



Forfattere



Jacob Becker, Center manager, Institut for Kemi, Aarhus Universitet.
jbecker@chem.au.dk



Per R. Christensen, ph.d.-studerende, Institut for Kemi, Aarhus Universitet.
proc06@inano.au.dk



Anders J. Mørup, ph.d.-studerende, Institut for Kemi, Aarhus Universitet.
andersjm@chem.au.dk



Thomas H. Pedersen, ph.d.-studerende, Institut for Energiteknik, Aalborg Universitet.
thp@et.aau.dk

Verden over er forskere og ingeniører i fuld gang med at opfinde og udvikle alternative energikilder for på én gang at sikre fremtidig velstand til klodens voksende befolkning og et miljø, der er til at leve i.

Det, vi skal finde alternativer til, er de fossile brændstoffer – kul, olie og naturgas – som der er begrænsede mængder af, og som udleder klimagasen CO₂. Mest presserende er olien, som vores samfund har været baseret på de sidste 150 år. Dels fordi den sandsynligvis slipper op først, og dels fordi fossil råolie er grundlaget for næsten alle flydende brændstoffer, vi kender – fx benzin, diesel og jetbrændstof.

Der er derfor et stort behov for at finde alternative væskeformige brændstoffer, der vil kunne behandles og tankes på samme måde som dem, vi bruger i dag, og som er kompatible med motorerne i vores biler, skibe og fly.

En del af erstatningen for råolien skal findes i bioolie – altså råolie lavet ud fra biomasse såsom halm, træ eller affald. Og her har et forskningssamarbejde mellem Aarhus Universitet, Aalborg Universitet og det private firma Steeper Energy ApS skabt særdeles lovende resultater ved at udvikle og optimere en fremstillingsproces kaldet Hydrothermal Liquefaction.

HTL, som det forkortes, kan omdanne mange forskellige biomasser til bio-råolie. Der er tale om en såkaldt 2. generations biobrændselsteknik, hvilket betyder at den kan bruge affald som input. Kloakslam, gylle, husholdningsaffald, kompost og spild-

Det er (s)tanken der tæller. Måske kan grisegødning ikke fyldes direkte i bilens brændstoftank, men det kan nemt og hurtigt omdannes til diesel. De tre unge forskere fra to universiteter er med i forskningsprojektet: fra venstre er det Anders Mørup, ph.d.-studerende fra Institut for Kemi på Aarhus Universitet, Ionela Grigoras, kandidatstuderende fra Institut for Energiteknik på Aalborg Universitet og Thomas H. Pedersen, ph.d.-studerende fra Institut for Energiteknik på Aalborg Universitet.

Foto: Lars Kruse

produkter fra mejeribranchen, slagterier og lignende kan dermed forvandles fra miljøbelastninger til en værdifuld energiressource.

To problemer

For at kunne omdanne biomasse til en erstatning for fossil olie skal to problemer overvindes: Først og fremmest er biomasser som halm, træ og diverse affald vanskelige at fylde i bilens brændstoftank. De faste biomasser skal derfor gøres flydende.

Det andet problem er biomassens sammensætning, som er meget forskellig fra råolie. Biomolekyler indeholder fx store mængder oxygen, typisk 30-40 % af de tilstedeværende atomer, hvorimod råolie stort set udelukkende består af hydrogen og carbon. Det har betydning for, hvor godt et brændstof brænder, og dermed hvor egnet det er i en forbrændingsmotor. Et højere oxygenindhold medfører lavere brændværdi – den frigivne energi pr. kg afbrændt masse. For råolie er brændværdien ca. 45 MJ/kg, mens den for biomasser typisk er 10-20 MJ/kg eller endnu mindre, afhængigt af hvor højt vandindholdet er. Vejen til et godt bio-brændstof er derfor betinget af, at man kan "opkoncentrere" den kemiske energi ved at eliminere oxygen fra biomassen.

Artiklen kommer fra tidsskriftet *Aktuel Naturvidenskab*. Se mere på aktuelnaturvidenskab.dk

Kloakslam, gylle, husholdningsaffald, kompost og spildprodukter fra fødevarerbranchen kan med nøje kontrolleret trykkogning forvandles til bioolie af så høj kvalitet, at det kan indgå som værdifuld erstatning for fossil olie.

Fra affald til olie:

Kør på gylle, flyv på græs

Avanceret trykkogning

HTL imødekommer disse udfordringer. Processen går dybest set ud på at trykkoge biomassen i vand sammen med forskellige katalysatorer. Biomassen kværnes fint og blandes op med vand og katalysatorstoffer, hvorefter opslæmningen pumpes ind i HTL-reaktoren, der typisk opererer ved 350-400 °C og et tryk på 250-350 atm. Her nedbrydes biomassen til mindre molekyler, som re-polymeriserer til langkædede molekyler, bl.a. fedtsyrer, der minder meget om alkanerne i fossil olie.

Undervejs elimineres oxygen, der forsvinder fra biomassen i form af CO₂ og H₂O. Hovedparten af den kemiske energi i biomassen – op til 80-90 % – ender hermed i oliefasen. Undervejs dannes også hydrogen, metan og andre gasser, små mængder mineralsalte og aske samt en række vandopløselige forbindelser i vandfasen. Vandet kan siden hen enten genbruges i processen (iblandet ny biomasse) eller oprenses og ledes bort.

Procesbetingelserne på 350-400 °C kan lyde af meget, men da varmeenergien genanvendes i anlægget ved termisk udveksling mellem indløbet (der skal opvarmes) og udløbet (der skal nedkøles) er det reelle energi-input langt mindre. Det høje tryk betyder også, at kogefænomenet undertrykkes. Resultatet er en stor energibesparelse, da der ikke er nogen fordampningsvarme at tage hensyn til. Energiomkostningen ved at etablere det høje tryk er beskeden.

Udenfor reaktoren skilles olien uden videre fra vandfasen og kan opsamles. HTL-processen forvandler altså biomassen direkte til bio-råolie i ét

procestrin, og fjerner samtidig mere end halvdelen af den oxygen, der fandtes i den rå biomasse. Dette giver HTL-råolien en brændværdi på ca. 35 MJ/kg – ikke helt på højde med fossil råolie, men dog – væsentlig forøgelse i forhold til den rå biomasse.

Herefter kommer en anden vigtig faktor i spil: HTL-råoliens sammensætning er nemlig så tilpas tæt på almindelig råolie, at den vil kunne viderebehandles i vores samfunds eksisterende raffinaderier. Det første trin, der kaldes for opgradering, eliminerer den sidste oxygen fra HTL-olien og gør den sammenlignelig i brændværdi med fx Nordsø-olie.

De næste trin afhænger af flere forskellige parametre, alt efter hvad olien skal bruges til – fuldstændig lige som det er tilfældet med råolie. Det drejer sig om fx viskositet, densitet, svovlindhold, destillationskarakteristik osv. Alle påvirkes de af den kemiske sammensætning, og de har afgørende betydning for, om olien kan afsættes.

Både ved Aarhus Universitet og Aalborg Universitet forsker vi i opgraderingskoncepter, der resulterer i såkaldte drop-in brændstoffer – altså brændstoffer, som fysisk og kemisk er sammenlignelige med og umiddelbart kan erstatte de kendte fossile brændstoffer. Vi fokuserer især på brugen af de katalysatorer, som i forvejen bruges til processering af fossil råolie, fordi det i fremtiden vil gøre det muligt at udnytte raffinaderiernes eksisterende infrastruktur og viden til HTL-olie.

Det grønne perspektiv

Alt i alt har HTL-processen tre store fordele: Den er meget energi-effektiv, den producerede råolie

kan viderebehandles med eksisterende teknologi, og processen er virksom overfor mange forskellige biomasser.

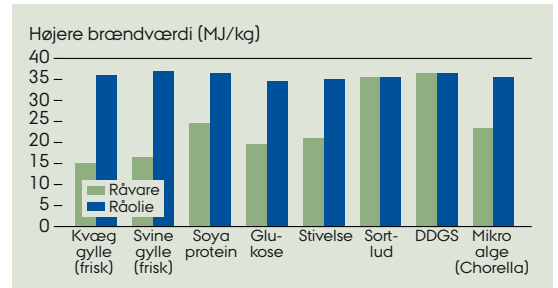
Når processen kan bruges til så mange typer biomasser, er det først og fremmest fordi HTL bruger vand som procesmedium. Dermed er processen ligeglad med, om biomassen indeholder vand i forvejen – og det er netop hvad langt det meste biomasse på vor klode gør – ikke mindst blandt affalds-biomasser som gylle, kloakslam, husholdningsaffald, kompost osv. Det at kunne processere dem direkte uden først at skulle fjerne vand er en stor energimæssig gevinst.

Samtidig adresseres et af de største problemer med biobrændstoffer, nemlig forsynings-sikkerheden; det at man skal have biomasse nok. Hele tiden. Den høje energiomsætning betyder samtidig, at meget lidt af biomassen "går til spilde".

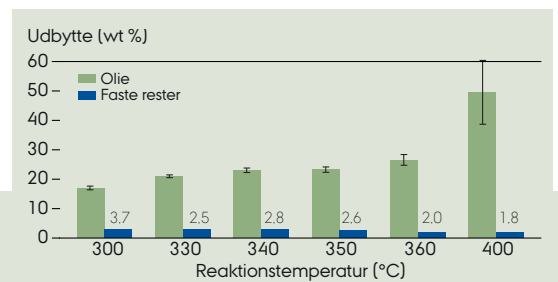
Et nyt bioenergi-eventyr?

Aarhus Universitet og Aalborg Universitet samarbejder om udviklingen af HTL i Danmark, i fællesskab med virksomheden Steeper Energy ApS, der har stor erfaring på området. I Aarhus undersøger man på Institut for Kemi indvirkningen af katalysatorer, sammensætning af henholdsvis olie-

og vandfasen, samt hvordan procesparametrene spiller ind på fx olieudbyttet. Institut for Agroøkologi arbejder med udvikling af "energi-afgrøder", dvs. plantesorter, der kan skaffe os mere biomasse-råstof, uden at det går ud over miljøet og landbrugsproduktionen. Og Institut for Ingeniørvidenskab er ved at forberede konstruktion af et større HTL-anlæg.



HTL-processen kan omdanne mange forskellige slags biomasse til olie, der har en langt højere brændværdi end biomassen har som råvare. ("Sort lud" er et restprodukt fra papirproduktion.)

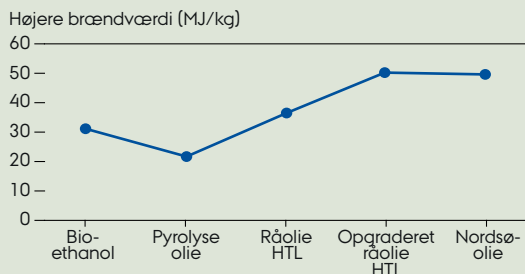


Udbytte ved forskellige temperaturer i HTL-reaktoren: Udbyttet øges betydeligt ved superkritisk temperatur mellem 360 og 400 °C.

Om Vand

Kogepunktet af en væske afhænger af det omgivende tryk. Når vand normalt koger ved 100 °C er det betinget af, at lufttrykket er 1,0 atmosfære (ca. det samme som 1 bar). På toppen af Himalaya, hvor lufttrykket er lavere, koger vand allerede ved ca. 75 °C, og ved et tryk på mere end 221 bar koger vand slet ikke. Dette tryk kaldes "det kritiske tryk". Der findes ligeledes en "kritisk temperatur", der for vand ligger på 374 °C. Ved højere temperaturer siger man, at vand er i det *superkritiske domæne*, hvorimod lidt lavere temperaturer (~ 300-374 °C) kaldes for det *nærkritiske domæne*.

Vandets egenskaber ændres markant ved disse betingelser. I det nærkritiske område stiger ionproduktet – vandets spontane spaltning til syre (H⁺ ioner) og base (OH⁻ ioner) – med en faktor 1000. Vand bliver altså på én gang både en syre og en base. I det superkritiske område falder vandets dielektriske konstant (der udmåler den elektriske polarisering af vandmolekylet) til næsten nul, hvilket betyder, at vandet bliver upolært og frit blandbart med oliestoffer, hvorimod ioniske stoffer (salte, mineraler, etc.) fældes ud. Superkritisk vand har også en forøget evne til at understøtte radikal-reaktioner, hvilket menes at være værdifuldt for HTL.



Kemikere på Aarhus Universitet har målt brændværdien på HTL-olie baseret på kloakslam før og efter opgradering (men inden raffinering), og sammenlignet med andre brændsler. Bemærk, at brændværdien for den opgraderede HTL-olie er sammenlignelig med råolie fra Nordsøen.

Oxygen og brændværdi

Biomasser indeholder store mængder oxygen. Det er ikke helt overraskende, idet stofopbygning for planter er baseret på fotosyntese, der forløber under CO₂-optag fra luften. Planternes vej gennem fødekæden videregiver de oxygenrige biomolekyler til dyr og mennesker.

De fossile brændstoffer, vi kender fra benzintanken, indeholder næsten ingen oxygen. De består overvejende af lange kædeformede molekyler kaldet alkaner, som er opbygget af grundstofferne carbon og hydrogen. Et par eksempler fra almindelig diesel er *nonadekan* (C₁₉H₄₀) og *heneicosan* (C₂₁H₄₄) samt visse lidt mere "forgrenede" alkaner, fx 2, 6, 10, 14-tetramethyl hexadekan (C₂₀H₄₂). Ideelt set skal fremtidens bio-brændstoffer gerne have tilsvarende sammensætning.

Sådan et er man allerede ved at etablere ved Aalborg Universitet, hvor Institut for Energiteknik i maj 2013 holder indvielse på et HTL-anlæg i pilot-skala, der kan producere 1-2 liter olie pr. time. Dette er nok til, at man kan afprøve olieprodukterne i rigtige motorer og turbiner. Anlægget skal samtidig danne testgrundlag for videre opskalering af produktionen. Målet er fuld-skala anlæg, der kan producere flere tusinde tønder bio-råolie om dagen. Sådanne anlæg kræver store investeringer, og det ingeniørmæssige grundlag skal derfor være veletableret. Forhåbningen på den lange bane er at udbrede HTL til at håndtere input fra fx rensningsanlæg, offentlige såvel som industrielle, samt overskudsbiomasse fra landbrug og skovbrug.

Start i det små

På Institut for Kemi ved Aarhus Universitet opererer man med en langt mindre produktion. Institutets første HTL-reaktor stod færdig i 2008 – et lille, specialbygget apparat (se foto), der blev konstrueret som del af et ph.d.-forløb under vejledning og initiativ af professor Bo Brummerstedt Iversen. Reaktoren producerer 4-5 gram bio-råolie pr. eksperiment. Den er designet til at understøtte stramt definerede procesbetingelser, navnlig temperatur, tryk og opholdstiden i reaktoren. Herudover er den konstrueret til, at hvert forsøg består af adskillige eksperimenter – typisk 4-5 af slagsen, udført umiddelbart efter hinanden og ved identiske betingelser.

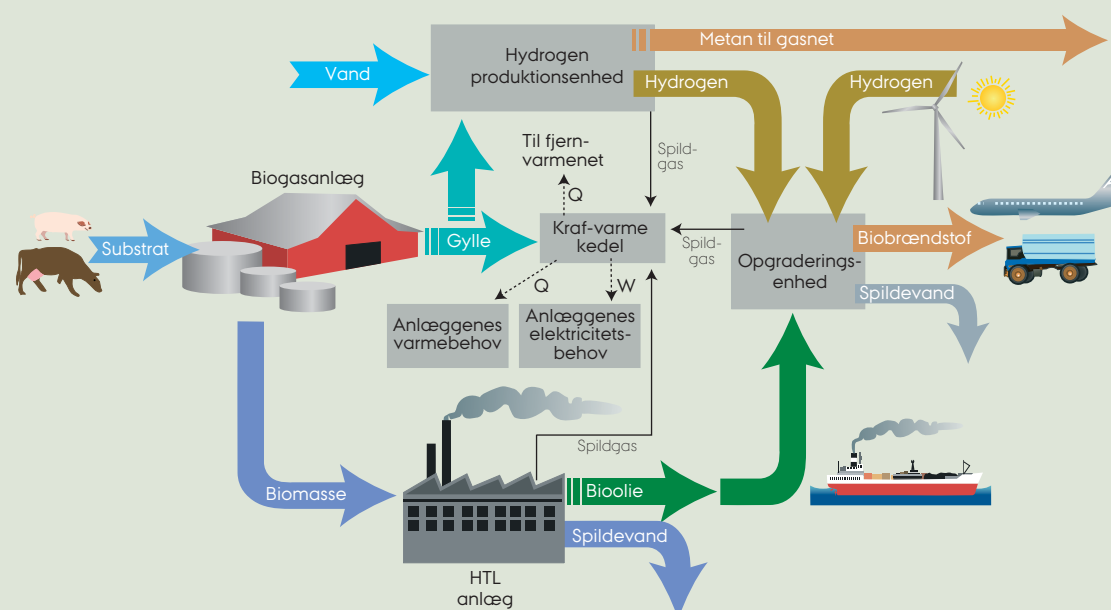
Denne tilgang er unik inden for HTL-forskning, og den forøger nøjagtigheden af resultaterne voldsomt. Det kommer til stor gavn, fx når man skal studere olieudbyttet under et givent sæt procesbetingelser. Blandt de igangværende studier har man fx undersøgt biomassen DDGS (forkortelse af Dried Distiller's Grains with Solubles), et restprodukt fra bioethanol-industrien. De århusianske forskere kunne her vise, at man opnår en utvetydig forøgelse af olieudbyttet ved at køre HTL-processen ved 400 °C (figur 1). Hidtil har man i HTL-forskningen ellers foreskrevet en processtemperatur på 340-360 °C. Vi er nu i gang med at undersøge, hvor godt resultatet overføres til andre biomasser.

I et andet projekt har man undersøgt effekten af katalysatorer på HTL-processen, specifikt en heterogen katalysator af materialet zirkoniumdioxid (ZrO_2), som tidligere har været anvendt i HTL-forskningen. Det lykkedes her at kvantificere olieudbyttet og -sammensætning så godt, at man kunne konkludere, at ZrO_2 faktisk ikke havde nogen mærkbar effekt. Det er gode nyheder, for HTL-anlæg er teknisk enklere at konstruere, når der ikke skal tages hensyn til heterogene katalysatorer.

Hydrogenering

Termisk opgradering er kun én mulig teknik til viderebehandling af HTL-råolie. Man har i Aarhus og Aalborg også lavet proof-of-concept eksperimenter med en alternativ og lidt mere krævende teknik, der kaldes for hydrogenering. Hydrogenering er en katalytisk varmebehandling i hydrogen-atmosfære, som meget effektivt fjerner oxygen fra råolien og driver dens sammensætning markant i retning af fossil råolie.

Metoden vurderes at være særligt velegnet som basis for fremtidig produktion af jetbrændstof, som er det mest krævende af alle brændstoffer. Her er der ikke plads til de små udsving i bio-oliens sammensætning, der altid vil forekomme ved brug af forskellige typer biomasse, og som kan bestå selv efter almindelig opgradering. Dagligdagens motorer er heldigvis ikke nær så krævende.



Figuren viser, hvordan et HTL-anlæg kan være en naturlig del af et større system til bæredygtig energiforsyning.

Optimering

Ved Institut for Energiteknik på Aalborg Universitet er prof. Lasse Rosendahl og hans gruppe også vældigt interesseret i procesbetingelsernes indvirkning på slutproduktet, samt den kemiske sammensætning af de biomasser, man bruger som råstof.

Som nævnt udmærker HTL sig ved evnen til at processere meget forskelligartet biomasse, og HTL-råolien besidder i alle tilfælde væsentligt højere brændværdi end råstof-biomassen. Biomasse består imidlertid ofte af en blanding af mange forskellige slags affaldsprodukter, og det er vigtigt at forstå interaktionen mellem de forskellige bestanddele. Slagteri- og mejeriaffald er eksempelvis meget forskellig fra skov- og landbrugsaffald, og derfor vil de optimale procesbetingelser for højt udbytte og god produktkvalitet naturligvis variere.

Jo bedre vi forstår samspillet mellem biomassebestanddele, jo mere præcist vil vi kunne styre HTL-processen og fx imødegå sæsonvariationer i biomasse fra landbruget.

Indsigt i biomassernes sammenhæng vil også gøre det muligt at identificere synergier med andre industrielle processer, fx eksisterende biogasanlæg. For at opnå et højt gasudbytte i sådanne anlæg, eksempelvis fra gylle, er afgasningsprocessen ofte meget lang (typisk 3 uger), hvilket kræver store afgasnings-tanke og dermed store anlægskostninger. Her kunne man i stedet afgasse gyllen over kortere tid og derefter behandle den i en HTL-proces til produktion af bio-råolie. Den metan, der produceres

under afgasningen, vil med fordel kunne bruges til senere hydrogenering af HTL-råolien. Alternativt kan råolien anvendes direkte som eksempelvis bunker-brændstof til skibe.

Hvad så nu?

Hvad fremtiden bliver for HTL afhænger af interessen blandt investorer såvel som politikere. I både Aarhus og Aalborg er optimismen stor omkring perspektiverne, og man har forventning om det første industrielle HTL-anlæg allerede inden for 5 år. Teknologien er der, det kan bevises at den virker, og med det nye anlæg i Aalborg forventes det ingeniørmæssige grundlag at blive bragt helt på plads inden for 1-2 år.

I Aarhus er man ved at bygge en ny HTL-reaktor på Institut for Kemi, og der er planer om et større anlæg ved universitetets afdeling i Foulum. På begge universiteter fortsætter undersøgelserne af, hvilke parametre der for hver enkelt type biomasse giver de bedste betingelser for at danne olie frem for vandopløselige restprodukter eller askestoffer. ■

Biomasse

I EU's VE direktiv defineres "biomasse" som den bionedbrydelige del af produkter, affald og restprodukter af biologisk oprindelse fra landbrug (herunder vegetabiliske og animalske stoffer), skovbrug og tilknyttede industrier, herunder fiskeri og akvakultur, samt den bionedbrydelige del af industriaffald og kommunalt affald.

Om procesparametre

De tre vigtigste procesparametre i HTL er temperatur, tryk og opholdstiden i reaktoren. Især opholdstiden er ofte diskutabel, når man kigger i den videnskabelige litteratur på området; et flertal af forskergrupper benytter sig af reaktorer, der har ret langsom opvarmning og nedkøling.

Det giver problemer. Hvis man fx forestiller sig en opvarmingsfase på to timer, er det svært at sige præcist hvad 15 minutter ved processtemperaturen egentlig betød – særligt, hvis man ydermere skal vente 4 timer på, at reaktoren atter er kølet ned (så den kan åbnes). Hvad som helst kan være sket undervejs. Herimod glimrer reaktorerne i Aarhus og Aalborg ved at kunne opvarme og nedkøle sit procesmedium på få sekunder.

HTL-reaktor på Aarhus Universitet. Den lille specialbyggede HTL-reaktor i kælderen under Institut for Kemi på Aarhus Universitet stod færdig i 2008 og kunne producere 4-5 gram bio-råolie pr. eksperiment – hvilket var rigeligt til at dokumentere, at teknikken virker.

(Foto: Anders J. Mørup)

