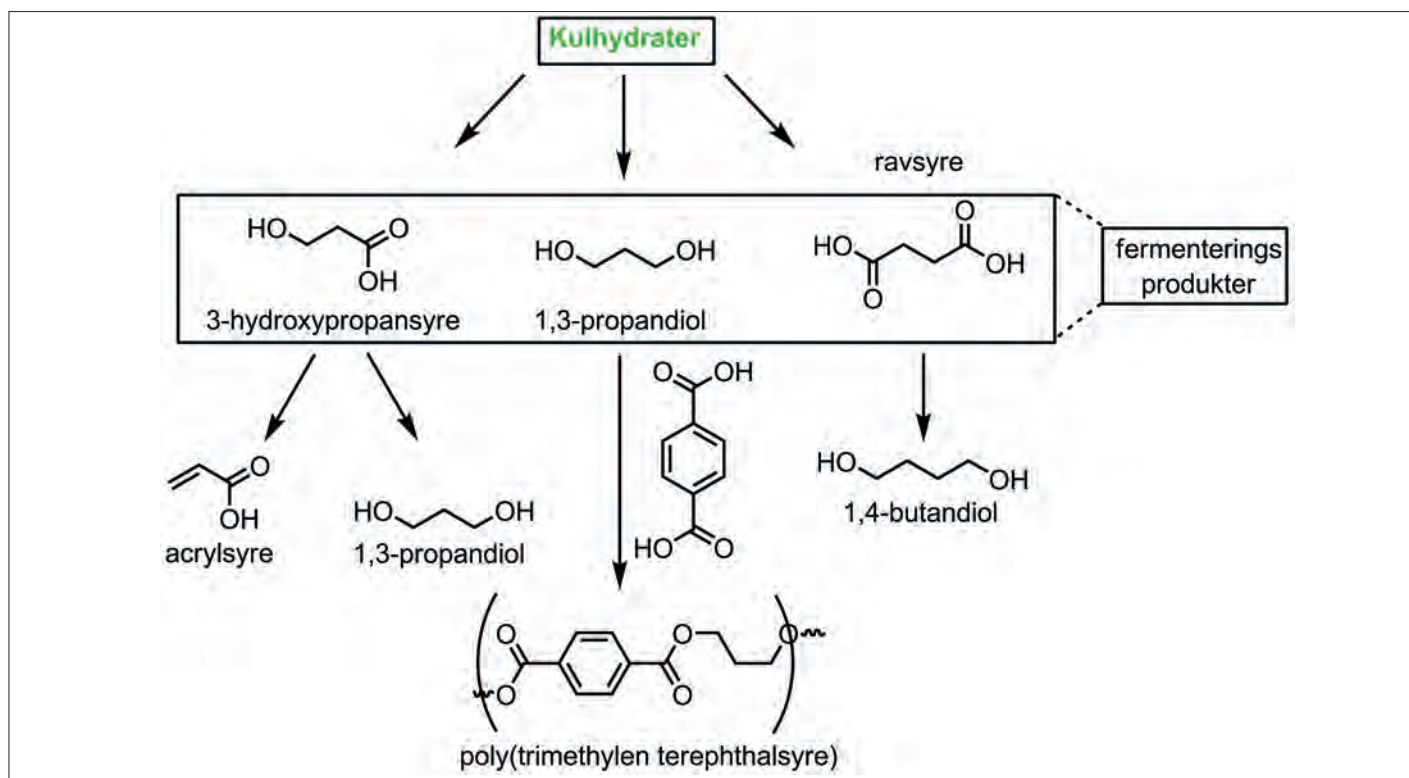
I kemisk industri omdannes råolie og naturgas i dag til en række basiskemikalier i store oliaffinaderier. Ud fra disse basiskemikalier produceres en lang række mere funktionaliserede produkter og materialer. Et tilsvarende scenarium kan opstilles for bioraffinaderier. I et bioraffinaderi vil biomassen i første omgang blive fraktioneret og efterfølgende omdannet til en række forskellige platformprodukter. Disse kan videreforarbejdes til brændstof og kemikalier til anvendelse i f.eks. plastmaterialer og byggematerialer, såvel som til mere specialiseret anvendelse i f.eks. medicinalindustrien [3].

Fossile brændstoffer består overvejende af kulbrinter, hvormod biomasse primært er opbygget af kulhydrater (ca. 75% af al biomasse). Dermed har biomasse helt andre kemiske egen-

skaber end de fossile brændstoffer. Det er derfor nødvendigt at udvikle nye teknologier til at omdanne kulhydrater til kemikalier og brændstoffer, herunder både nye kemiske reaktionsveje såvel som separation og raffinering af mellem- og slutprodukter. I et oliaffinaderi adskilles forskellige oliekomponenter og produkter typisk vha. destillation. Da kulhydrater og flere omdannelsesprodukter heraf er væsentlig mindre flygtige end oliekomponenterne er destillation ikke en velegnet separationsmetode for fuld oprensning i et bioraffinaderi, og der må derfor udvikles alternative metoder. F.eks. kan solventbaserede ekstraktioner være et rimeligt alternativ. Til fremstilling af kommercielle kemikalier ud fra råolie er det ofte nødvendigt at oxidere kulbrinterne for at fremstille produkter såsom alkoholer, estere samt carboxylsyrer. Med andre ord er der behov for at introducere funktionelle grupper. Kulhydrater indeholder nemlig mange flere funktionelle grupper (primært alkoholgrupper) i deres naturlige form. Dermed besidder kulhydraterne den fordel ift. kulbrinterne, at det ikke er nødvendigt at introducere disse funktionelle grupper i efterfølgende processer som typisk er energimæssigt kostbare. Denne fordel er dog også samtidig en udfordring, idet overrepræsentationen af funktionelle grupper kan vanskeliggøre selektiv omdannelse af kulhydrater pga. risiko for flere sidereaktioner.

## Udvikling af industrielle processer til fremstilling af kemikalier fra biomasse

Implementering af kommercielle biobaserede polymerbyggesten, som er fremstillet ved fermentering, er allerede under udvikling (figur 1). F.eks. er firmaet Cargill ved at introducere mælkesyre (2-hydroxypropansyre) samt mælkesyrebaserede polymerer fremstillet ved fermentering på markedet. Cargill arbejder ligeledes på fremstilling af 3-hydroxypropansyre, et potentielt udgangsstof til fremstilling af allerede eksisterende kemikalier som 1,3-propandiol og acrylsyre. DuPont har udviklet en fermenteringsproces til fremstilling af 1,3-propandiol, som anvendes i deres Sorona<sup>TM</sup>-produkt - en polytrimethylen terephthalat (PTT) polyester. Processen er i samarbejde med Tate and Lyle ved at blive opskaleret til kommercielt plan. I et andet samarbejde mellem DuPont og den franske storproducent af stivelse, Roquette, arbejdes der på fremstillingen af isosorbid i industriel skala. Isosorbid er interessant, idet forbindelsen anvendes som co-monomer til fremstillingen af termostabil polyethylen terephthalat (PET) polyester. Endelig er der flere virksomheder, som fokuserer på fremstilling af ravsyre som polymer byggesten og som råmateriale til fremstilling af industrielt vigtige kemikalier (f.eks. 1,4-butandiol). Selvom en kommercialisering af biobaserede polymerbyggesten er undervejs, så er der flere udfordringer, som skal løses med denne teknologi. Mikrobiel produktion af kemikalier kræver, at der udvikles en effektiv produktoprensning og udnyttelse af råmaterialer.



Figur 1. Eksempler på fermenteringsprodukter, som er under kommerciel udvikling fra biomasse.

Kemisk omdannelse af kulhydrater kan resultere i en række andre kemikalier end dem, som er mulige ved mikrobiel

fermentering. En af de mest lovende katalytiske omdannelser af kulhydrater er ved dehydratisering, hvor vand elimineres

## NU BLIVER VI EN ENDNU BEDRE INTERNATIONAL PARTNER FOR DIG. AWAPATENT OG INTERNATIONALT PATENT-BUREAU GÅR SAMMEN.

Det fusionerede selskab kommer til at hedde Awapatent og bliver allerede fra starten et af Europas absolut største konsulentbureauer inden for immaterialret med 350 medarbejdere – heraf 80 i danmark.

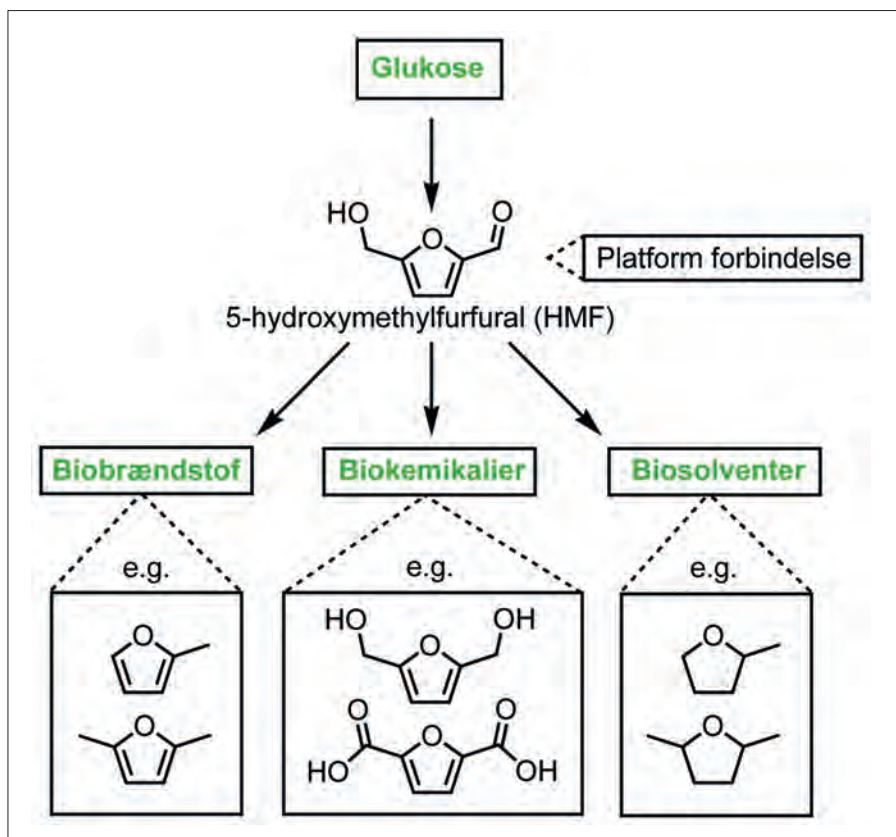
Vi kan tilbyde kvalificeret IP-rådgivning inden for alle brancher samt alle juridiske og tekniske områder, hvor især kemi og bioteknologi er blevet styrket. Dermed får du som kunde hos os en endnu stærkere IP-partner ikke blot i både Danmark og Europa, men også i hele verden.

**AWAPATENT®**

**IPB** Internationalt Patent-Bureau

[www.awapatent.com](http://www.awapatent.com)

Figur 2. Kemisk omdannelse af kulhydrater til industrielt relevante kemiske forbindelser via intermediatet 5-hydroxymethylfurfural (HMF).



under dannelse af en dobbeltbinding. Dehydratiseres glukose tre gange får man 5-hydroxymethylfurfural (HMF) – en byggesten som kan danne grundlag for syntese af en bred vifte af nyttige biobaserede kemikalier (figur 2) [4,5].

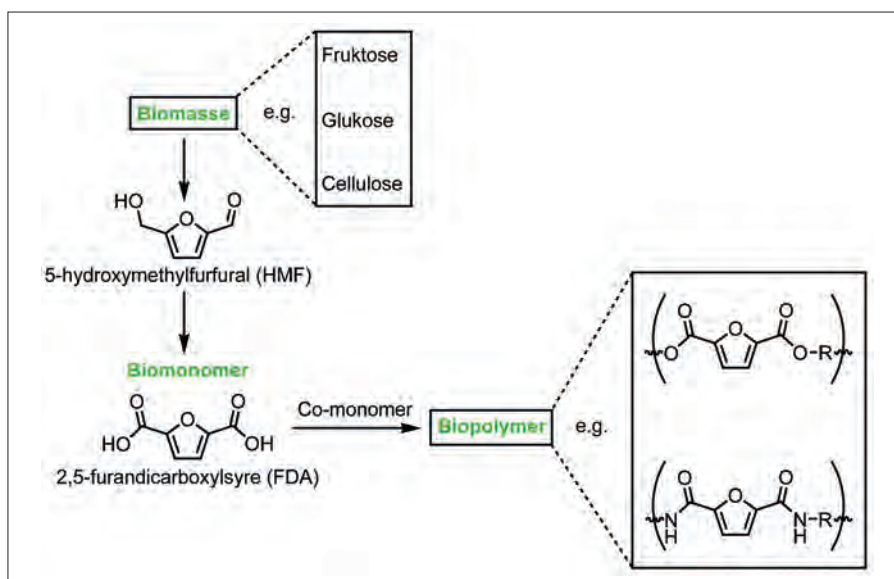
Det industrielle potentiale af de kemiske byggesten, som kan fremstilles fra biomasse er blevet vurderet af det amerikanske energiministerium [6]. De tolv mest lovende kemikalier er blevet identificeret ud fra kriterier om proces- og råmaterialeomkostninger, produktværdi, teknisk kompleksitet af fremstillingsprocessen og markedspotentiale. Blandt de tolv meste lovende kemikalier er 2,5-furandicarboxylsyre (FDA), der er en byggesten til fremstilling af nye biopolymerer (figur 3).

Det vurderes, at FDA f.eks. vil kunne benyttes som erstatning for terephthalsyre i fremstillingen af poly(ethylterephthalat) (PET), der anvendes i stor mængde til fremstilling af blandt

andet plastflasker og tekstilfibre [6]. Terephthalsyre fremstilles i dag industrielt ved oxidation af *para*-xylen, som oparbejdes fra råolie. Dermed vil FDA potentielt kunne substituere et meget vigtigt oliebaseret kemikalie. Industriel fremstilling af FDA fra glukose kræver dog, at der udvikles en kemisk proces, som både er teknisk gennemførlig, økonomisk rentabel, miljøvenlig og bæredygtig.

Den umiddelbart mest lovende proces til fremstilling af FDA fra biomasse foregår via syrekatalyseret dehydratisering af fruktose til HMF, samt katalytisk oxidation af HMF til FDA. De typiske reaktionsbetingelser for de enkelte trin er i midlertidig meget forskellige, både hvad angår solvent, reaktionstemperatur, pH samt katalysatortype. Alle disse parametre skal derfor tilpasses i en samlet proces, hvis en sådan skal have industriel interesse.

Figur 3. Fremstilling af 2,5-furandicarboxylsyre (FDA) og dennes anvendelse til fremstilling af biopolymerer.



## Højteknologiprojekt: Bæredygtige kemikalier fra kulhydrater

Et igangværende 3-årigt forskningsprojekt (2007-2010) mellem Novozymes A/S, DTU Kemi og DTU Kemiteknik, støttet af Højteknologifonden, sigter mod at udvikle en ny bæredygtig katalytisk proces til at omdanne kulhydrater fra biomasse direkte til kemikalier, som kan anvendes til fremstilling af f.eks. polyester – et vigtigt råstof i plast- og tekstilproduktion.

biomasse → kulhydrater → kemikalier → plast og tekstiler

En af de væsentligste fordele ved den nye teknologi er, at der anvendes vedvarende ressourcer fra biomasse som råstof i stedet for forbindelser som stammer fra råolie. Umiddelbart medfører dette, at processer som indrettes med den nye teknologi mindsker udslippet af CO<sub>2</sub> til atmosfæren til gavn for det globale klima. Derudover mindskes afhængigheden af olie til fremstilling af uundværlige dagligdagsprodukter, f.eks. plast. Dette er attraktivt i en tid, hvor prisen på olie varierer meget. Ligeledes forventes uafhængighed af olie at blive endnu vigtigere de kommende årtier i takt med at oliereserverne udtømmes.

I projektet er det lykkedes – som noget helt unikt – at samle hele projektgruppen i laboratorier på DTU Kemi, hvilket tillader tæt daglig samarbejde mellem projektpartnerne. På denne måde kan synergien mellem faglige kompetencer udnyttes til fulde. I denne forbindelse skal instituttets ledelse have stor tak for at have muliggjort dette ved at stille institutfaciliteter frit til rådighed for alle deltagerne i projektperioden.

## Perspektiver for fremstilling af kemikalier fra biomasse

De største udfordringer ved udnyttelse af kulhydrater fra biomasse til fremstilling af kemikalier består i at udvikle kemiske og mikrobielle processer, som både er selektive, bæredygtige, miljøvenlige og økonomisk rentable. Lovende teknologier til at imødekomme industrielle krav om meget selektive reaktioner inkluderer mikrobielle og enzymbaserede katalytiske systemer, men også udviklingen af nye solventsyste­mer som ioniske væsker kan vise sig at få en afgørende betydning. Med udviklingen af rentable og bæredygtige processer til fremstilling af organiske kemiske forbindelser fra biomasse vil vi gradvist kunne substituere afhængigheden fra fossile brændstoffer til vedvarende ressourcer.

### E-mail-adresser

Astrid Boisen: aboi@novozymes.com

Anders Riisager: ar@kemi.dtu.dk

John M. Woodley: jw@kt.dtu.dk

### Referencer

1. Röper H. 2002. Renewable raw materials in Europe – Industrial utilisation of starch and sugar [1]. Starch/Stärke 54, 89-99.
2. Field C. B., Campbell J. E., Lobell D. B. 2008. Biomass energy: the scale of the potential resource. Trends in Ecology and Evolution 23(2), 65-72.
3. Ragauskas A. J., Williams C. K., Davison B. H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C. A., Frederick Jr. W. J., Hallett J. P., Leak D. J., Liotta C. L., Mielenz J. R., Murphy R., Templer R., Tschaplinski T. 2006. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. Science 311, 484-489.
4. Román-Leshkov Y., Barrett C. J., Liu Z. Y., Dumesic J. A. 2007. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. Nature 447, 982-986.
5. Corma A., Iborra S., Velty A. 2007. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. Chemical Reviews 107(6), 2411-2502.
6. Wery T., Petersen G. 2004. Top value added chemicals from biomass. US Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information, No. DOE/GO-102004-1992, <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>



## BUDDE SCHOU

PATENT ATTORNEYS  
SINCE 1901

# IP-beskyttelse med omtanke

IP handler om at sikre resultatet af investeringerne i udviklingen af ny teknologi.  
Om at beskytte virksomhedens succes gennem patenter, varemærker og designs.  
Og om at anvende rettighederne rigtigt.

Hos BUDDE SCHOU lægger vi vægt på at opnå den bedst mulige beskyttelse af vores klients teknologier og samtidig tænke strategisk. Vores mangeårige erfaring koblet med vores faglige kompetence og professionelle tilgang til IP er et værdifuldt udgangspunkt for at yde kvalificeret rådgivning til vores klienter - uanset teknisk fagområde.

Vi bistår i forbindelse med alle IP-relaterede aktiviteter fra IP-analyser til etablering og håndhævelse af rettigheder. Og tilbyder naturligvis også at udarbejde en overordnet IP-strategi som kommercielt fremmende forretningsgrundlag.

Kontakt os for yderligere information eller besøg vores website:

Budde Schou A/S  
Vester Sogade 10  
1601 Copenhagen V  
Denmark  
  
Tel: +45 7025 0900  
Fax: +45 7025 0901  
[info@buddeschou.dk](mailto:info@buddeschou.dk)  
[www.buddeschou.dk](http://www.buddeschou.dk)

Siden 1901 har BUDDE SCHOU's Patent Attorneys hjulpet tusindvis af virksomheder verden over med at sikre deres IP-rettigheder. Vi yder rådgivning inden for patenter, varemærker, designs og hele IP-området. BUDDE SCHOU har fået ny visuel identitet og forkorter i den forbindelse også firmanavnet. Bemærk venligst: nyt website [www.buddeschou.dk](http://www.buddeschou.dk) og ny e-mail-adresse [info@buddeschou.dk](mailto:info@buddeschou.dk).