

### ACI Lignofuels konference

---

*Af bioenergiechef Michael Støckler*

Efterfølgende er gengivet nogle klip og figurer fra ACI Lignofuels konferencen afholdt i København d. 28.-29. september 2011. Chairman for konferencen var Charles Nielsen fra Dong Energy.

### Indholdsfortegnelse

Gibbs Energy .....	2
Pöyry Management Consulting .....	4
Weyland Bioethanol .....	6
Inbicon A/S .....	6
Chemrec AB .....	7
Karlsruhe Institute of Technology .....	8
Green Biologics.....	10
BioGasol .....	11
Gembloux Agro Bio tech .....	12
Pöyry Management Consulting .....	15
BTG BioLiquids BV .....	16
Upper Austria University of Applied Sciences and Development .....	18
Novozymes .....	19

## Gibbs Energy

Joseph Maceda fra Gibbs Energy (1) gav et overblik over det europæiske marked og politik på området. Desuden indeholdt præsentationen en række interessante oplysninger med sammenligninger af biobrændstoffernes egenskaber og teknologierne til at fremstille dem.

De ønskede karakteristika for de biobrændstoffer, som man ønsker at fremstille er:

1. At de skal være rene.
  - Der skal være en minimal påvirkning af miljøet ved deres produktion.
  - Der skal være en minimal påvirkning af miljøet ved deres anvendelse.
2. Der skal være rigelige/tilstrækkeligt.
  - De skal være tilgængelige fra en lang række råvarer.
  - De skal være tilgængelige fra flere kilder.
  - De skal være funktionelle.
3. De skal være billige.
  - De skal kunne produceres ud fra billige råvarer.
  - Produktionsomkostningerne skal være lave.
4. De skal være kompatible med infrastrukturen.

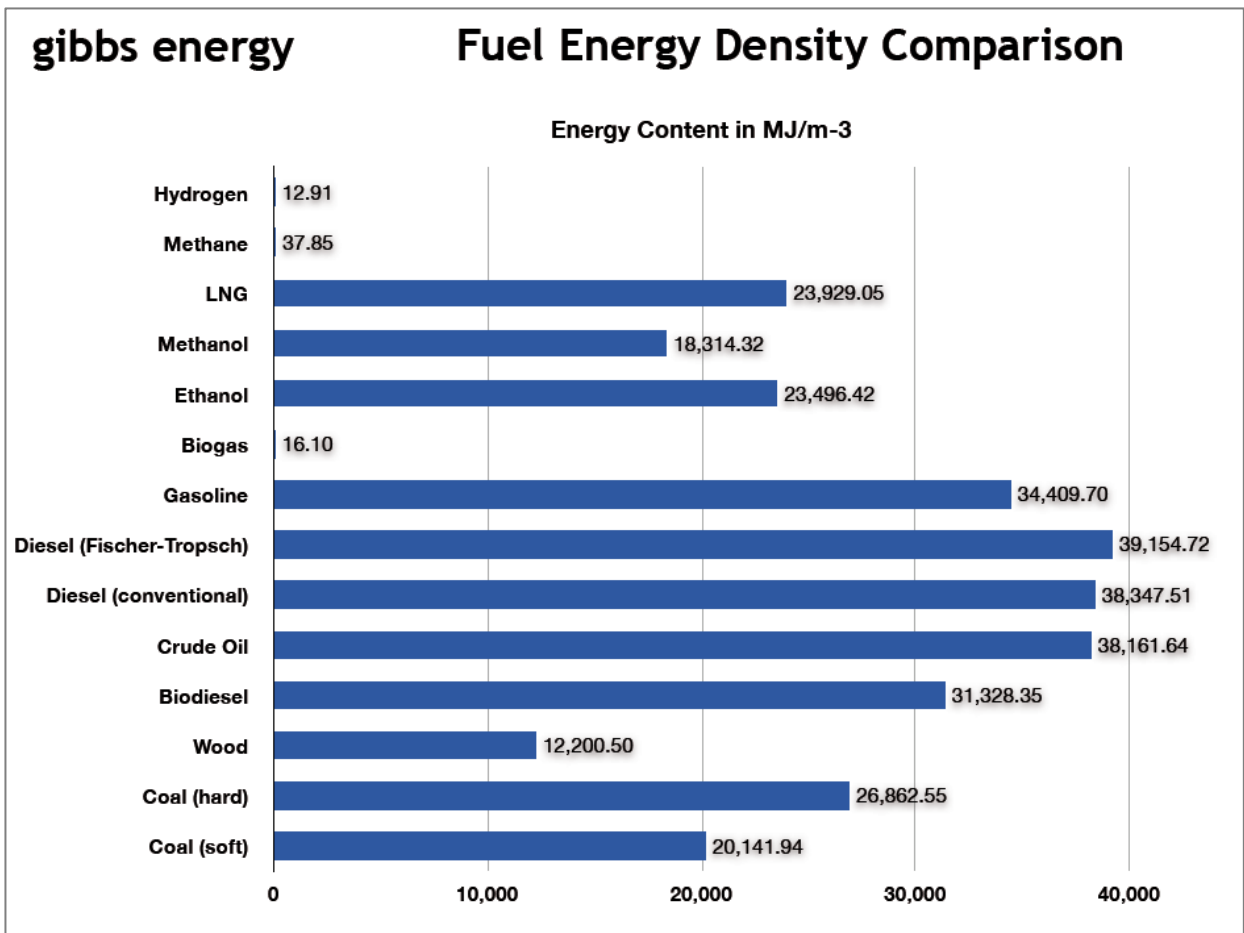
De biobrændstoffer som for nuværende er tilgængelige er:

1. Komprimeret biomethan (biogas)
2. Biodiesel
3. Ethanol
4. Methanol

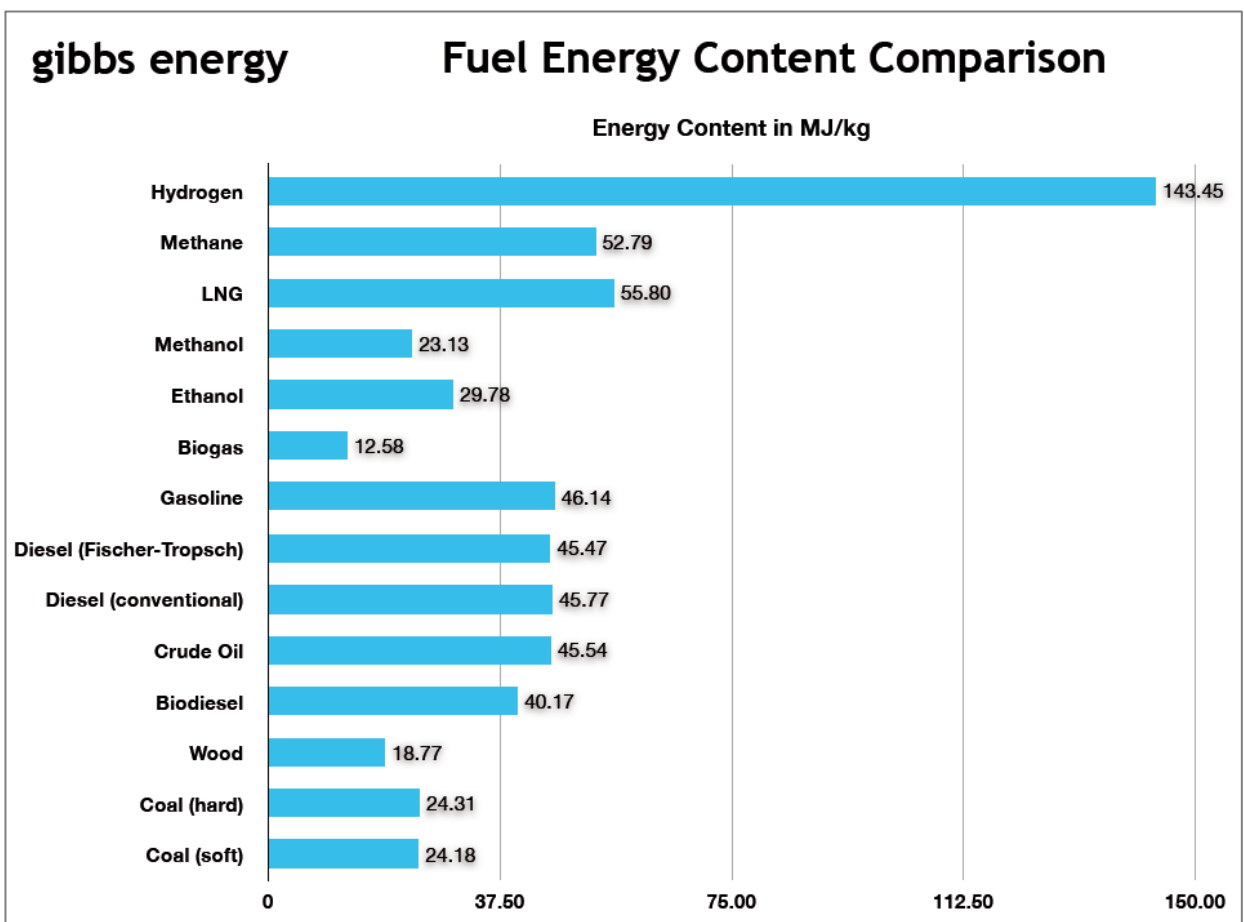
Hver af de fire biobrændstoffer har karakteristika, som er angivet i tabellen.

Energy Source	formula	C	H	O	water	H/C ratio	phase (STP)	btu/kg	Mj/kg	density (kg/m <sup>3</sup> )
Hydrogen	H <sub>2</sub>		100.0%				gas	134,510	143.45	0.09
Methane	CH <sub>4</sub>	74.9%	25.1%			4	gas	49,500	52.79	0.72
LNG	CH <sub>4</sub>	74.9%	25.1%			4	liquid	52,326	55.80	428.8
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	37.5%	12.6%	49.9%		4	liquid	21,690	23.13	791.8
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	53.3%	11.2%	35.5%		3	liquid	28,230	29.78	789.0
Biogas	C <sub>1.1</sub> H <sub>2.5</sub> O	41.6%	7.9%	50.4%		2.27	gas	11,797	12.58	1.28
Gasoline	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	86.3%	13.7%			2.28	liquid	44,108	46.14	745.8
Diesel (Fischer-Tropsch)	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	85.3%	14.7%			2.16	liquid	43,099	45.47	861.1
Diesel (conventional)	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	86.5%	13.5%			2.15	liquid	43,379	45.77	837.8
Crude Oil	C <sub>7.1</sub> H <sub>14.7</sub>	85.2%	14.8%			2.07	liquid	43,167	45.54	838.0
Biodiesel	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	76.9%	12.9%	10.2%		2.00	liquid	38,072	40.17	779.9
Wood	CH <sub>1.4</sub> O <sub>3</sub>	52.2%	2.6%	41.7%		1.40	solid	17,600	18.77	650.0
Coal (hard)	C <sub>18.6</sub> H <sub>16.7</sub> O	67.0%	6.6%	4.8%	12.0%	0.90	solid	22,791	24.31	1,105.0
Coal (soft)	C <sub>20</sub> H <sub>5.9</sub> O	55.0%	2.0%	4.0%	25.0%	0.66	solid	22,669	24.18	833.0

Figur 1. Sammenligning af de fysisk/kemiske egenskaber af forskellige biobrændstoffer.



Figur 2. Sammenligning af energitætheden i forskellige biobrændstoffer.



Figur 3. Sammenligning af energiindholdet i forskellige biobrændstoffer.

Biogas betragtes som en oplagt mulighed, da den kan laves af en lang række råvarer fra mange forskellige kilder. Desuden har den en lang række anvendelsesmuligheder, f.eks. til syntese af diesel (Ved Fischer-Tropsch), bioethanol eller biomethanol.

Der er foretaget en sammenligning af flere af de mulige konverteringsveje, og hvad der kan forventes af udbytter fra de forskellige teknologier.

## Pöyry Management Consulting

Fra det rådgivende ingeniørfirma Pöyry [\(2\)](#) blev der givet bud på, hvorledes der kan foretages en optimering af råvareproduktion og anvendelse. Nogle af de store åbne spørgsmål er, hvor stort et areal, der vil blive anvendt til etablering af afgrøder til energiproduktion, og hvilke afgrøder, der vil være de mest succesfulde.

I EU's handlingsplan for anvendelsen af vedvarende energi er der sat ambitiøse mål for, hvor stor en andel af energiforsyningen, der kan komme fra biomasse. I EU 27 er det sandsynligt, at der frem til 2020 vil udvikles et træforsynings underskud svarende til en energiproduktion på mere end 200 TWh, selv under forudsætning af, at de ambitiøse planer for, hvor meget der kan komme fra agro-sektoren opfyldes. Det forventes, at det samlede underskud på biomasse til energi i 2020 kan svare til 50 mio. tons tørstof.

Der er planer om en enorm udvikling af bioenergifaciliteter i flere lande i EU, herunder Storbritannien og Italien, hvor anvendelsen af biomasse langt vil overstige muligheden for national produktion af denne biomasse. Alene i UK vil underskuddet i biomasse til energi i 2020 forøges til at udgøre 27 TWh.



**Figur 4.** Optimeringen skal foretages i alle led af produktionen, konverteringen og anvendelsen af biomasse.

De geografiske muligheder for at øge biomasseproduktionen til energiformål hænger ikke sammen med den geografiske fordeling af forbruget. Derfor kommer transport og logistik til at spille en afgørende rolle i anvendelse af biomasse.

Mulighederne for at nedbringe omkostningerne i forbindelse med transport af træholdig biomasse er forbehandling og bearbejdning til:

- Flis
- Træpiller
- Torrefraktion piller
- Bioolie

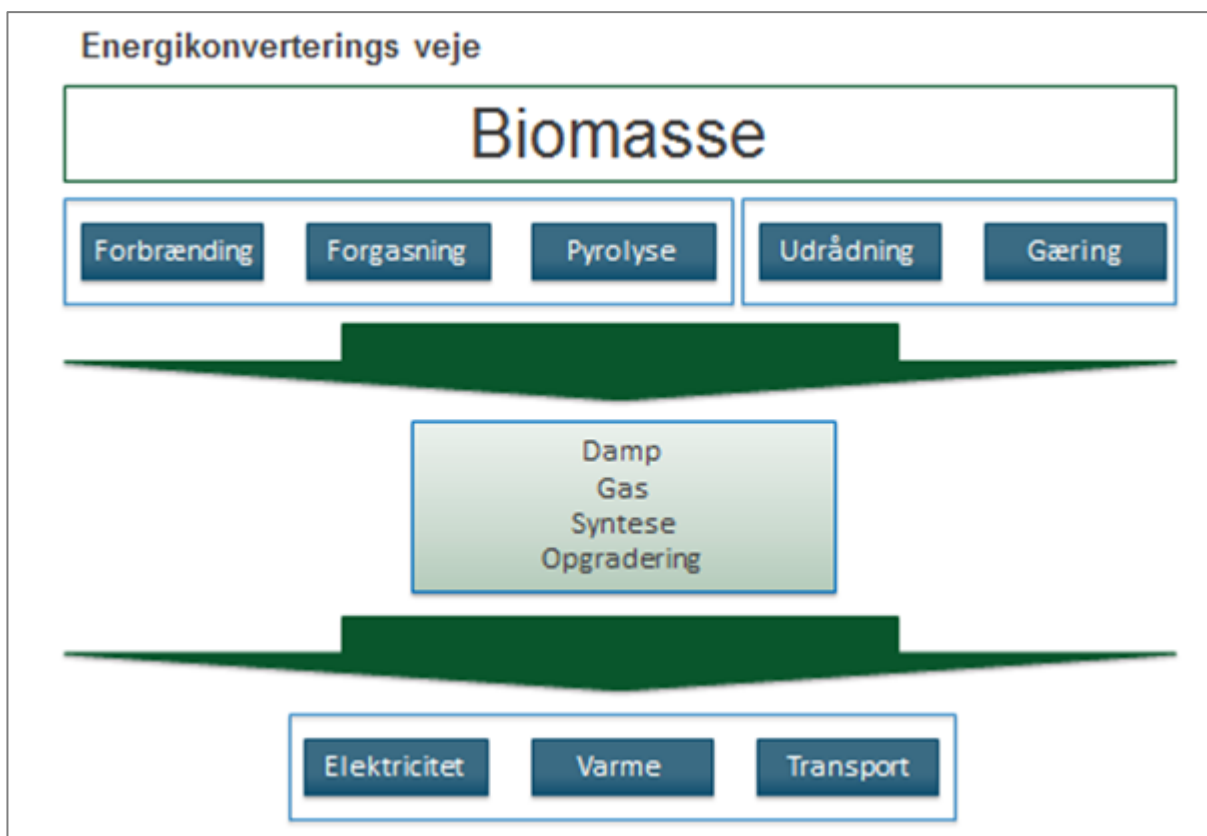
En væsentlig parameter er den energitæthed, der kan opnås i de produkter, som skal transporteres.

**Table 1.** Energitætheden i de nævnte produkter er sammenlignet med kul og olie i vedstående tabel.

Produkt	GJ/tons	GJ/m <sup>3</sup>
<b>Træflis</b>	8-10	3,0-4,5
<b>Træpiller</b>	17-18	10-13
<b>Torrefied piller</b>	20-22	14-17
<b>Kul</b>	17-29	12-23
<b>Olie</b>	42	42

For øjeblikket transporteres der i Atlanterhavsområdet ca. 2 mio. tons tørstof i form af træflis, samt ca. 3 mio. tons internt i EU. I Stillehavsområdet er dette oppe på 15 mio. tons med Kina og Japan som de vigtigste markeder, med import fra Afrika, Australien, New Zealand og Asien.

Med udvidelsen af anvendelsen af træbiomasse til energiforsyningen kommer et ønske og krav om, at den anvendte biomasse skal være produceret på bæredygtig vis. Der findes adskillige forskellige ordninger, hvorefter forskellige organisationer og virksomheder forsøger at certificere og verificere, at deres produkter er produceret og leveret på bæredygtig vis. Alene i EU har Kommissionen godkendt syv forskellige standarder for dokumentation af bæredygtighed af produktionen, og herudover findes en række forskellige frivillige ordninger. Der er ikke konsensus på området, men bæredygtighedskriteriet er kommet for at blive i forbindelse med handel og anvendelse af biomasse til energi.



**Figure 5.** Figuren viser de energikonverteringsveje, som er til rådighed for konverteringen af biomasse til energi.

## Weyland Bioethanol

Mulighederne for kemisk konvertering af lignocellulose til simple sukker og lignin blev belyst af Weyland (3). Weyland er et kommercielt selskab med udspring i universitet i Bergen. De har for nuværende laboratorium og pilotskala faciliteter til forbehandling, hydrolyse og genindvinding af kemikalier fra forbehandling af biomasse. Deres pilotanlæg blev startet i 2010 med en kapacitet til at producere 200.000 l ethanol/år, og de centrale teknologier i anlægget er blevet testet. De har en del undersøgelser i gang, og projekteringen af et demonstrationsskala anlæg er påbegyndt.

Anlægget opbygges i moduler, og Weyland har specialiseret sig i syrehydrolyse af biomassen og genindvinding af de anvendte kemikalier. Konceptet er at anvende træflis til produktion af ethanol og lignin. Der planlægges et anlæg i det nordlige Norge med en kapacitet på 200.000 tons træflis til produktion af 28 mio. l ethanol og 32.000 tons lignin til træpiller. Anlægget planlægges at udnytte overskudsvarme fra en anden energiintensiv produktion, men det rentable i en fuldskalanlæg mangler fortsat at blive dokumenteret.

## Inbicon A/S

Inbicon (4) præsenterede deres halmbaserede, anden-generations bioethanolanlæg. Cellulosebaseret bioethanol har været tilgængeligt i Danmark siden oktober 2010, hvor anlægget i Kalundborg blev indviet. Inbicons kerneteknologi er den hydrotermiske forbehandling af halm og forflydiggelse af biomassen. Til håndtering af halm, fermentering og destillation af ethanol anvendes kendte teknologier og leverandører.

Inbicon gennemfører flere tests rundt om i verden med anvendelsen af forskellige typer biomasse i anden-generations ethanol-konceptet.

Ved processen produceres:

- Ethanol – som anvendes til erstatning af fossilt brændstof til transport.
- Melasse – som anvendes til foder eller gødning.
- Lignin – som anvendes til forbrænding.

Ved anvendelse af teknologien opnås en et højt udbytte af ethanol på ca. 180-200 l ethanol/tons TS, i en kontinuert proces med et lavt vandforbrug til selve processen.

Demonstrationsskalanlægget i Kalundborg har kapacitet til at producere:

- 5,4 mio. tons ethanol
- 13.100 tons piller af lignin
- 11.250 tons C5 melasse

ved anvendelse af 30.000 tons hvedehalm.

Der er investeret 64 mio. euro svarende til ca. 480 mio. kr. i anlægget. Demonstrationsanlægget har vist, at konceptet fungerer, og at alle trin i bioraffineringen fungerer. Formålet med anlægget er at vise kontinuert drift i en størrelse, som er skalerbart til fuldskala, fuldautomatisk og med begrænset anvendelse af mandskab. Konceptet er nu klart til kommerciel drift, og det første anlæg til produktion af 98 mio. l bioethanol planlægges.

På verdensplan er der et enormt marked for bioethanol:

- Et politisk bestemt marked i USA, hvor der forventes anvendt 137 mia. l bioethanol i 2022.
- Et marked i Europa, hvor 10 pct. af energien til transport i 2020 skal komme fra vedvarende energikilder.
- Et marked i Kina, hvor VE skal udgøre 10 pct. allerede i 2010 stigende til 16 pct. i 2020.

- Et marked i Indien, hvor 20 pct. af energien til transport i 2017 skal være biobrændstof.
- Et marked i Brasilien, hvor hovedparten af alt biltransport skal baseres på bioethanol.

I kontrast til det enorme marked står den politiske beslutningsvilje og manglende implementering af de gode intentioner, hvilket giver en tilbageholdenhed med investeringer i teknologierne. Desuden er en finansiell stabilitet nødvendig for at opbygge den nødvendige produktionskapacitet. Hindringer for udbredelsen af teknologien har således skiftet fra at være af teknologisk art til at være politisk pga. manglende beslutninger og implementering af politikken.

## Chemrec AB

Chemrec [\(5\)](#) præsenterede deres koncept med at ombygge papirpulpfabrikker til bioraffinaderier, som også producerer bioethanol på basis af restprodukter fra pulpindustrien.

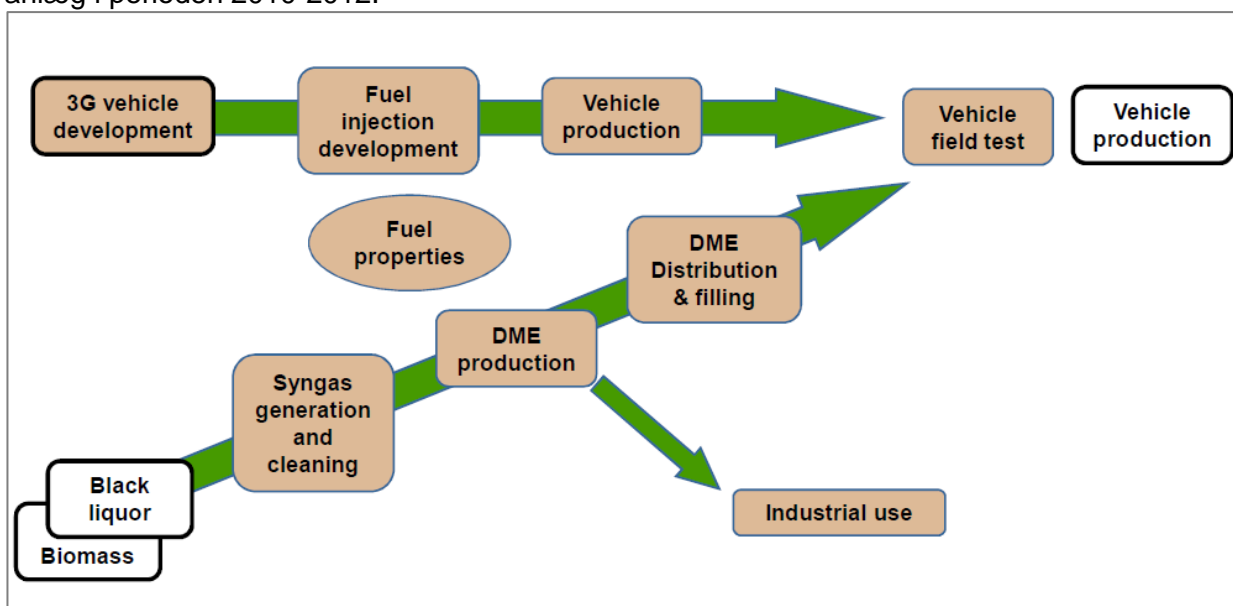
Ved at forgasse restproduktet Black Liquor fra pulpmøller kan der produceres en syngas, som anvendes til fremstilling af biobrændstof.

Black Liquor er velegnet fordi:

- Det er flydende og let tilføres en reaktor under tryk
- Det kan forstøves til fine partikler
- Der opnås hurtige omsætningshastigheder
- Produktets egenskaber er stabile over tid

Hvis teknologien blev anvendt på den nuværende verdensproduktion af Black Liquor, ville kapaciteten være ca. 660 TWh eller svarende til 38 mia. l benzin om året.

Udviklingen af BL gasifikationen foregår på Smurfit Kappa møllen i Pitea i Sverige. Kapaciteten er pt. 20 tons pr. dag, og anlægget bruges til teknisk verifikation og udvikling af designkriterier. Forgasningen, der sker ved ca. 1.000°C og ca. 27 bar, giver ikke anledning til dannelse af tjære og kun en begrænset mængde methan. Anlægget blev startet i 2005 og har været i drift i sammenlagt ca. 14.000 timer. Forgasseren anvendes til produktion af syngas til BioDME-anlæg i perioden 2010-2012.



Figur 6. Figur for BioDME projektet.

I BioDME-projektet (til ca. 215 mio. kr.) skal demonstreres en miljøvenlig mulighed for at producere biobrændstof til transport. Den skal dække hele værdikæden fra produktion af biomassen til anvendelsen i køretøjer. Parterne i projektet er bl.a. Cemrec, ETC, Delphi, Preem, Total, Haldor Topsøe og Volvo. Målet er at opføre et anlæg med en kapacitet på 4 ton DME pr. dag.

Det skal anvendes i 10 Volvo lastbiler, som hver skal køre 100.000 km på det producerede biobrændstof. Dele af anlægget blev startet i juli 2011.

Resultaterne anvendes til design og projektering af et fuldskaanlæg som placeres i Domsjö. Anlægget skal være et fuldt integreret bioraffinaderi som:

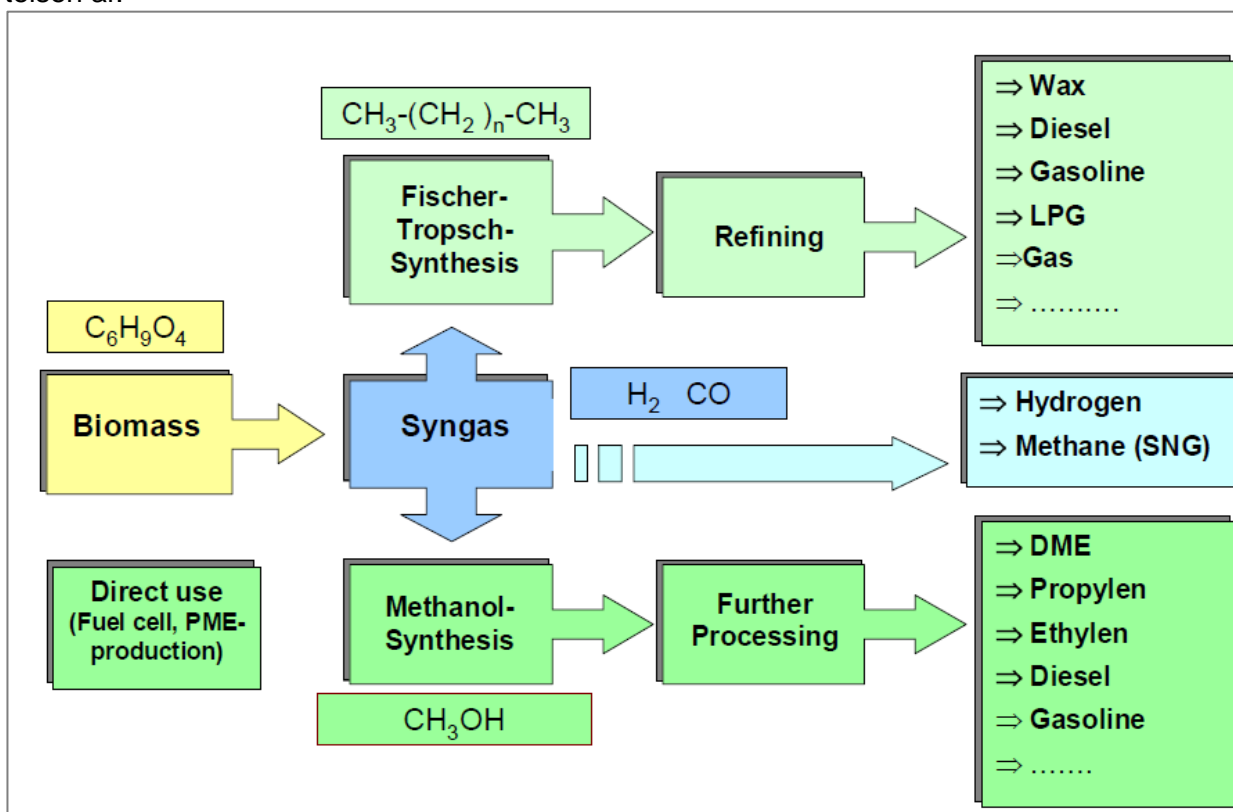
- Producerer flere produkter fra en enkelt råvare.
- Indeholder flere funktioner for forgasseren herunder syngas-generering og kemikaliegenvinding.
- Integrere energiforbruget i produktionerne og øger den samlede effektivitet.
- Udnytter de eksisterende faciliteter på pulpmøllen.

Den endelige beslutning om etableringen af fuldskaanlægget forventes taget i fjerde kvartal i 2012, hvilket betyder at anlægget vil være klar til produktion i starten af 2015. Af de foreløbige undersøgelser og test konkluderes det, at pulp møller er ideelle til storskala håndtering af vedvarende materialer, da logistik systemer til at bringe biomassen ind til produktionen allerede er til stede, og møllerne som regel er placeret, hvor der er meget store mængder af biomasse til rådighed.

## Karlsruhe Institute of Technology

Biomass to Liquid processen blev præsenteret af universitet i Karlsruhe, KIT [\(6\)](#).

Generelt set er biomasser en heterogen masse af materialer, der er stor konkurrence på udnyttelsen af.



**Figur 7.** Figuren viser de overordnede kemiske veje til at syntetisere produkter ud fra biomasse.



Process	Type	Capacity	Pressure
KIT bioliq, D	Fast pyrolysis + high pressure entrained flow gasification + hot gas celanding + DME and DtG gasoline synthesis	5 MW <sub>th</sub> (2 MW <sub>th</sub> )	80 bar
Choren Carbo-V, D	CGT pressurized entrained flow gasification, FT-synthesis, SunFuel	45 MW <sub>th</sub>	4 bar
TBM, D	Allothermal fluidized bed, SNG	10 MW <sub>th</sub>	atm.
Biodies, F	Planned for Choren-gasification + Rectisol + GTL.F1-Synthese	45 MW <sub>th</sub>	4 bar
BioTfuel, F	Torrefaction + Uhde Prentflo-gasification, FT-synthesis	15 MW <sub>th</sub>	n.b.
Güssing, A	Staged fluidized bed, electricity, SNG (1 MW) and FT-synthesis	8 MW <sub>th</sub>	atm.
BioDME, S	Black liquor entrained flow gasification, DME/methanol-synthesis	5 t/d DME	29 bar
Neste Oil, FI	Circulated fluidized bed, FT-Synthese	12 MW <sub>th</sub>	atm.
Värmlands Methanol	HTW-gasifier, methanol+heat	111 MW <sub>th</sub>	n.b.

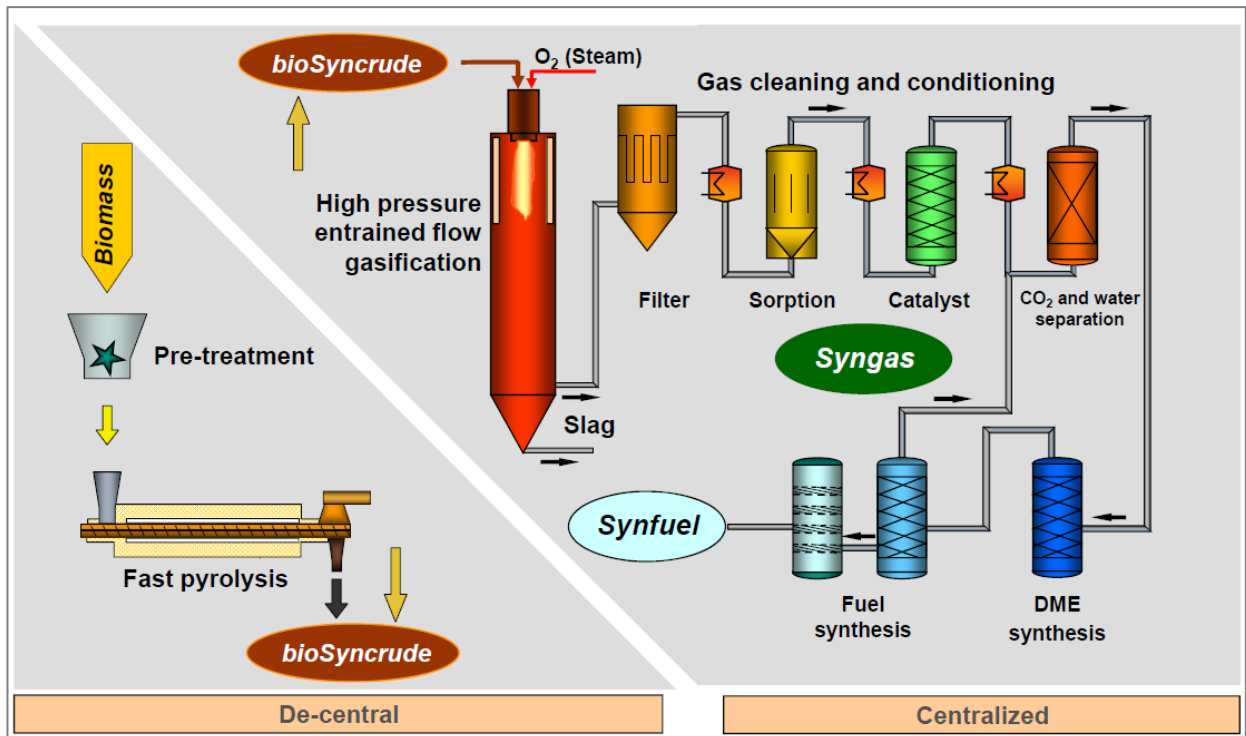
**Figur 8.** De projekter, som for øjeblikket er i gang indenfor biomasse til liquid, er gengivet i tabellen.

For at biomasser kan anvendes til industrielle formål, er der en række forhold, som skal overvejes. Som regel er energidensiteten i biomasser lille, de er geografisk spredt, og de optræder sæsonbetinget, hvilket giver udfordringer i forbindelse med logistik og transport. Desuden er biomasser en heterogen masse af forskellige materialer, ofte med et højt indhold af aske og næringsstoffer. En omkostningseffektiv konvertering af biomasserne kræver store centrale faciliteter og kompleks teknologi, hvorfor decentral forbehandling af biomasser for at øge energidensiteten er påkrævet.

De potentielle råvarer kommer fra landbrug, skovbrug, rester fra kultiverede arealer, organiske restprodukter og affald.

Dry biomass (< 15 wt.% water)			
Fast pyrolysis	500 °C	atm.	sec
Medium pyrolysis	500 °C	atm.	min
Torrefaction	200 °C	atm.	< h
Flash carbonization	200 °C	1 MPa	10 <sup>1</sup> min
Biomass steam processing, BSP	< 400 °C	atm.	min – h
„Wet“ biomass (> 75 wt.% water)			
Hydrothermal liquefaction, HTU	< 350 °C	10 bar	10 min
Hydrothermal catalytic liquefaction	< 350 °C	10 bar	10 min
Hydrothermal carbonization, HTC	< 200 °C	350 bar	2 h

**Figur 9.** I tabellen er gengivet de teknologier, som kan anvendes til at øge energitætheden af forskellige biomasser.



**Figur 10.** Konceptet i Bioliq processen er en decentral hurtig pyrolyse af biomasse efterfulgt af en central konvertering og opgradering af pyrolyseolien til biobrændstof.

Der er foretaget et design af et pilotanlæg med en kapacitet til behandling af 500 kg biomasse pr. time, med en forventet produktion af syntetisk biobrændstof på 50 l/time. Anlægget forventes færdigt i 2011. Massebalancen for anlægget viser, at der kan produceres ca. 1 ton biobrændstof på baggrund af 7,5 tons halm med 15 pct. vand. Driftsomkostningerne er pt. beregnet til at være ca. 1 euro pr. liter biobrændstof, hvilket er ca. det dobbelte af produktionsprisen for diesel. Den samlede konklusion på arbejdet indtil videre er, at processen giver mulighed for at producere et højværdigt biobrændstof på basis af stort set alle typer af biomasse. Der konkurreres ikke med produktion af foder eller fødevarer. Der laves en kombination af decentral koncentreret energiindholdet i biomassen og en central produktionsproces, som betyder, at der kan anvendes biomasser fra et stort geografisk område, men omkostningerne forbundet hermed er store. Der arbejdes fortsat på at udvikle konceptet, så der kan etableres et rentabelt fuldskalaanlæg.

## Green Biologics

Green Biologics Ltd. (7) præsenterede deres koncept for fermentering af biomasse til butanol. Bioteknologiselskabet er etableret i 2003 med base i Oxford. Deres fokus er at få etableret den kommercielle produktion af produkterne på baggrund af deres teknologi, og at fortsætte den teknologiske udvikling af virksomheden. Biobutanol kan anvendes som substitution af fossile brændstoffer, men anvendelse i den kemiske industri er langt mere attraktivt på grund af den højere produktpris, der kan opnås der. Butanol anvendes i maling, overfladebehandlinger, resiner, polymer og opløsningsmidler (acrylat, acetat, glycol ether, mf.) og der pt. et marked på 3 Mt. årligt. En mulig afsætning til transportsektoren giver en sikkerhed for, at der altid vil være en alternativ mulighed for at sælge produktet.

Allerede i perioden 1940-1980 blev der produceret butanol på kommerciel basis i Sydafrika, men produktion havde trange kår pga. konkurrencen fra den billige olie. I 2006 gav de stigende oliepriser anledning til, at det var rentabelt at etablere en kommerciel produktion af ethanol i

Kina, hvor der blev investeret i et anlæg med kapacitet til produktion af 300.000 ton. Anlægget blev i 2008 ombygget til at producere butanol på basis af stivelse fra majs og majsrester i stedet for ethanol på basis af majs/casava stivelse. På anlægget produceres den første kommercielle biobutanol på basis af C5-sukker, og der produceres 150.000 tons butanol i produktionsanlægget med 96 tanke hver på 400 m<sup>3</sup>.

Virksomheden har specialiseret sig i forbehandling og hydrolyse af celluloseholdige biomasser og en efterfølgende fermentering på baggrund af udviklede mikrobielle stammer, som producerer butanol m.m. Teknologien er demonstreret i fuldskala med anlæg i Kina, Indien, Brasilien og USA ved at ombygge fabrikker, som tidligere har produceret ethanol til produktion af butanol efter konceptet. Fremgangsmåden har betydet, at anlægsinvesteringerne har kunnet holdes på ca. 25 pct. af prisen for et nyt anlæg. Den simple tilbagebetalingstid for anlæggene er 2-3 år, primært pga. den meget højere pris for butanolen (de får ca. tre gange så meget for butanol som for ethanol).

Virksomheden stiler efter at videreudvikle konceptet efter bioraffineringskonceptet, så der fremtidigt kan produceres butanol, acetone, ethanol, brint og højværdige kemikalier.

## BioGasol

BioGasol (8) præsenterede deres koncept for anden-generations bioethanol. Selskabet har pt. ca. 30 ansatte og testfaciliteter i Ballerup og Køge. BioGasol er et Spin-out fra DTU og etableret af Birgitte Ahring i 2006, hvor det første pilotanlæg til Maxifuels blev etableret. Pilotfaciliteterne omfatter forbehandlingsanlæg til henholdsvis 50 og 500 kg/time, og 0,2 -2,5 m<sup>3</sup>/time til C<sub>5</sub> fermentering.

I konceptet foretages en forbehandling af biomassen, en separation og fermentering af både C<sub>5</sub>- og C<sub>6</sub>-sukker, og en efterfølgende raffinering af produkterne til ethanol og kemikalier, en biogasproduktion på resterne og yderligere en separering af de afgassede produkter.

## Selected Feedstock Compositions

% of DM	Bagasse	Corn Cob	Corn Stover	Poplar	Straw
Cellulose	50%	38%	37%	46%	38%
Hemicellulose	23%	43%	30%	21%	32%
Lignin	21%	15%	18%	31%	18%
Other Organics	5%	2%	9%	1%	7%
Inorganics	1%	2%	5%	1%	5%
Total	100%	100%	100%	100%	100%

Figur 11. Sammensætningen af udvalgte biomasser.

Den typiske sammensætning af biomasse, der anvendes i anlægget består af 35-45 pct. cellulose, som nedbrydes til C<sub>6</sub>-sukker og fermenteres, 25-40 pct. hemicellulose som nedbrydes til C<sub>5</sub>-sukker og fermenteres og endelig 5-25 pct. lignin. C<sub>6</sub> fermenteringen foretages med gær mens fermenteringen af C<sub>5</sub>-sukkerne foretages med mikroorganismer (bakterier).

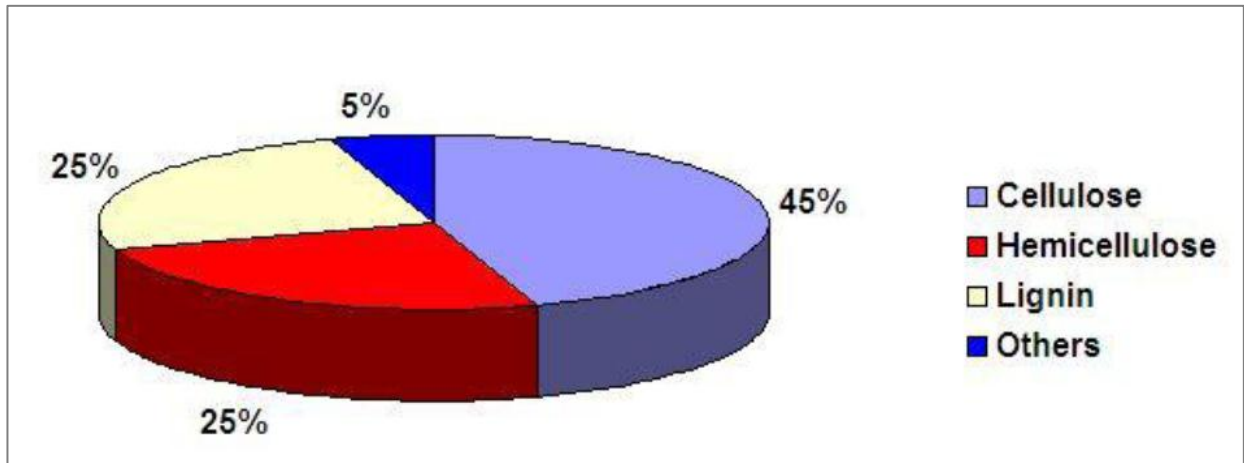
Der projekteres et fuldskalaanlæg til placering i Aakirkeby på Bornholm, med en anlægskapacitet på 2,5 tons TS/time og en forventet produktion på 5 mio. l ethanol om året. De forventede investeringer beløber sig til ca. 260 mio. kr. EUDP har bevilget næsten 80 mio. kr. til etableringen af et fuldskalaanlæg på Bornholm, men finansieringen af anlægget er endnu ikke på plads.

## Gembloux Agro Bio tech

Universitet i Liege (9) præsenterede forskellige forbehandlingsteknologier.

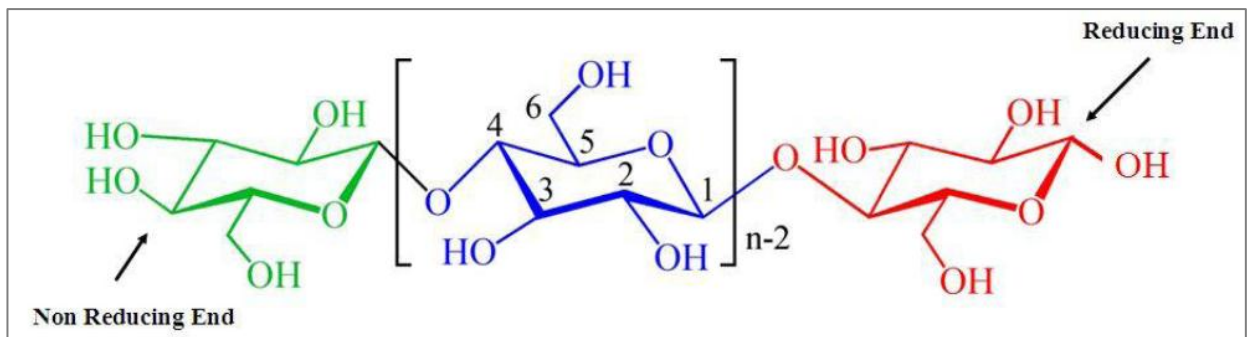
Forbehandlingsteknologierne opdeles i grupperne:

- Fysiske
- Kemiske
- Fysisk-kemiske
- Biologiske



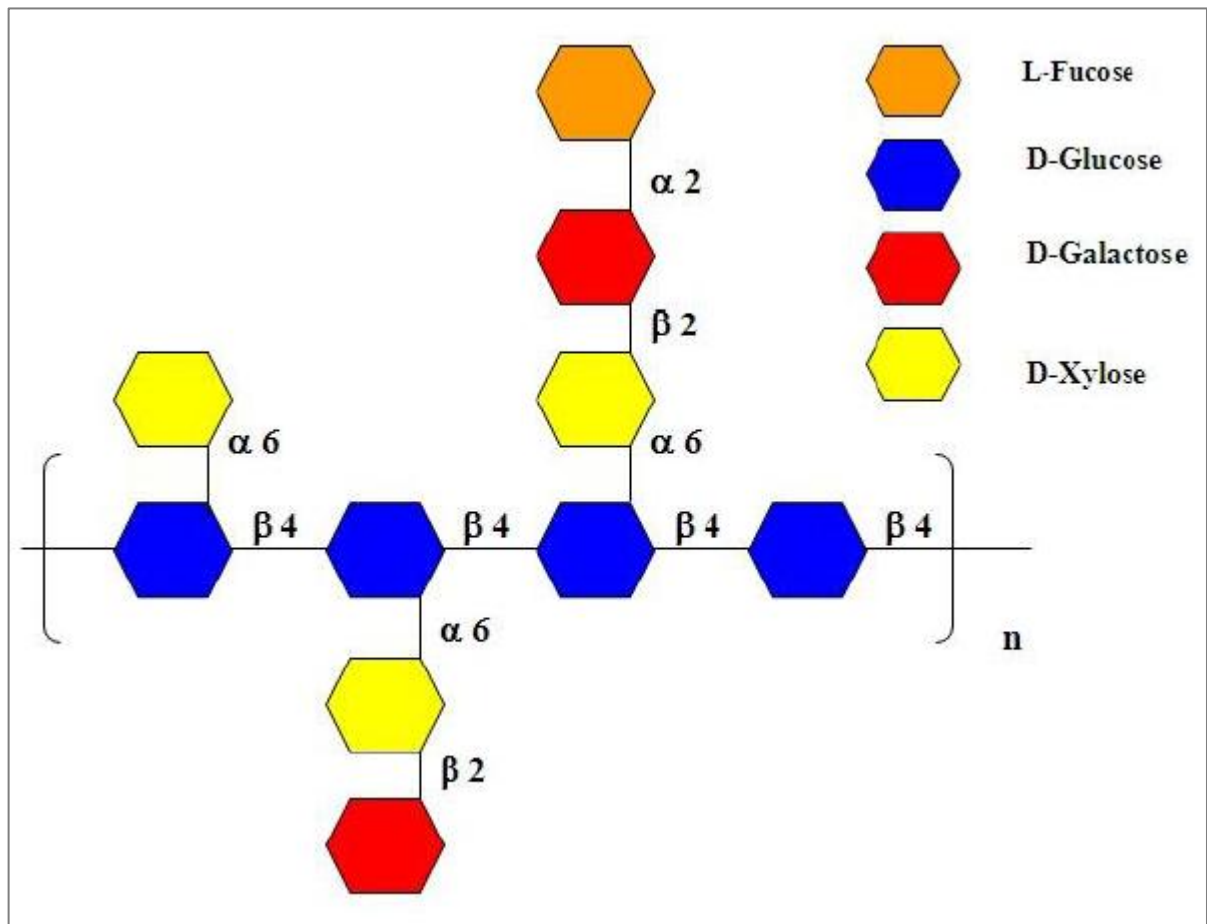
**Figur 12.** Den gennemsnitlige sammensætning af lignocellulose biomasser er som angivet på figuren.

Cellulose er koblede kæder af glukose med en reducerende og en ikke reducerende ende i linære polysaccharider.



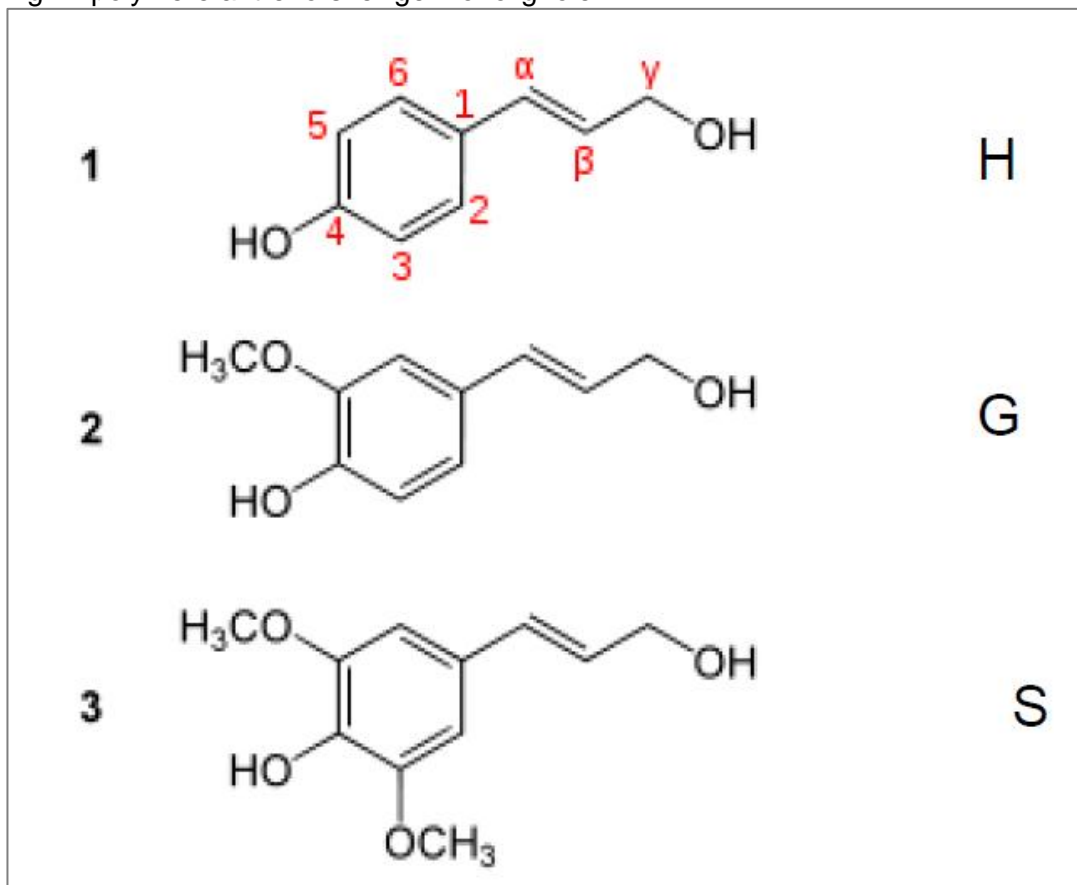
**Figur 13.** Figur af cellulose.

Hemicellulose er forgrenede polysaccharider bygget op af monomere pentoser (5C) og hexoser (6C) og disse kan have en meget høj strukturel diversitet.



Figur 14. Figur af hemicellulose.

Lignin polymere af tre forskellige monolignoler.



Figur 15. Byggestenene i lignin bestående af H=hydroxyphenyl, G=guaiacyl, S=syringyl.

Opgaven for de forskellige forbehandlingsmetoder består i, at få nedbrudt stukturen i biomassen, der består af cellulose, hemicellulose og lignin.

Biomasse kan forbehandles med vand, høj temperatur og højt tryk. Et eksempel på dette er Ibicons forbehandlingsanlæg til halm.

Biomasse kan hydrolyseres ved behandling med svag eller stærk syre enten i batch- eller kontinuerte processer. Ved anvendelsen af stærk syre kan man undgå en efterfølgende behandling med enzymer. Hydrolysen kan også foretages basisk, hvilket er en meget velkendt metode fra pulp og papirindustrien.

<b>Process Name</b>	<b>Solvent / Additive</b>
<b>Asam</b>	Water + sodium carbonate + hydroxide + sulfide + methanol / Anthraquinone
<b>Organocell</b>	Water + sodium hydroxide + methanol
<b>Alcell (APR)</b>	Water+ low aliphatic alcohol
<b>Milox</b>	Water + formic acid + hydrogen peroxide (forming peroxyformic acid)
<b>Acetosolv</b>	Water + acetic acid/Hydrochloric acid
<b>Acetocell</b>	Water + acetic acid
<b>Formacell</b>	Water + acetic acid + formic acid
<b>Formosolv</b>	Water + formic acid + hydrochloric acid

**Figur 16.** En del af de kemiske processer, der anvendes, er nævnt i ovenstående tabel.

En række forskellige processer kan anvendes til at trække lignin ud af de forbehandlede biomasser. Ligninen kan nedbrydes ved oxidering med f.eks. hydrogenperoxid, ozon eller ved vådoxidation (behandling med ilt under højt tryk og temperatur, som i BioGasols koncept).

Blandt de biologiske forbehandlingsmetoder er anvendelsen af svampe effektiv til nedbrydningen af lignin.

Pretreatment	Decrystallization of cellulose	Removal of hemicelluloses	Removal of lignin	Inhibitor formation
Liquid hot water <sup>1)</sup>		XX		XX
Weak acid <sup>1)</sup>		XX		XX
Alkaline		X	XX	
Organosolv		X <sup>3</sup>	XX	
Wet oxidation	XX	X	XX	
Steam explosion <sup>* 1)</sup>		XX		XX
Ammonia fiber explosion (AFEX)	XX	X	XX	
CO <sub>2</sub> explosion	XX	XX		
Mechanical/alkaline		X	XX	
Biological		XX	XX	

XX: Major effect; X: Minor effect;; \*: increases crystallinity; 1) alters lignin structure  
Inhibitors: furfural from hemicelluloses and hydroxymethylfurfural from cellulose and hemicelluloses

**Figur 17.** En oversigt over den forventede performance af de forskellige teknologier er gengivet i ovenstående tabel.

Som det fremgår af tabellen giver flere af forbehandlingsmetoderne anledning til dannelse af inhibitorer, der kan være begrænsende for en efterfølgende anvendelse ved fermentering til alkoholer.

## Pöyry Management Consulting

Det rådgivende ingeniørfirma Pöyry ([10](#)) (7.000 ansatte i 50 forskellige lande) gav en gennemgang af mulighederne for at integrerer hurtig pyrolyse i en industriel produktion.

Hurtigt voksende plantager er en råvarekilde til at supplere den globale efterspørgsel på træ, træpiller og anden generations biobrændstoffer. Højere biomasse tonager kan mobiliseres ved at effektivisere skovdriften og anvende ny teknologi. Nye markeder og produktionsmuligheder er opstået som et supplement til traditionel skovdrift.

Hurtig pyrolyse er en termisk nedbrydning af biomasse uden tilstedeværelse af ilt. Ved processen produceres en:

- Fast rest (char)
- Pyrolyse olie eller bio-olie
- Gasfraktion af brændbare gasser

Den relative fordeling mellem de tre produkttyper kan reguleres ved at kontrollere temperaturen og opholdstiden i processen. Processen drives normalt ved ca. 500°C. Bioolien kan efter raffinering anvendes til at substituere forskellige former for fossilt brændstof.

Fordelene ved at lave en pyrolyse olie af biomasser er bl.a.:

- Teknologien har været under udvikling længe
- Teknologien opbygges i stor skala
- Det er demonstreret, at olien kan anvendes til varme og kraftvarme installationer
- Der er moderate investeringsomkostninger

- Det flydende produkt reducerer volumen til transport og oplagring
- Olien kan opgraderes til at erstatte dele af det fossile brændstof
- Der kan anvendes en lang række forskellige råvarer fra både skovbrug og landbrug

Blandt ulemperne ved produktionen af bioolien kan nævnes:

- Kvaliteten afhænger af det anvendte råmateriale, hvilket begrænser slutanvendelsen
- Processen forudsætter et betydeligt input af varme
- Der er ingen standarder for anvendelse og distribution
- Opgraderingen findes pt. kun i storskala demonstrationsanlæg
- Bioolien kan ikke umiddelbart blandes med fossilt olie
- Produktet er ukendt hos forbrugere.

Der findes en række selskaber og institutioner, som arbejder på processen. Produktionen af bioolie kan blive en sideproces i forbindelse med pulp og papirproduktion, savmøller ol. Alene i Nordamerika findes der pt. 515 pulp og papirindustrier med en kapacitet på ca. 100 mio. tons årligt. Produktionen af bioolie og opgraderingen af denne til transportbrændstof kan være konkurrencedygtig med fossilt brændstof, men når sandsynligvis først kommerciel skala om 3-5 år.

## BTG BioLiquids BV

BTG BioLiquids BV [\(11\)](#) gav en præsentation af deres koncept til pyrolyse og bioraffinering af biomasse.

Pyrolyse er termisk cracking af organisk materiale uden tilstedeværelse af ilt. Ved atmosfærisk tryk og temperatur på 400-600°C er hovedproduktet bioolie, (mere end 70 pct. af biomassen) som er et flydende handelsbart produkt. Mineralerne bliver i den faste char (eller aske). Energidensiteten i bioolien er 4-5 gange så høj som i træ og 10-20 gange så stor som i stråmaterialer, hvilket er af afgørende betydning for transport og logistik.

Egenskaberne for en pyrolyse olie er gengivet i tabellen.

Overall Composition	$C_2H_5O_2$
Oxygen content	≈ 45 - 50 %
pH	≈ 2,5 - 3,5
Density	1.15 kg/l
Heating Value	16 -18 MJ/kg
Viscosity	25 cP
Ash	< 0.1 wt. %

Figur 18. Egenskaber for pyrolyse olie.



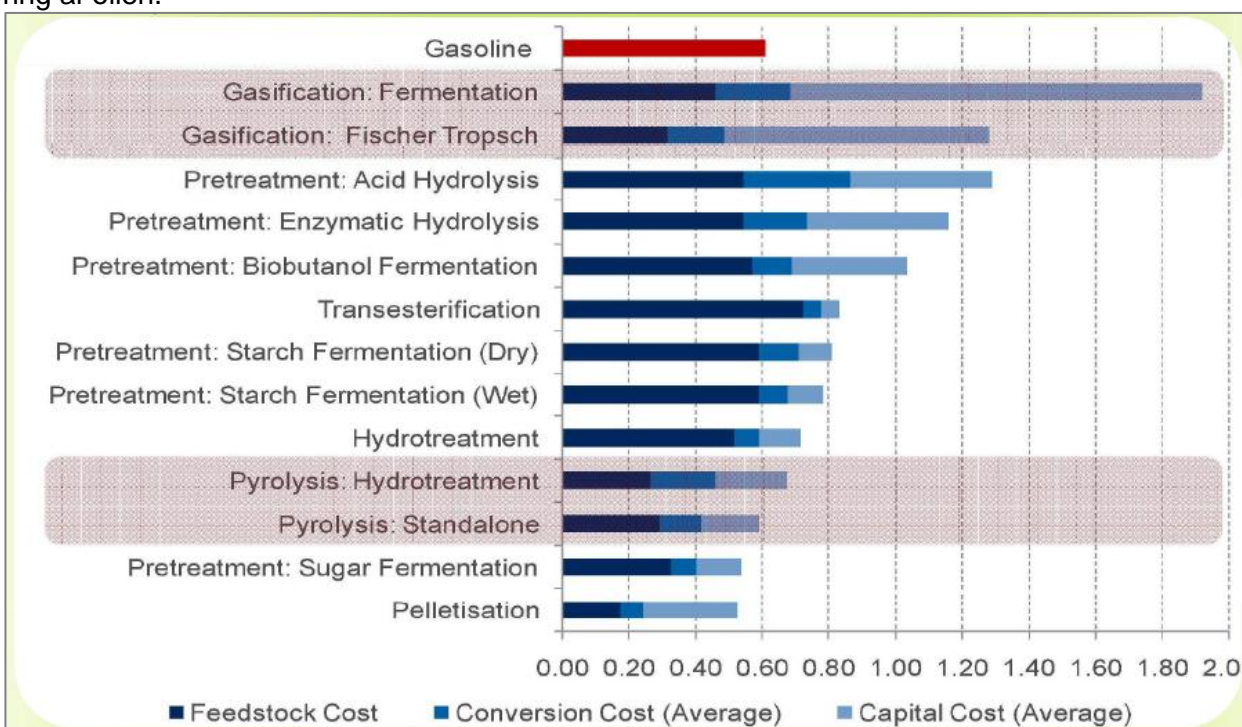
Compound Type	Weight %
Acids, esters	10 - 15
Sugars, alcohols	20 - 40
Aldehydes, ketones	4 - 12
Ethers	1 - 5
Phenolics, phenols	20 - 30
Water	15 - 35
Other	12 - 15

**Figur 19.** Typisk sammensætningen af pyrolyse olie.

Fra egenskaber og sammensætning af olien fremgår det, at bioolie er meget forskellig fra fossil olie. Bioolien er nærmest at betragte som sirup med et forholdsvist højt indhold af vand.

Bioolie kan anvendes i kedler og turbiner, og flere fabrikater er kommercielt tilgængelige. Der arbejdes på at udvikle en motor til kraftvarme produktion, som kan anvende bio-olien, og pt. gennemføres test på en 20 w motor.

Håndtering og opbevaring af pyrolyseolie er ikke uproblematisk. Olien er sort, lugtende, sur, ustabil og viskositeten ændrer sig med tiden, hvilket gør det nødvendigt at foretage en raffinering af olien.



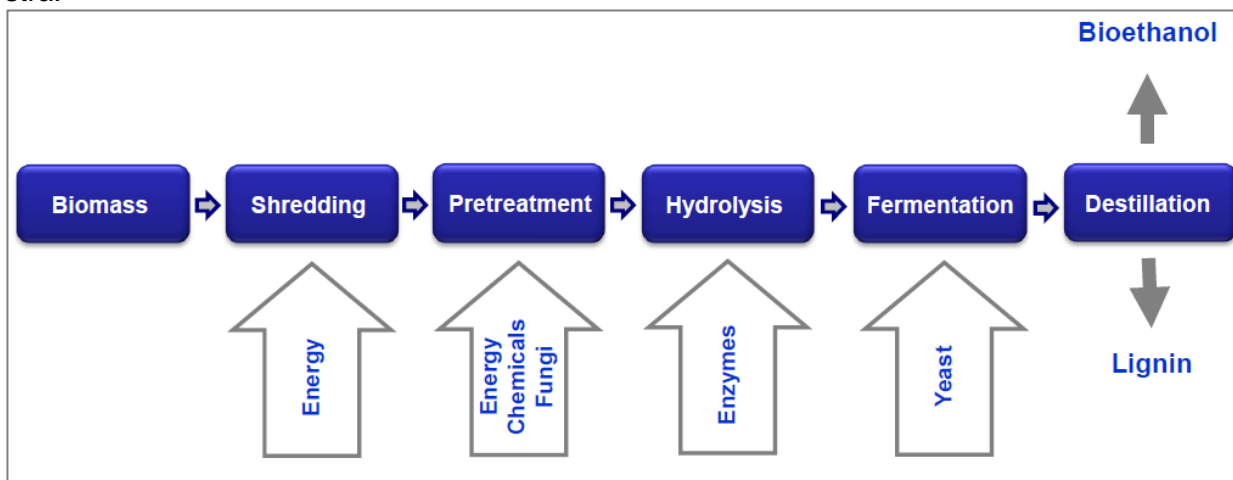
**Figur 20.** I 2009 er der foretaget en sammenligning af omkostningerne i \$ til produktion af 1 liter biobrændstof.

I konceptet foreslås det, at der etableres flere decentrale produktioner af pyrolyse olien, som samles i et fælles raffineringsanlæg for at holde etableringsomkostningerne ned. Den decentrale produktion af bioolien giver fordelene ved at transportere den energitætte olie i flydende form til raffinering centralt.

Der er projekteret et demonstrationsskalaanlæg til Hengelo i Holland med en kapacitet på 5 ton/time.

## Upper Austria University of Applied Sciences and Development

Et universitet i Wels i Østrig [\(12\)](#) har undersøgt mulighederne for at producere ethanol ud fra strå.



**Figur 21.** Figuren viser de grundlæggende processer i konverteringen af strå til bioethanol.

Den opstillede massebalance viser, at der ved anvendelsen af 1.000 kg strå (41 pct. cellulose, 24 pct. hemicellulose, 18 pct. lignin, 8 pct. vand og 9 pct. rest) opnås et ethanol udbytte på 207 kg fra cellulosen og 80 kg fra hemicellulosen resulterende i et samlet udbytte på 287 kg ethanol/ton strå.

Der er anvendt en række forskellige forbehandlingsmetoder:

- Mekanisk behandling for neddeling af strå (snitning, formaling, knusning)
- Hydrotermisk behandling (steam og steam explosion)
- Syre katalyseret dampbehandling
- Varmt vand
- Kemisk behandling (svag eller stærk syre, kalk,  $\text{NH}_3$  eller  $\text{H}_2\text{O}_2$ )
- Behandling med organiske opløsningsmidler

Universitetet har udviklet en proces til produktion af bioethanol, der indeholder processer til neddeling, forbehandling, hydrolyse, fermentering af  $\text{C}_5$ - og  $\text{C}_6$ -sukkerer og destillation. Den simultane fermentering af  $\text{C}_5$ - og  $\text{C}_6$ -sukkerer har krævet udviklingen af en speciel gær, som er resistent overfor inhibitorer, termo- og osmose tolerant, ethanol tolerant og anvendelig i industriel skala. Forsøgene har resulteret i udviklingen af en xylose adapteret gærstamme, som er tolerant overfor en række af de inhibitorer, der findes i den forbehandlede biomasse. Den perfekte gær er endnu ikke udviklet, men der er opnået en række forbedringer, og der er muligheder i den fortsatte udvikling af specielle gærstammer.

De specifikke omkostninger til produktionen af bioethanol fra strå er beregnet til 640 euro/ton (4.800 kr./ton) eller 0,51 euro/l (3,8 kr./l) svarende til 23,8 euro/GJ (179 kr./GJ).

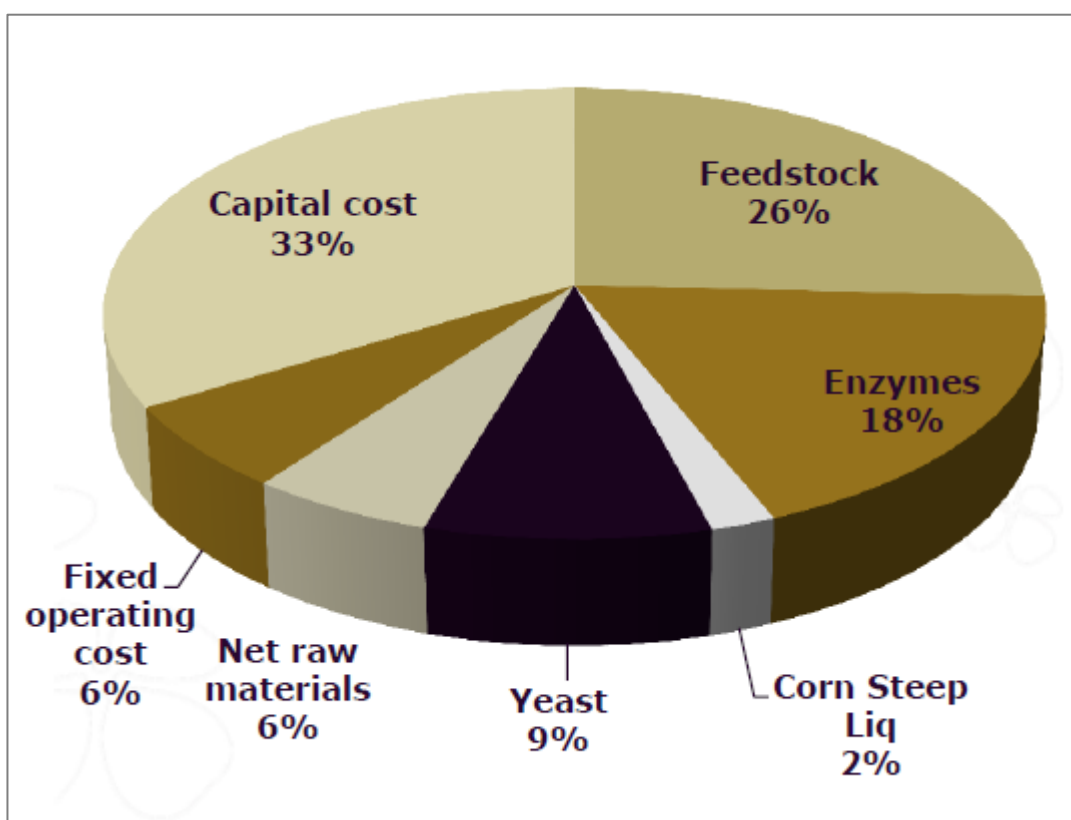
## Novozymes

Novozymes [\(13\)](#) præsenterede resultater indenfor udviklingen af enzymer til anvendelse i ethanolproduktion. Novozymes er en af verdens førende producenter af enzymer og mikroorganismer til industriel brug. Virksomheden sælger mere end 700 forskellige produkter i 130 lande, med en værdi i 2010 på 1,7 mia. kr. og den er partner i udviklingen af anden generations biobrændstoffer i Kina, Indien, Italien, Brasilien og USA.

Cellulose er verdens mest udbredte organiske polymer, sammensat af lange kæder af glucose. Cellevæggene i planter består hovedsageligt af cellulose, hemicellulose og lignin. Hensigten med at foretage en forbehandling af plantebiomasse er at åbne den faste struktur, der er opbygget mellem disse tre komponenter.

Processerne i produktionen af bioethanol består i princippet af forbehandling, hydrolyse, fermentering og destillation, hvor enzymerne indgår i hydrolyseringen af biomassen. Anvendelsen af enzymer forøger hydrolysehastigheden og medvirker til en effektiv udnyttelse af materialet. Der arbejdes fortsat på optimering af hydrolyseringen med kombinationer af enzymer og forsøg med fastlæggelse af synergier og optimale driftsbetingelser, herunder, temperatur, dosering osv.

Forskellige forbehandlingsmetoder (fx steam-explosion af strå eller behandling af træ med organiske opløsningsmidler) kræver forskellige enzymer i den efterfølgende hydrolyse.



**Figur 22.** Omkostningerne til produktion af anden-generations bioethanol baseret på strå fordeles sig som vist på figuren. Udbyttet er ca. 290 l ethanol/ton TS.

I marts 2008 var der 145 ethanol anlæg i drift i USA alene og 57 anlæg under konstruktion.

## Referencer fra ACI konferencen 28.-29. september 2011

1. [Lignofuels: The fundamental problem](#)  
Joseph Maceda, Gibbs Energy, LLC., 28. september 2011
2. [Feedstock Optimisation for Conversion to Ligno-cellulosic Fuels – How to succeed?](#)  
Silvio Merger, Pöyry Management Consulting, London, 28. september 2011
3. [Strong acid Hydrolysis of Lignocellulose to Fermentable Sugar](#)  
Andrew Dustan, Weyland Bioethanol, Bergen, Norge, 28. September 2011
4. [Challenges in Bringing Lignocellulosic Fuels to Market](#)  
Michael Persson, Dong Energy Power New Bio Solutions, Inbicon A/S, Denmark, 28. september 2011
5. [Converting Pulp Mills to Biorefineries – an efficient Wood to Wheel Concept](#)  
Ingvar Landälv, Chemrec AB, Sverige, 28. september 2011
6. [Concentrating biomass for large scale synthetic chemicals and fuels production – The biolig process](#)  
Nicolaus Dahmen, Karlsruhe Institute of Technology, KIT, 28. september 2011
7. [Commercialising Biobutanol](#)  
Edward Green, Green Biologics, Oxford, 28. september 2011
8. [Sugar Platform for Biofuels and Green Chemicals](#)  
Rune Skovgaard-Petersen, BioGasol, 29. september 2011
9. [Pre-treatment Technologies](#)  
Jean-Luc Wertz, Gembloux Agro Bio tech, Université de Liège, 29. september 2011
10. [Fast Pyrolysis and Industry Integration](#)  
Marita Niemelä, Pöyry Management Consulting, 29. september 2011
11. [Pyrolysis oil – the sustainable alternative](#)  
Ardy Toussaint, BTG BioLiquids BV, The Netherlands, 29. september 2011
12. [Bioethanol from straw – Research in Austria](#)  
Alexander Jäger, Upper Austria University of Applied Sciences Research and Development, Austria, 29. september 2011
13. [Enzyme Development – Cellulosic Ethanol](#)  
Johan Mogensen, Novozymes R&D, 29. september 2011