

# Udfordringer og strategier ved produktion af biodiesel

I takt med at verdens olieressourcer forbruges, øges fokus på fornybare brændsler, der ikke medfører stigning i CO<sub>2</sub>-udledningen. Der er især opmærksomhed på biobrændstoffer som mulige alternativer eller additiver til petrobrændstof

Af Anders Theilgaard Madsen, Anders Riisager og Rasmus Fehrmann, Center for Katalyse og Bæredygtig Kemi, DTU Kemi

Fremstilling af biodiesel bliver en nøgleproces i fremtidens bioraffinaderier. Mens produktionen af bioethanol til f.eks. brændstof har været beskrevet løbende i Dansk Kemi, har biodiesel været mindre eller kun overfladisk beskrevet. I denne artikel gennemgås diesels og biodiesels egenskaber, og de kemiske muligheder for produktion af forskellige typer biodiesel.

## Hvad er diesel?

Diesel kan defineres som brændstof, der kan bruges i dieselmotorer, og som har brændstofegenskaber, der svarer til et middeldestillat fra olieraffinering. Dieselbrændstofs vigtigste egenskaber er cetantal, brændværdi og filterblokeringspunkt. Disse størrelser anvendes til at karakterisere brændstoffer og særligt alternative brændstoffer ift. normen. Petrodiesel udgør en del af råoliens middeldestillat, og en del fremstilles ved hydrokraking af vakuumbgasolie (fra de tungere oliefraktioner). Kulbrinterne er primært C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-kæder.

*Cetantallet* angiver brændstoffets evne til at selvantænde, og i dieselmotorer skal brændstoffet selvantænde så let som muligt (modsat benzinmotorer). Jo højere cetantallet er, des nemmere selvantænder brændstoffet. Europæisk diesel skal have et cetantal på mindst 51 og nordamerikansk diesel et cetantal på mindst 47 [1]. Cetantallet måles i en særlig testmotor og angiver, hvor mange procent cetan (n-hexadecan, C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) i blanding med isocetan (2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonan, C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>), der skal bruges for at få de samme tændingsegenskaber som det pågældende dieselbrændstof.

*Brændværdien* og densiteten beskriver brændstoffets energitæthed og afslører implicit, hvor meget arbejde, der kan udføres af motoren og dermed hvor langt, der kan køres på literen. Normalt ligger brændværdien for petrodiesel på 43 MJ/kg eller 36 MJ/L.

*Filterblokeringspunktet* angiver ved hvilken temperatur et testfilter stopper til med dieselkrystaller. Det benyttes til at angive diesels kuldeegenskaber. Der bruges ofte additiver til at sænke filterblokeringstemperaturen. Det kan f.eks. være nødvendigt i dele af Nordamerika eller Skandinavien i vinterhalvåret.

Det samlede danske dieselforbrug er steget fra 0,96 mio. ton i 1980 til 2,40 mio. ton i 2007 [2]. Dieselforbruget forventes at stige yderligere i de kommende år, da der observeres et generelt skifte fra benzin- til dieseldrevne personbiler. Dieselmotoren har pga. et højere kompressionsforhold samt forbrænding i luftoverskud også en højere brændstofeffektivitet, og traditionelt har diesel været lidt billigere end benzin.

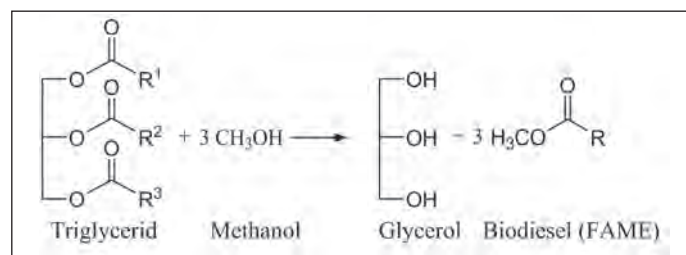
I EU skal 5,75% af energiindholdet i transportbrændstof i 2010 stamme fra fornybare kilder som biomasse [3]. Dette tal stiger til 10% i 2020 og 25% i 2030. På dieseldområdet er det oplagt at dække behovet med biodiesel. Biodiesel er *ikke* ren vegetabilsk olie eller ren affaldsfedt.

Motor- og brændstofsyste­met kræver væsentlige modifikationer for at kunne køre på sidstnævnte. Den slags ændringer er ulovlige og medfører bortfald af motorgarantierne for emissioner [4,5].

Biodiesel fremstilles ud fra fornybare ressourcer. Det har fysisk-kemiske egenskaber, der svarer til petrodiesels, og det kan bruges i en umodificeret dieselmotor. Ofte refereres der implicit til fedtsyre-methylestere (FAME) af olie og fedt, hvilket også er udtrykt i den europæiske norm for biodiesel, EN 14214 [1].

## Biodiesel fremstillet ved transesterificering

FAME kan fremstilles ved transesterificering, omestring, eller methanolyse (figur 1). Når et triglycerid (fedtsyreester) reageres med methanol, dannes der FAME og glycerol, og tilsættes der et overskud af methanol, drives reaktionen mod højre. Højere alkoholer kan også bruges, men methanol er billigst og giver den hurtigste omsætning. Reaktionen er basekatalyseret, og basiskemikalier som KOH eller NaOH (eller KOCH<sub>3</sub> eller NaOCH<sub>3</sub>) er udmærkede katalysatorer. Den gennemføres i væskefase ved 60-70°C. Højere temperaturer end methanols normal kogepunkt på 64,6°C kræver brug af tryksat udstyr.



Figur 1. Transesterificering, hvor R angiver en alkylkæde.

Den basiske transesterificering er normalt slut efter få timers reaktion med omrøring. Efterfølgende fase­separation tager yderligere nogle timer.

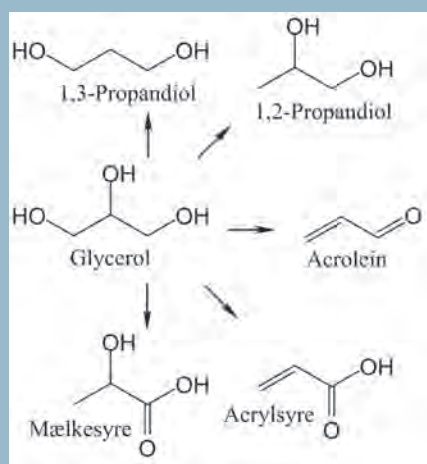
Triglyceridfasen og methanol er ikke umiddelbart blandbare, og derfor begrænses reaktionshastigheden normalt af faseforhold og omrøringshastighed. Efter transesterificeringen skal FAME skilles fra glycerol, overskydende methanol og base.

Transesterificeringen er ikke uproblematisk. Oftest vil restfedt fra slagterier, brugte spiseolier og anden "affaldsfedt" have et højt indhold af frie fedtsyrer. De frie fedtsyrer reagerer med den basiske katalysator og danner sæbe, hvilket nødvendiggør en større tilsætning af katalysator. Sæben emulgerer methanol, glycerider, olie og methylestere, hvorved den efterfølgende separation vanskeliggøres.

Når indholdet af frie fedtsyrer er højere end 1% w/w forløber transesterificeringen ikke effektivt. I sådanne tilfælde må der derfor foretages en sur esterificering (forestring) af råstof-

### Boks 1: Glycerol

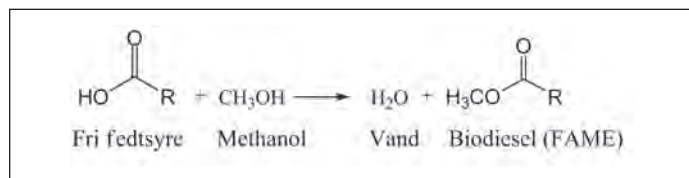
Glycerol er et biprodukt ved transesterificeringen. Lidt afhængig af hvilken type fedt, der anvendes, produceres der ca. 100 kg glycerol for hvert ton biodiesel (figur 1). I 2005 blev det estimeret [6], at produktionen af biodiesel når 10 mio. ton pr. år i 2010 i Europa. Ved transesterificering giver det 1 mio. ton glycerol som biprodukt (det årlige forbrug af glycerol på verdensplan var 0,75 mio. ton i 2005 [6]). Der forskes intensivt i at omdanne dette biprodukt til brugbare og



fornybare kemikalier ved milde katalytiske processer, og glycerol kan ventes at blive et fremtidigt platformkemikalie for industriel kemi [7] (figur 2).

Figur 2. Mulige kemikalier fremstillet fra glycerol [7].

fet (figur 3). Normalt bruges der svovlsyre opløst i methanol. Efterfølgende tilsættes der base nok til neutralisering samt til katalyse af transesterificeringen. Biproduktet er derfor et syre-base-salt.



Figur 3. Esterificering af fri fedtsyre med methanol.

En fast katalysator vil gøre det væsentlig lettere at fremstille biodiesel i et kontinuert reaktionssystem og gøre produktionen billigere.

Andre typer katalysatorer end konventionelle syrer og baser søges også udviklet: Enzymatiske metoder til esterificering og transesterificering med lipaser – [8], brugen af superkritisk methanol som opløsningsmiddel og reaktant samt ioniske væsker som reaktionsmedium er tre muligheder. Fælles for de alternative teknologier er, at de endnu kun er på forskningsstadiet og derfor ikke implementeret teknisk [10].

### Biodiesel ved hydrotreating

Hydrotreating er et muligt alternativ til transesterificeringen af planteolie og fedt [12,13]. Ved katalytisk behandling med brint under tryk kan glycerider og fedtsyrer hydrodeoxygeneres til langkædede alkaner ved forhøjede temperaturer (300-450°C). Dette er først implementeret af Neste Oil i Porvoo, Finland, hvor dieselraffinatet kaldes "NExBTL" – NEXt-generation Biomass-To-Liquid [14]. Også PetroBras, Conoco-Phillips, UOP, m.fl. er ved at tage denne teknik i brug. Ofte refereres der til produktet som "grøn diesel" eller "fornybar diesel". Hydrotreating-processen domineres typisk af følgende reaktioner:

### Boks 2: Danske biodieselproducenter

I Danmark producerer virksomheden Emmelev Frø A/S på Fyn årligt ca. 100.000 m<sup>3</sup> biodiesel til eksport (primært Tyskland) på basis af rapsolie, overvejende fra fynske producenter. Det er et 1. generations-biobrændstof.

Daka Biodiesel A.m.b.a. har siden foråret 2008 produceret biodiesel på basis af slagteriernes fedtholdige affald på deres nye produktionsanlæg ved Horsens (2. generations-biobrændstof). Slagterieraffaldet må ikke anvendes til foder pga. risikoen for spredning af *Bovine Spongiform Encephalotapi* (BSE) – kogalskab. Kapaciteten er omtrent 55.000 m<sup>3</sup> biodiesel årligt. Al affaldsfedt fra slagteriernes er ifølge EU-regulativer BSE-kategori 1-materiale og skal afbrændes grundet risiko for BSE-kontaminering. Mens biodiesel afbrændes i motoren, skal alle biprodukter fra fremstillingen også afbrændes. Dette inkluderer glycerol og endda de udfældede salte.

Animalsk fedtstof fra svin og køer indeholder normalt et forholdsvis højt indhold af mættede fedtsyrer, mens vegetabilsk fedtstof ofte har en stor andel af mono- og polyumættede fedtsyrer. De umættede fedtsyre-methylestere sænker filterblokeringspunktet og viskositeten (brændstoffet kan anvendes ved lavere temperaturer) ift. de mættede, men giver til gengæld anledning til øget NO<sub>x</sub>- og soddannelse i motoren og har et lavere cetantal [11].

- 1) Forbrug af H<sub>2</sub> og afgivelse af ilt som H<sub>2</sub>O ved komplet hydrogenering,
- 2) afgivelse af CO<sub>2</sub> ved decarboxylering, og
- 3) afgivelse af CO ved decarbonylering.



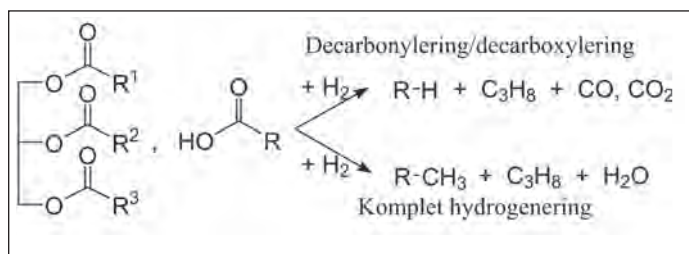
Everything You Need for  
Your Search

Leica DMI inverted microscopes for biomedical research

www.leica-microsystems.com

Living up to Life

**Leica**  
MICROSYSTEMS



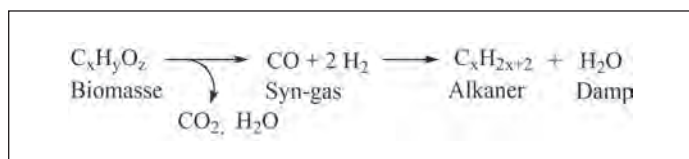
Figur 4. Hydrogenering, decarbonylering og decarboxylering af triglycerider og frie fedtsyrer ved hydrotreating.

Fordelingen af de tre reaktioner afhænger af tryk, temperatur og katalysator. Den komplette hydrogenation af oxygenfunktionaliteterne resulterer i, at fedtsyrens oprindelige kædelængde bevares. Decarbonylering eller decarboxylering resulterer i en kædelængde, der er ét C-atom kortere end den oprindelige kulstofkæde under afgivelse af hhv. CO eller CO<sub>2</sub>. Umættethederne mættes under højt brinttryk med en hydrogeneringskatalysator, hvorfor de langkædede alkaner er eneste produkt.

Med faste ædelmetalkatalysatorer er der en udtalt tendens til decarboxylering og decarbonylering, også ved tilstedeværelse af brint [15-17]. Sulfidholdige metalkatalysatorer har selektivitet for komplet hydrogenation i brintatmosfære [17]. Vha. katalysatorerne kan reaktionsvejen styres i forskellige retninger. Ud over CO, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O er propan et affaldsprodukt. Det kan normalt bruges andre steder i et raffinaderi. Fremgangsmåden kan bruges i allerede eksisterende procesudstyr på raffinaderierne med kendt teknologi, og den kan indpasses i petrokemisk diesellogistik. Produktionsmetoden er oplagt i eksisterende raffinaderier, der i forvejen håndterer gasser som brint og CO. Omkostningerne for nye hydrotreatingsanlæg er væsentlig større end til FAME-biodieselanlæg.

### Syntetisk biobrændstof fra Fischer-Tropsch-syntese

En sidste og ofte overset metode til fremstilling af biodiesel er Fischer-Tropsch-syntese ud fra biomasse. I princippet kan al kulstofholdig biomasse gasificeres under de rette betingelser og en blanding af CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O og CO<sub>2</sub> opnås. Ved Fischer-Tropsch-syntese og efterbehandling fås et produkt, der kaldes syn-biodiesel eller BTL – ”Biomass-To-Liquid” (figur 5).



Figur 5. Fremstilling af BTL-diesel ved forgasning og Fischer-Tropsch-syntese.

Ved forgasning skal biomasseføden varmes op over 700°C med underskud af ilt og evt. med damp. Efter oprensning og indstilling af syn-gassen til et passende forhold mellem CO og H<sub>2</sub> (figur 6) reageres gassen i Fischer-Tropsch-syntese ved 150-300°C over en katalysator af jern eller kobolt. Herved dannes der primært langkædede alkaner. Denne type brændstof produceres allerede i dag flere steder i verden på basis af naturgas, hvor processen omtales som en GTL-proces – ”Gas-To-Liquid”.

En udfordring ved fremstilling af syntetisk brændstof er at transportere biomassen billigt, idet prisen på forgasserne typisk er afhængig af anlægsdimensionerne – jo større, jo billigere. Derudover gør biomassens indhold af salte designet af forgasningssystemet kompliceret.

BTL-anlæg kan også anlægges til samtidig at udnytte kul, naturgas og biomasse, dvs. at anlæggene bruger den biomasse, der er, og supplerer med fossile ressourcer [18,19]. Sekvestrering af CO<sub>2</sub> fra fremstillingen af syntetisk brændstof er meget interessant, idet CO<sub>2</sub> fås som produkt i nærmest ren form [20]. Det skal ikke først opkoncentreres fra en røggas, der primært består af kvælstof (som er tiltænkt i de danske kulkraftværker i dag). Derfor skal der kun bruges energi og investeringer på yderligere tryksætning. Viser det sig at være favorabelt at sekvestrere CO<sub>2</sub> i stor skala i disse anlæg, kan man på denne måde at fjerne CO<sub>2</sub> fra atmosfæren.

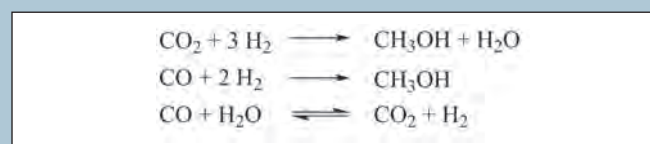
En udfordring ved Fischer-Tropsch-syntese er de langkædede alkoholer, aldehyder eller fedtsyrer, der fås som biprodukter, og som kan kræve yderligere behandling (f.eks. hydrogenation) eller separation. Derfor skal syntesegassen være meget ren, og må f.eks. ikke indeholde svovlforbindelser, der vil forgifte katalysatoren. Andre typer efterbehandlinger kan inkludere (hydro-)kraking af de tungeste fraktioner til kortere kulstofkæder.

### Sammenligning af dieselbrændstoffer

Både hydrotreating af olie eller fedt og Fischer-Tropsch-syntese har den fordel, at det primære produkt er langkædede alkaner. Produkterne har afhængig af kædelængden et cetantal, der nærmer sig 100. De er egnede som cetan-boostere – og de kan tilsættes som additiver til den dieselolie, der

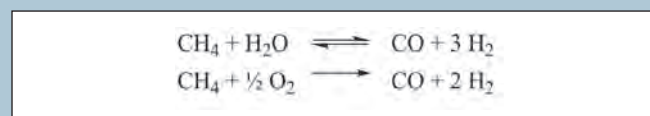
### Boks 3: Brint og methanol

Ved sammenligning af hydrotreating og transesterificering bør forbruget af brint holdes op mod forbruget af methanol. Methanol laves ved katalytisk omdannelse af CO eller CO<sub>2</sub> og brint, hvilket justeres ved water-gas-shift-ligevægten (figur 6):



Figur 6. Methanolsyntese og water-gas-shift ligevægt.

Både kulilte og brint fremstiller i dag ved katalytisk damp-reformering eller delvis oxidation af naturgas (figur 7).



Figur 7. ”Våd-reformering” (i damp) og ”tør-reformering” (i luft).

Ved transesterificeringen forbruger hvert triglycerid 3 methanolemolekyler, hvilket giver 9 brintmolekyler (figur 6). Til den komplette hydrogenation af et mættet triglycerid skal der anvendes 12 brintmolekyler, og hver umættethed i fedtsyrerne vil yderligere optage 1 brintmolekyle (figur 4). Forbruget af brint vil dog være lavere, afhængig af graden af decarbonylering og decarboxylering.

Brintforbruget dækkes i dag med brint fra fossile kilder. Fremtidens brintteknologi forventes at være baseret på elektrolyse af vand, og energibehovet kan i perioder med eloverløb f.eks. dækkes af vindmøllestrøm. Da overskudsenergi er næsten gratis, kan procesomkostningerne måske holdes nede. Lagerkapaciteten af brint er dog begrænset på raffinaderierne.



	EN 590 diesel <sup>a</sup>	FAME (raps)	Grøn diesel	GTL / BTL
Massefylde, 15°C, g/L	835	885	775 - 785	770 - 785
Viskositet, 40°C, mm <sup>2</sup> /s	3,5	4,5	2,9 - 3,5	3,2 - 4,5
Cetantal	53	48-65	80 - 99	73 - 81
Destillationsområde, °C	180 - 360	350 - 370	190 - 320	190 - 330
Filterblokeringspkt., °C	-5	-5	-25 til -5	-25 til 0
LHV, MJ/kg	42,7	< 37,5	44	43
LHV, MJ/L	35,7	< 33,2	34,4	34
Aromater, totalt, wt%	30	0	0	0
Polyaromater, wt%	4	0	0	0
Iltindhold, wt%	0	11	0	0
Opbevaringsstabilitet	God	Udfordrende	God	God

<sup>a</sup> EN 590 er den europæiske norm for dieselbrændstof, her sommerdiesel.

Tabel 1. Sammenligning af forskellige typer (ren) biodiesel. Baseret på [13].

ikke opfylder normkravet og har et cetantal, der er lavere end 51.

En fordel ved hydrotreating af fedtstof er, at råfedt uanset indholdet af frie fedtsyrer kan bruges, og umættethederne i fedtstoffet hydrogeneres. Kuldeegenskaberne er nærmest ligeså gode som vinterdiesel. Til gengæld skal der anvendes mere forcerende betingelser end ved transesterificering (over 300°C samt brintryk). Det gør processen mest velegnet til større eksisterende petrokemiske anlæg, hvor der er muligheder for varmegenanvendelse og nem adgang til brint.

FAME har til gengæld exceptionelt gode smøreegenskaber, og med en B10-blanding (10% w/w biodiesel i petrodiesel) behøver brændstoffet ikke yderligere additiver for at smøre motoren. Til gengæld har FAME kuldeegenskaber, der gør det uegnet som brændstof i meget kolde egne. Produktion af FAME kræver ikke nær så store investeringer og kan ofte anlægges mere decentralt.

Gasificering og Fischer-Tropsch-syntese kan i princippet anvendes på alle typer biomasse. Metoden kræver de mest forcerende betingelser og er tilsvarende mest rentabel i store anlæg.

Det forventes, at brændstofferne inden for den nærmeste fremtid bliver brugt i lave iblandingsforhold som B5 eller B10 (dvs. 5 eller 10% w/w biodiesel i petrodiesel).

#### E-mail-adresser:

A.T. Madsen: atm@kemi.dtu.dk

A. Riisager: ar@kemi.dtu.dk

R. Fehrmann: rf@kemi.dtu.dk

#### Referencer:

1. Knothe, G. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006, 83, 823-833
2. Energistyrelsen: Energistatistik 2007. Kan findes på: www.ens.dk/sw11654.asp. Tilgæet 22. januar 2009
3. EU-direktiv 2003/30/EC, Official Journal of the European Union, 17-05-2003
4. Meher, L.C.; Sagar, D.V.; Naik, S.N.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2006, 10, 248-268
5. Srivastava, A.; Prasad, R. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2000, 4, 111-133
6. Christoph, R.; Schmidt, B.; Steinberner, U.; Dilla, W.; Karinen, R.: Glycerol. I *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (elektronisk). Tilgæet 17. juni 2008.
7. Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner F. *Green Chem.* 2008, 10, 13-30
8. Fjerbæk, L. *Dansk Kemi* 2007, 88 nr. 11, 69-71
9. Hernández-Martín, E.; Otero, C. *Bioresour. Technol.*, 2008, 99, 277-286
10. Demirbas, A. *Energ. Conv. Manage.* 2009, 50, 14-34
11. McCormick, R.L.; Grabowski, M.S.; Alleman, T.L.; Herring, A.M.; Tyson, K.S. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 1742-1747

12. M. Stumborg, A. Wong, E. Hogan. *Bioresour. Technol.* 1996, 56, 13-18
13. G.W. Huber, P. O'Connor, A. Corma, *Appl. Catal. A.* 2007, 329, 120-129
14. Mikkonen, S., *Hydrocarb. Process.* 2008, 2, 64-66
15. Kubickova, I.; Snåre, M.; Eränen, K.; Mäki-Arvela, P.; Murzin, D. *Catal. Today*, 2005, 106, 197-200
16. P. Mäki-Arvela, I. Kubickova, M. Snåre, K. Eränen, D. Yu. Murzin, *Energy & Fuels* 2007, 21, 30-41
17. Kubička, D.; Šimáček, P.; Kolena, J.; Lederer, J.; Šebor, G. *Proceedings of IPC2007 - 43<sup>rd</sup> International Petroleum Conference*, September 24-26, 2007, Bratislava, Slovakia
18. Rostrup-Nielsen, J. R. *Science*, 2005, 208, 1421-1422
19. Rostrup-Nielsen, J. R. *Catal. Rev.* 2004, 46, 247-270.
20. Kintisch, E. *Science News: The Greening of Synfuels*, Science, 2008, 320, 306-308

OLYMPUS

A NEW DIMENSION IN SCREENING:  
SCAN<sup>^</sup>R SCREENING STATION FOR ASSAYS

For yderligere oplysninger, kontakt:  
**OLYMPUS DANMARK A/S**  
Telefon: 44 73 48 00  
E-mail: mikroskop@olympus.dk  
www.olympus.dk

O L Y M P U S M I K R O S K O P I