



BIORAFFINERING AF ENSILERET GRØN BIOMASSE

STØTTET AF

Promilleafgiftsfonden for landbrug

Bioraffinering af græsensilage kan genere højværdiprodukter og sikre en helårlig og kontinuerlig forsyning med biomasse. Men hvad udvindinger man fra ensilage, hvilken teknologi anvendes, og hvordan ser det ud med business casen for danske landmænd?

En dansk produktion af græsensilage til bioraffinering med henblik på udvinding af mælkesyre og aminosyre er ikke en attraktiv forretning for danske landmænd på kort sigt. Generelt er teknologien stadig under udvikling for at opnå den ønskede kvalitet af produkterne og for at optimere udbyttet af mælkesyre og aminosyre. Produktionen er endnu ikke afprøvet i industrielskala og i pilotskala er høje drifts- og anlægskostninger en væsentlig udfordring. Sammenlignet med udvinding af protein fra frisk græs, er der tale om væsentlig mere komplicerede membran- og filterteknikker i udvindingen af mælkesyre og aminosyre.

- 1.0 Hvorfor ensileret biomasse
- 2.0 Pilotanlæg i Østrig
- 3.0 Højværdiprodukter
 - 3.1 Mælkesyre og aminosyre
 - 3.2 Cellulose og hemicellulose
 - 3.3 Indholdet af højværdiprodukter
- 4.0. Konklusion
- 5.0 Litteratur

1.0 HVORFOR ENSILERET BIOMASSE

Bioraffinering af ensileret græs er undersøgt i henholdsvis Finland og Østrig og afprøvet i

pilotskala. En reduktion i mælkekvoterne tilbage i 00'erne kaldte på en eller flere alternative anvendelser af landenes store græsarealer. Græs udgør en potentiel kilde til lokalt produceret protein og interessen for at udnytte dette potentiale er stigende, også i Danmark. Produktionen af græs har flere fordele pga. græsafgrødens gode effekter på jordstruktur, erosion og næringsstoffab. Tilmed vil en øget introduktion af kløvergræs i sædskiftet være positivt, i særdeleshed på økologiske planteavlsbedrifter.

Bioraffinering af græs med henblik på at udvinde protein udgør en mulighed for at udnytte proteinet i græs til fodring af en-mavede dyr. Teknologien er dog udfordret på en række områder. Eksempelvis vil det kunne styrke økonomien, hvis der kan sikres et kontinuerligt input til bioraffineringsanlægget, således at anlæggets kapacitet kan udnyttes en større del af året. Da protein i friskt græs nedbrydes hurtigt efter høst, kan presningen af den friske biomasse ikke udskydes. Derfor vil potentialet for bioraffinering af græs være begrænset til dyrkningssæsonen, hvor en selvkørende finsnitter typisk kan snitte 80-100 tons biomasse i timen, og dermed stilles der store krav til saftpressens kapacitet om at kunne forarbejde store mængder indenfor kort tid.

Ensileret græs og kløvergræs som input til bioraffinaderiet vil kunne sikre en stabil og kontinuerlig forsyning med biomasse. Primærproducenterne vil, som første led, stå for dyrkning og muligvis høst, ensilering og lagring af biomassen. Den videre forarbejdning af ensilagen består af neddeling i en fast og en flydende del. Denne behandling vil foregå på anlægget. Den faste del vil gå til biogasanlægget eller der udvindes cellulose og hemicellulose til videresalg. Den flydende del vil gå til bioraffinaderiet med henblik på at udvinde værdistoffer som eksempelvis mælkesyre og aminosyre (Kromus et al., 2004).

Når biomassen lagres ved ensilering gennemgår den flere kemiske og biologiske forandringer ligesom et tab må forventes, og værdistofferne i ensilage adskiller sig således fra dem i frisk græs. Græsensilage og saften fra græsensilage indeholder potentielle højværdiprodukter som mælkesyre, frie aminosyrer, sukkerstoffer samt en række andre mulige produkter (Ecker et al. 2012; Kromus et al., 2004) (se tabel 1).





Billede 1. Ensilering af græs. Foto: Jens Tønnesen

Tabel 1. Resultater fra laboratorieforsøg med presning af frossen ensilage fra det Finske projekt 'Protein from Grass'. Indholdet af protein, eddikesyre, mælkesyre m.m. i ensilage, der var ensileret i silo og tilsat ensileringsmiddel (AIV2Plus 5 l/t). Ensilagen i dette forsøg var anden slæt af timothe/engsvingel blanding (Seppälä, 2014)

	1 kg ensilage	Efter presning	
		pct. til juicen	pct. til pressekagen
Mængde	1000	30 pct.	70 pct.
DM** (tørstof)	221	10 pct.*	100 pct.*
Aske	25	23 pct.	77 pct.
Protein	30	18 pct.*	91 pct.*
Eddikesyre	5,1	34 pct.	66 pct.
Mælkesyre	16,6	30 pct.	70 pct.
Vandopløselige kulhydrater	3,5	16 pct.	84 pct.
P	0,7	38 pct.	62 pct.
K	6,6	34 pct.	66 pct.
Fiber	116	-15 pct.*	115 pct.*

* Prøvetagning og/eller analyseresultaterne er forbundet med visse usikkerheder.

** Dry Matter

Når biomassen ensileres med henblik på raffinering ønskes mælkesyreindholdet i ensilagen optimeret. Mælkesyreindholdet i den endelige ensilage afhænger bl.a. af tørstofindholdet ved ensilering. Ved et tørstofindhold på 30-35 pct. vil en vellykket foderensilage indeholde 3-9 pct. mælkesyre (Bjergmark et al., 2015). Ved ensilering af græs med det formål at udvinde mælkesyre, ønskes der ved ensilering et så lavt tørstofindhold som muligt uden at saftafløb risikeres. Et tørstofindhold på ca. 22 pct. vil danne grundlag for en maksimal produktion af mælkesyre, samtidig med at saftafløb vil kunne forhindres (Mikkelsen, 2017).

[Til top](#)

2.0 PILOTANLÆG I ØSTRIG

Det Østrigske pilotanlæg til bioraffinering af grøn ensileret biomasse blev anlagt i 2009 med det formål at undersøge potentialet for produktion i industriel skala.

Anlægget i Utzenaich blev designet til at udvinde mælkesyre og aminosyre fra ensilage pressejuice. Ved et tilhørende biogasanlæg blev der presset fire ton græsensilage/time og anlægget oparbejdede 100 liter pressejuice/time svarende til ca. 6-12 kg aminosyre og 12-16 kg mælkesyre/time. I en periode på to år, blev det undersøgt hvilke teknologier, der kunne have potentiale i industriel skala (Fabrik der Zukunft, **Die Grüne Bioraffinierie**).

For at udvinde mælkesyre og aminosyre, fra pressejuicen anvendes en række oprensningsteknikker, som har til formål at opdele juicen i forskellige fraktioner. Udfordringen ved disse rensnings- og separationsprocesser er at opnå et slutprodukt, med så få urenheder som muligt. På anlægget i Østrig blev følgende teknikker til oprensning og separation anvendt (se figur 1):

En indledende **mekanisk forbehandling**

- **Presning** af græsensilage i en **skruepresse** for at adskille saft og fiberfraktion
- **Pressekagen (fiberfraktionen)** anvendes i biogasproduktion
- **Juicen** opbevares i en tank i 24 timer med henblik på **sedimentation** af bl.a. sand og jord
- Fra sedimentationstanken suges saften op fra toppen og **forfiltreres** i filter med maskestørrelse 50 µm for at fjerne eventuelle fibre.

Herefter gennemgår pressejuicen en videre **forbehandling**

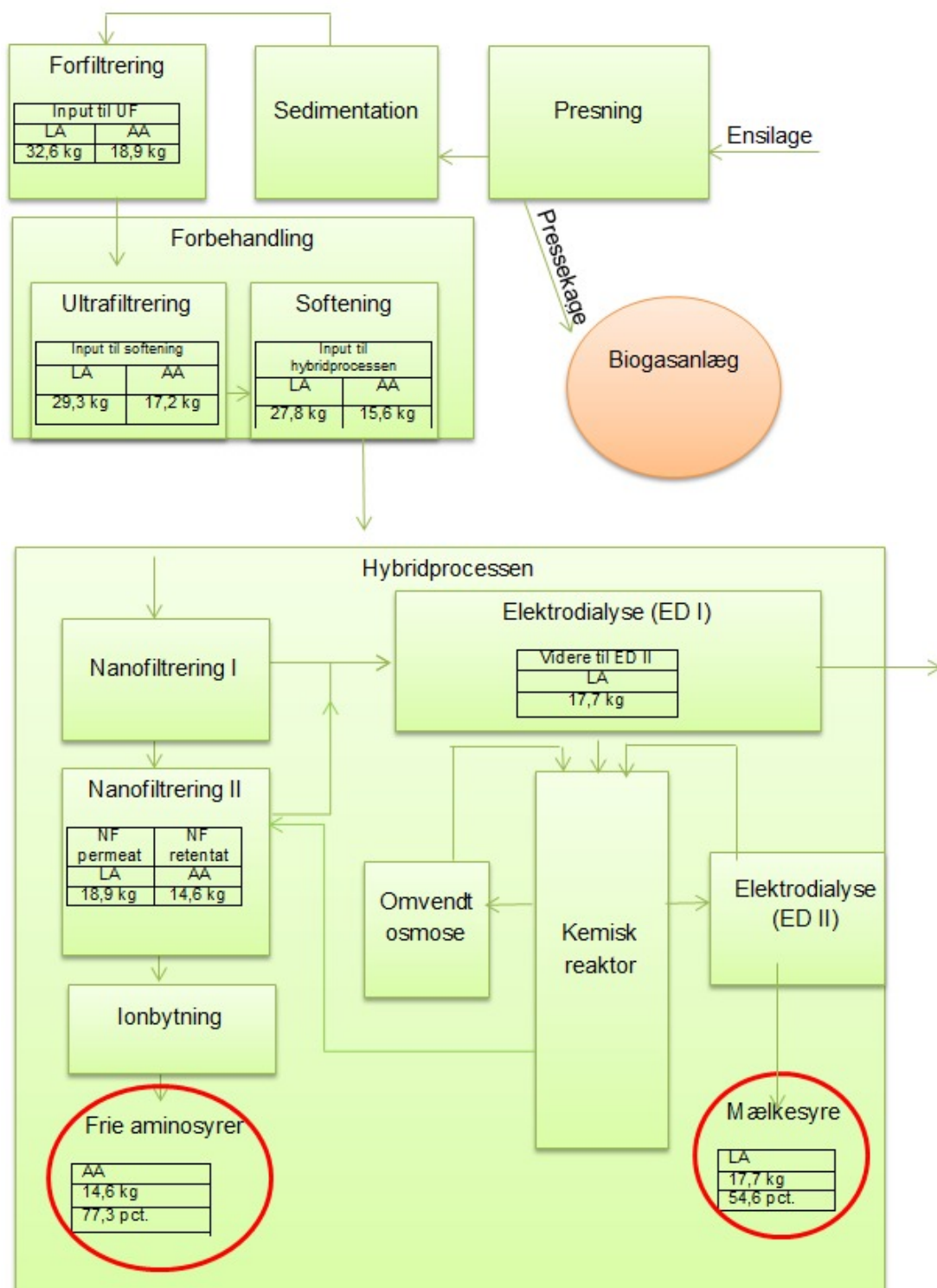
- Forbehandlingen fortsætter med **ultrafiltrering**, som bidrager til fjernelsen af makromolekyler og andre rester. Ved ultrafiltreringen presses opløsningen gennem membranen og opdeles i komponenter efter størrelse og struktur.
- Herefter gennemgår juicen en såkaldt '**softening-proces**', der reducerede indholdet af uorganiske komponenter – særligt indholdet af calcium og magnesium.

Efter forbehandlingen går juicen videre til en **hybridproces** bestående af en række **rensnings- og separations-processer**

- Juicen gennemgår en **to-trins nano-filtrering**, som adskiller juicen i en mælkesyreholdig og en aminosyreholdig opløsning. Ved nano-filtreringen tilbageholdes salte og aminosyrer ved hjælp af en organisk polymermembran. Mælkesyre og enkelte salte trænger gennem membranen til videre rensning og separation.
- Efter den to trins nanofiltrering gennemgår den **mælkesyreholdige del elektrolyse (ED I)**, som udgør en yderligere af-saltningsproces. I denne rensningsproces bestemmer det elektriske felt ionernes vandringshastighed.
- Herefter behandles den **mælkesyreholdige** opløsning i en **kemisk reaktor**, der er instrumenteret til henholdsvis **elektrolyse (ED II)** og **omvendt osmose**.
- Den **aminosyreholdige** opløsning renses ved **ionbytning i resin**.

Det ses i figur 1, at 77 pct. af de aminosyrer, der findes i inputtet til ultrafiltreringen kan udvindes som delvist oprensede frie aminosyrer. Med hensyn til mælkesyre udvindes i processen 54 pct.

af den mængde mælkesyre, som ledes til ultrafiltreringen.



Figur 1: Procesdiagram for pilotanlægget i Utzenaich samt massebalance for mælkesyre (LA) og aminosyre (AA) (Ecker et al., 2012a)

Til top

3.0 HØJVÆRDIPRODUKTER

3.1 MÆLKESYRE OG AMINOSYRE

Mælkesyre er et højeværdiprodukt, som anvendes i bl.a. kemikalieindustrien i fremstillingen af opløsningsmidler, vækstreguleringsmidler og ikke mindst nedbrydeligt bioplast (Kromus et al., 2004). Udover mælkesyre dannes der mere end 15 forskellige frie aminosyrer ved hydrolyse af protein under ensileringsprocessen (Ecker et al. 2012a; Mandl, 2012). Aminosyrer er, afhængig af kvalitet og type, højeværdiprodukter, som anvendes i foder, fødevarer, kosmetik- og medicinalindustri.

Til separationen af mælkesyre og aminosyre er der i figur 1 vist den teknik, som er anvendt på pilotanlægget ved Utzenaich, Østrig. Her anvendes en lang række af filter-, membran og ionbytnings-teknikker til separation og oprensning (se figur 1). Resultatet er en mælkesyreopløsning med relativt mange urenheder og et stort tab (73 – 46 pct.) samt en ikke separeret aminosyreopløsning med et tab på ca. 23 pct. (Ecker et al., 2012a).

Potentialet i udvinding af mælkesyre og aminosyre fra ensilage pressejuice afhænger især af omkostningerne ved separation og oprensning med forskellige teknikker, samt renheden af det endelige produkt. Flere teknikker til oprensning og separation er afprøvet. Pressejuicens heterogene karakter er dog en udfordring i forhold til at opnå den ønskede renhed (Thang and Novalin, 2008; Ecker et al., 2012a; Ecker, et al., 2012b). For aminosyre oparbejdes der på pilotanlægget en kvalitet, der kan anvendes i kosmetik, men en videre separation til udvinding af enkelte højeværdi aminosyrer blev ikke undersøgt på anlægget (Ecker et al., 2012a). En analyse af aminosyreopløsningen fra pilotanlægget i Utzenaich viser at aminosyreindholdet i opløsningen er 76,8-78.8 pct. og indeholdt følgende aminosyrer:

% of 100g spray dried powder

Aminosäure	Eigenanalyse	Analyse AGES ³	Schwankungsbereich AGES
Asparaginsäure	11,5	11,3	1,19
Threonin	2,08	2,31	0,23
Serin	1,63	1,57	0,16
Glutaminsäure	4,15	3,93	0,39
Asparagin	0,00		
Prolin	6,92	6,48	0,65
Glycin	3,86	4,04	0,40
Alanin	13,0	13,5	1,35
Cystein	2,50	4,34	0,65
Valin	8,34	8,37	0,84
Methionin	1,95	1,27	0,19
Isoleucin	5,76	5,73	0,57
Leucin	9,14	9,24	0,92
Tyrosin	1,42	1,22	0,12
Phenylalanin	3,09	3,32	0,33
GABA	3,49	n.a.	
Ammonium	0,16	n.a.	

Lysin	0,00	n.n.	
Histidin	0,00	n.a.	
Tryptophan	0,00	0,21	0,0206
Arginin	0,00	n.n.	
Summe AA	76,8	76,8	

Quelle: Eigene Messungen, bzw. Analysenergebnisse der AGES

Figur 2. Aminosyresammensætningen i 100 g spraytørret aminosyreopløsning fra pilotanlægget i Utzenaich (Mandl, 2012)

3.2 CELLULOSE OG HEMICELLULOSE

Ensilage indeholder potentielt store mængder cellulose og hemicellulose og udvinding af disse udgør således en potentiel sidestrøm ved bioraffinering af ensilage. Cellulose og hemicellulose kan bl.a. anvendes i fremstillingen af biologisk nedbrydeligt plast eller til videre fermentering i produktionen af enzymer.

Udvinding af cellulose og hemicellulose fra ensilage er afprøvet med flere forskellige teknikker og er eksemplificeret med følgende:

Indledende blev pressekagen behandlet med vand ad tre omgange

Pressekagen blev herefter, ved fordampning, tilpasset et tørstof indhold på 10 pct.

Og pressekagen gennemgik forsuring med svovlsyre

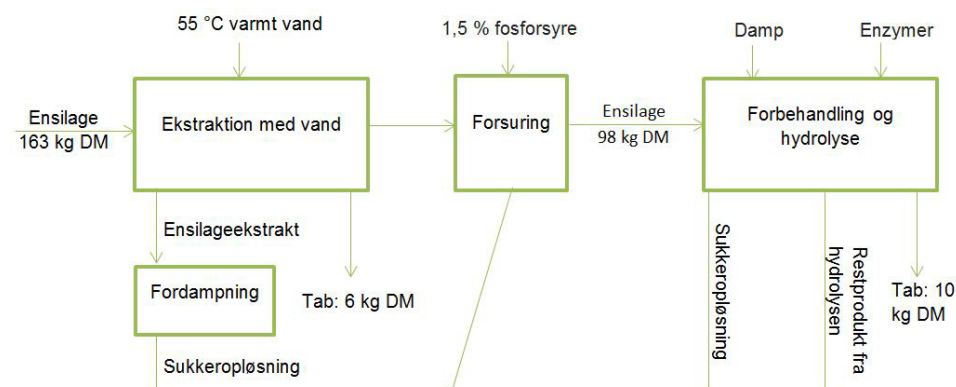
Den forsurede ensilage blev behandlet med damp ved 165-175 °C i 20 – 30 min

Den dampbehandlede ensilage gennemgik hydrolyse (10 mg cellulase og 0,5 mg pectinase/g DM ved pH 4,8, 50 °C og i 92 timer)

Rester blev fjernet ved centrifugering

Outputtet fra hydrolysen blev ved fordampning koncentreret til en sukkeropløsning (Siika-aho, 2014)

I figur 3 er massebalancen for ovenstående fremgangsmåde illustreret. Der er flere måder at udvinde sukker fra ensilage på. Andre har anvendt pressekagen som input til hydrolysen (Neureiter et al., 2004).



23 % af DM + tab 4 %	13 % af DM	31 % af DM + tab 6 %	23 % af DM	Videre rensning →
40-45 % af protein		20 – 25 % af protein	30-35 % af protein	
-		95 % af cellulosen	5 % af cellulosen	
15 % af hemicellulose		88 % af hemicellulose	2 % af hemicellulose	
I alt ca. 37 + 6 kg DM	I alt ca. 22 kg DM	I alt ca. 51 kg DM	I alt ca. 37 + 10 kg DM	
			Desuden: størstedelen af lignin	

Figur 3. De indledende processer og massebalance for produktionen af cellulose og hemicellulose fra ensilage. Modifieret fra Siikaaho, 2014

3.3 INDHOLDET AF HØJVÆRDIPRODUKTER

Tabellen nedenfor opstiller nogle af de vigtigste værdiprodukter, som kan udvindes fra bioraffinering af ensilage pressejuice, pressekage og/eller ensilage. Tabellen angiver tilmed ensilagens indhold af det enkelte værdistof. Ensilagens sammensætning kan variere betydelig afhængig af græsafgrødens sort, andel kløver, slet, gødningspraksis, alder og meget mere. Ligeledes bør det bemærkes at alle mængdeangivelser er baseret på laboratorieforsøg eller pilotanlæg.

Tabel 2 viser indhold og potentielt udbytte af højværdistoffer i ensilage juice. Nederst er protein udvundet fra frisk græs medtaget til sammenligning. Mængdeangivelserne er alle baseret på laboratorieforsøg eller pilotanlæg

Produkt	Indhold	Udbytter	Kilder
Aminosyre	18,9 g/L (Utzenaich)	15 kg/1000 liter pressejuice	Ecker et al., 2012a
-Lysin	1,01 g/L (Utzenaich)	-	Ecker et al., 2012a
-Asparaginsyre	1,76 g/L (Utzenaich)	-	Ecker et al., 2012a
-Leucin	1,91 g/L (Utzenaich)	-	Ecker et al., 2012a
Mælkesyre	32,4 g/l juice (Utzenaich)	18 kg/1000 liter pressejuice	Ecker et al., 2012a
Cellulose og hemicellulose	Ca. 58 pct. af DM*	Henholdsvis 95 og 88 pct.	Siika-aho, 2014; Neureiter et al., 2004
Protein fra frisk økologisk biomasse	13-15 pct. af DM*	2-5 kg protein/ton FM**	Bjergmark et al., 2015; Fog, 2015

* pct. af tørstoffet i ensilage eller frisk græs

**Fresh Matter

Den aminosyreopløsning, som blev resultatet af processen på pilotanlægget ved Utzenaich var af en kvalitet, der forventes at kunne anvendes i kosmetikindustrien. Værdien vil afhænge af

kvaliteten og sammensætningen af aminosyreopløsningen. Det er beregnet at der skal opnås en mindstepris på 30 kr./kg aminosyreopløsning for at opnå rentabilitet i produktionen.

Værdien af mælkesyreopløsningen afhænger af renheden. Generelt for de undersøgelser der er citeret i dette notat, gælder det, at der er opnået en relativ lav renhed.

Anvendelsesmulighederne for den udvundne mælkesyre uden yderligere oprensning, vil således være begrænset til tilsætning i dyrefoder eller tilsvarende (Danner et al., 2000; Ecker et al., 2012).

Til sammenligning skal prisen på økologisk græsprotein være ca. 9 kr./kg for at opnå rentabilitet (Fog og Thierry, 2016).

[Til top](#)

4.0. KONKLUSION

Bioraffinering af græsensilage med henblik på udvinding af mælkesyre og aminosyre, er ikke en attraktiv forretning for danske landmænd på kort sigt. Generelt er teknologien stadig under udvikling for at opnå den ønskede kvalitet af produkterne og for at optimere udbytterne af primært mælkesyre. Der er ikke identificeret sådanne bioraffineringsanlæg i industriel skala og i pilotskala er høje drifts- og anlægsmkostninger en væsentlig udfordring. Sammenlignet med udvinding af protein fra frisk græs, er der tale om væsentlig mere komplicerede membran- og filterteknikker til udvindingen af mælkesyre og aminosyre.

Et vigtigt forhold er den varierende kvalitet af ensilagen, som viste at have stor kvalitativ såvel som kvantitativ betydning for udbyttet (Danner et al., 2000; Bjergmark et al., 2015).

Ensilagejuicens komplekse karakter stiller høje krav til separationsprocesserne og således forekommer både salte, organiske syrer og aminosyrer i den færdige mælkesyreopløsning. Udvindingen af en blandet aminosyreopløsning er mere vellykket, men udvinding af et endnu renere produkt eller enkelte aminosyrer forventes at kunne forbedre business casen (Ecker et al., 2012a; Fabrik der Zukunft).

Ændringer i rammebetingelserne og den teknologiske udvikling kan forbedre potentialet i bioraffinering af ensilage. På længere sigt er udnyttelsen af lokalt producerede råstoffer til fremstilling af protein, aminosyrer, mælkesyre osv., et vigtigt skridt i omstillingen fra brug af ikke-fornybare ressourcer til en bedre udnyttelse af biomasseressourcen og et mere varieret sædskifte.

5.0 LITTERATUR

Abildgaard, L. Lagring af biomasse til bioenergi og bioraffinering. Landbrugs Info 11-12-2015

Bjergmark, E.H., Olesen, S.G., Mikkelsen, M. og Nielsen, K.A. Dyrkning af grovfoder. Landbrugsforlaget Videnscenter for Landbrug P/S 2015

Danner, H., Madzingaidzo, L., Holzer, M., Mayrhuber, L., and Braun, R. Extraction and purification of lactic acid from silages. *Bioresource Technology* 75 (2000) 181-187. *Bioresource Technology* 75 (2000) 181-187.

Ecker, J., Schaffenberger, M., Koschuh, W., Mandl, M., Böchzelt, H.G., Schnitzer, H.,

Harasek, M., Steinmüller, H. Green Biorefinery Upper Austria – Pilot Plant operation. *Separation and Purification Technology* 96 (2012a) 237–247.

Ecker, J., Raab, T. and Harasek, M. Nanofiltration as key technology for the separation of LA and AA. *Journal of Membrane Science* 389 (2012b) 389-398

Fabrik der Zukunft. Demonstrationsanlage Grüne Bioraffinerie Utzenaich. Senest besøgt 05-04-2017.

Fabrik der Zukunft. Green Biorefinery - Separation of Lactic Acid from Grass Silage Juice (Brown Juice). Senest besøgt 05-04-2017

Fabrik der Zukunft. Green Biorefinery - Development of key separation technologies to extract lactic acid and other valuable substances from silage juice. Senest besøgt 07-04-2017

Fog, E. Bioraffinering som svar på udfordringer i økologisk produktion. Økologi-kongres 2015

Fog, E. og Thierry, A.M. Er der økonomi i at udvinde protein fra græs gennem bioraffinering? *Landbrugsinfo* 22-12-2016

Forschungsforum 1/2004. Grüne Bioraffinerie - Ein Innovatives Technologiekonzept

zur Schaffung einer Nachhaltigen Rohstoffbasis im Rahmen von „Fabrik der Zukunft“. Nachhaltig Wirtschaften Konkret.

Kristensen, N.B. (red.). Ensilering af majs og græs. Intern rapport: Husdyrbrug Nr. 21. Marts 2010

Kromus, S., Wachter, B., Koschuh, W., Mandl, M., Krotschecka, C. and Narodoslowsky, M. The Green Biorefinery Austria – Development of an Integrated System for Green Biomass Utilization. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 18 (1) 7–12 (2004).

Laursen, P.H. Tre års resultater og erfaringer fra ”Tab fra mark til foderbord”. *Landbrugsinfo* 21-06-2013

Mandl, M. Green Biorefinery an overview. Danish Crop Production Conference, Herning 11th Jan. 2012

Mandl, M.G. Status of green biorefining in Europe. Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd. Wiley InterScience 2010.

McDonald, P., Henderson, A.R. and Heron, S.J.E. *The Biochemistry of Silage*. Second Edition, Chalcombe Publications 1991.

Mikkelsen, M. Personlig meddelelse, 2017

Natural Resources Institute Finland (Luke). Biorefineries turn grass into new feed products. Feb. 2016. Senest beøgt [07-04-2017](#)

Neureiter, M., Danner, H., Frühauf, S., Kromus, S., Thomasser, C., Braun, R. and

Narodoslawsky, M. Dilute acid hydrolysis of press cakes from silage and grass

to recover hemicellulose-derived sugars. Bioresource Technology 92 (2004) 21–29.

Seppälä, A. [Grass silage – source of valuable nutrients](#). Presentaion from Protein from Grass MTT. 2014.

Siika-aho. [Production of sugars from silage](#). Ruohosta proteiinia – final seminar. Presentation march 2014

Thang, V.H. and Novalin, S. Green Biorefinery: Separation of lactic acid from grass silage juice by chromatography using neutral polymeric resin. Bioresource Technology 99 (2008) 4368–4379.

[Til top](#)