

Fremtidens biodiesel: Kom fedtaffald i tanken!

Anders Theilgaard Madsen, Esben Taarning og Claus Hviid Christensen, Center for Bæredygtig og Grøn Kemi, Kemisk Institut, DTU

Mange tror måske, at det er svært for menigmand at lave biobrændstof. Det er faktisk forkert, fordi biodiesel nemt kan laves af kemikalier, der er ret almindelige i laboratorier og hos købmanden og materialisten. Det kræver blot en såkaldt om-estring af planteolie eller fedt med methanol, samt kaliumhydroxid som katalysator. Herved opnås de såkaldte fedtsyre-methylestere, der er bedre kendt som biodiesel. I denne artikel gennemgås fremstillingsprocessen og sætter biodieselfremstillingen i perspektiv.

Hvad er diesel?

Størstedelen af den diesel, der anvendes på verdensplan fås som middeldestillat fra råolien på et raffinaderi. Det behandles med brint under tryk (såkaldt "hydrotreating"), hvorfra det er anven-

deligt som dieselolie. Resten af dieselolien fremstilles ved katalytisk krakning med brint ("hydrocracking") af nogle af de tunge restprodukter fra råoliedestillationen, den såkaldte vakuumgasolie, og er herpå også anvendelig som dieselbrændstof. Diesel er altså en blanding af et utal af kulbrinter, og molekylerne indeholder normalt fra 10 til 16 C-atomer. Diesel har et højere kogepunkt end benzin; mens kogepunktsintervallet for benzindestillatet er 40-200°C ved 1 atm, er dieseldestillatets kogepunktsinterval 200-350°C.

De vigtigste egenskaber for diesel er cetantal, viskositet, brændværdi og filterblokeringspunktet, som er sammenlignet i Tabel 1. Oktantallet for benzinbrændstof er måske kendt af mange bilister med benzinbiler, da det angiver brændstoffets stabilitet mod at selvantænde (og dermed modstå bankning). Cetantallet er analogien for diesel, men er rent teknisk nærmest det omvendte: Det angiver, hvor *nemt* brændstoffet selvantænder i motoren. Diesel indsprøjtes i motoren lidt før stemplets toppunkt, og her skal det



Figur 1: Biomasse – måske en af fremtidens brændstofkilder?

	Sommerdiesel (EU)	Biodiesel
Cetantal	>51	48 til 65
Brændværdi (nedre)	43 $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$	32 $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$
Densitet	0,835 $\frac{\text{kg}}{\text{L}}$	0,88 $\frac{\text{kg}}{\text{L}}$
Filterblokeringspunkt	-5 °C	-10 til 16 °C

Tabel 1: Diesels og biodiesels vigtigste egenskaber.

helst selvantænde øjeblikkeligt. Derfor har dieselmotoren ingen tændrør. Det betyder også, at hvor kulbrinterne i benzin helst skal være korte og forgrenede for at opnå stabilitet mod selvantænding, så skal kulbrinterne i diesel helst være lange, lige kulstofkæder, så molekylerne lettest kan selvantænde i indsprøjtningen.

Brændværdi og densitet siger noget om, hvor langt der kan køres på et kg eller en liter brændstof, og dette er også normsat for dieselbrændstof. Omkring 43 $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ eller 36 $\frac{\text{MJ}}{\text{L}}$ er normalt med en gennemsnitlig densitet på 0,835 $\frac{\text{kg}}{\text{L}}$. Filterblokeringspunktet angiver, ved hvilken temperatur et filter stopper til med små krystaller af kulbrinter, der fryser og derfor udkrystalliserer i dieselolien. Dette er særlig relevant i Nordamerika, Skandinavien og Rusland, hvor der af hensyn til kuldeegenskaber må sendes både sommer- og vinterdiesel på markedet.

I tabel 1 er de vigtigste egenskaber for normal sommerdiesel samt for biodiesel vist.

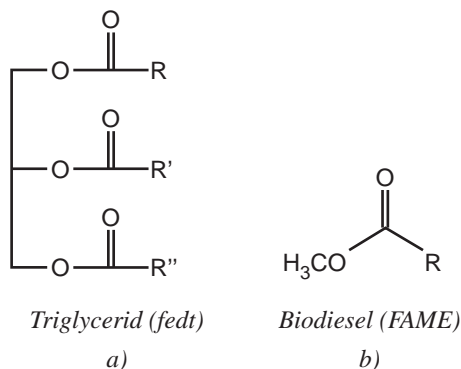
Fedt og fedtsyre-methylestere

Olie og fedt kommer fra planter eller animalske kilder og består næsten udelukkende af *tri-estere* af glycerol (glycerin) og 3 fedtsyrer. Som bekendt er en ester en forbindelse mellem en alkohol og en carboxylsyre, og her binder alkoholen glycerol til hver af de tre fedtsyrer. Triesteren kaldes derfor et *triglycerid*, som ses i figur 2 a). Biodiesel er derimod en *mono-ester* mellem methanol og en fedtsyre – en såkaldt fedtsyre-methylester, forkortet FAME, *fatty acid methyl ester*.

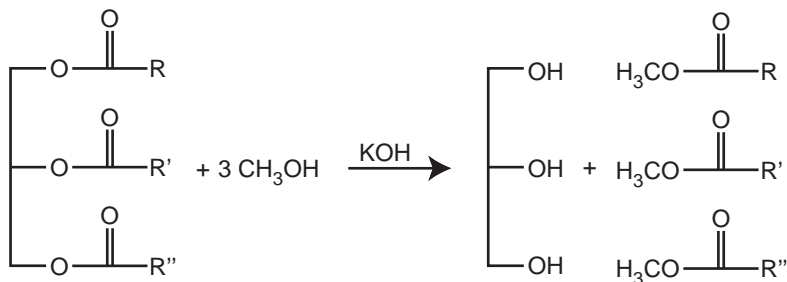
Biodiesel kan fremstilles ved *om-estring*, også kaldet transesterificering, af triglyceriderne med methanol. Navnet antyder, at alkoholen i esteren

skiftes ud med en anden alkohol – og det er præcis, hvad der sker: Glycerolmolekylet, der er en triol og “holder fast” i de tre fedtsyrer gennem esterbindingerne, byttes ud med 3 methanolmolekyler. Dette betyder, at et tungt triglycerid kløves til 3 mindre biodieselmolekyler, som har lavere viskositet og bedre brændstofegenskaber. Fremstilling af biodiesel ved omestring kræver en basisk katalysator. Normalt anvendes kaliumhydroxid (KOH), da det er billigt og fuldt opløseligt i methanol. Generelt kan denne reaktion opskrives som vist i figur 3.

På denne måde fås biodiesel i form af FAME, som kan anvendes rent eller iblandet petrodiesel i alle moderne dieselmotorer. Biodiesel er fuldt blandbar med petrodiesel, så biodiesel kan rimelig uproblematisk anvendes i den allerede eksisterende brændstofinfrastruktur. Selvom ovenstående fremgangsmåde virker simpel, er det faktisk præcis den måde, som biodiesel produceres på i industriel skala i dag.



Figur 2: a) Triglycerid, dvs. olie eller fedt og b) fedtsyre-methylester (biodiesel). ”R” betegner den lange kulbrintekæde, som findes i fedtsyrer.



Figur 3: Omestring af triglycerid med methanol til glycerol og biodiesel.

Man navngiver brændstoffet efter hvor mange masseprocent biodiesel, der findes i dieselblandingen. I Danmark må det for eksempel forventes, at vi indenfor nogle år kan køre med B5 eller B10 – altså med henholdsvis 5% eller 10% Biodiesel.

Den biodiesel, der sendes på markedet, skal certificeres ud fra en række brændstofs-specifikationer. Analyse af biodiesel er en omstændelig

affære, som bør overlades til producenterne, der har udstyret til det. Bl.a. kræves indtil flere analyser med forskellige typer gaskromatografi.

Man vil måske mene, at det er bedre at kunne bruge ethanol eller højere alkoholer frem for methanol, idet de normalt ikke er nær så giftige, og allerede fremstilles i stor skala, ofte ud fra fornybare ressourcer. Det kan rent teknisk godt lade sig gøre; men højere alkoholer end methanol



Figur 4: a) Kemikalierne til biodieselfremstilling: Methanol, kaliumhydroxid og rapsolie, b) biodieselfase og alkoholfase ved separation i skilletragt.

medfører blandt andet, at reaktionen tager længere tid og skal foregå ved højere temperaturer, samt at også separation tager længere tid og kan være svær at tilendebringe. Man skal desuden være opmærksom på, at alkoholen skal være helt vandfri. Methanol er nemmest og hurtigst at reagere og separere med, og som reagens i teknisk skala til biodieselproduktion er det også det billigste.

Det bør bemærkes, at FAME også fungerer som opløsningsmidler for organiske forbindelser. Dette betyder, at ældre brændstofs-systemer – slanger, rørføring, samlinger mv. – ikke nødvendigvis kan holde til at køre med særlig stor iblanding af biodiesel. Alle nyere dieselmotorer er dog certificeret til at kunne anvende en vis procentdel af FAME i petrodiesel, og vil normalt kunne køre på mindst B5. Samtidig har FAME exceptionelt gode smøreegenskaber, og der behøves ikke additiver i brændstoffet for at smøre motoren.

1. Generations biodiesel

Der tales meget om biobrændstof af henholdsvis 1. og 2. generation. Når der normalt tales om 1. generations biobrændstoffer, er det biobrændstoffer fremstillet af planteolier – det vil sige, at der dyrkes planter med det formål at fremstille brændstof af det primære planteprodukt. I Europa fremstilles 1. generations biodiesel typisk af rapsolie – i tropen kunne det være af palmeolie og sojaolie, i USA typisk af sojaolie, mens Indien ser et stort perspektiv for biodieselfremstilling af frugterne fra vejbreddesplanten *Jathropa Curcas*. En utraditionel kilde til 1. generations biodiesel er fedtproducerende algekulturer, der har en mange gange større potentiel arealudnyttelse end landbrug.

Der er imidlertid det problem, at opdyrkning af landbrugsarealer med brændstofformål for øje forhindrer, at der kan dyrkes fødevarer på arealerne – og det drejer sig om ganske store arealer for blot at dække brøkdelen af dieselbehovet i for eksempel Danmark med raps-biodiesel.

I Danmark produceres der årligt 100 kton biodiesel fra rapsolie på virksomheden Emmelev Frø A/S på Fyn, som dog i øjeblikket eksporteres til det tyske marked, grundet en mere gunstig lov-

Forsøg: Fremstilling af biodiesel fra rapsolie og methanol

4 gram KOH opløses i 100 mL methanol i en rundbundet 1 L kolbe. 500 mL rapsolie hældes over i blandingen af kaliumhydroxid og methanol (et molært overskud af methanol på ca. 1,8). Der omrøres med magnetomrører i mindst 30 minutter. Det kan observeres undervejs, at blandingen bliver uklar. Herefter hældes blandingen på en skilletragt, og glycerol og overskydende methanol vil langsomt skilles fra biodieselfasen.

Det tager et par timer for en god adskillelse. Nederst vil der lægge sig en alkohol-fase af glycerol og overskydende methanol med den opløste kaliumhydroxid, mens den øverste fase på 0,5 L er så godt som ren biodiesel.

Husk sikkerhedsbriller, kittel og at arbejdet skal foregå i stinkskaftet – kaliumhydroxid er stærkt ætsende, og methanol er giftigt. Det er desuden på eget ansvar, hvis man fylder det på sin dieselbil – men hvis man har været omhyggelig, så virker det fint. Biodieselfasen kan indeholde rester af methanol og kaliumhydroxid i spormængder, og er i øvrigt letantændelig.

givning (subsider) for biobrændstoffer syd for grænsen.

De fleste vil nok finde det betænkeligt at anvende frugtbar landbrugsareal til at dyrke planter til biobrændstof, hvis en del af verdens befolkning er underernæret eller sultner, og fødevarerpriserne på verdensmarkedet stiger. Ligeledes er det ikke miljøvenligt at fælde regnskov for at dyrke soja eller palmeolie, da afbrænding af regnskov og tørvemoser frigør så meget CO₂, at det vil tage mange årtier, inden biobrændstoffet er blevet CO₂-neutralt i forhold til den oprindelige regnskov. Endvidere ødelægges habitater og økosystemer herved. 1. Generations biodiesel kan altså godt være højst miljøskadeligt. Af samme grund er der stor interesse i at bruge affaldsprodukter til at fremstille biodiesel – altså såkaldt 2. generations biodiesel.



Figur 5: Direktør i Daka Biodiesel, Kjær Andreasen, med sin Citrøen C5, der kører problemfrit på indtil 50% iblanding af biodiesel fra slagteriaffald i petrodiesel.

2. Generations biodiesel

2. generations biobrændstoffer fremstilles af affaldsprodukter, og til biodiesel er det derfor forskellige typer restfedt og affaldsfeedt, for eksempel brugte stegedolier fra restaurationsbranchen eller affaldsfeedtstoffer fra fødevarerbranchen, for eksempel slagterier. Det sidstnævnte er faktisk præcis hvad den danske virksomhed Daka Biodiesel A.m.b.a. gør: De omtrent 25 mio. slagtesvin, der årligt produceres i Danmark medfører en affaldsmængde på omtrent 55 kiloton fedtaf-

fald, og dette indgår nu i produktion af 2. generations biodiesel.

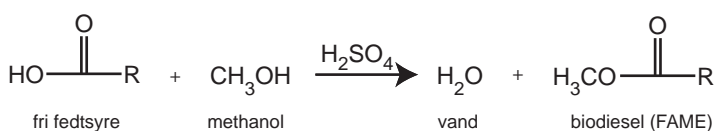
Det er sikkert velkendt, at fedt kan hydrolyseres, altså reagere med vand og danne fedtsyrer og glycerol. Dette sker i høj grad i fedtaffaldsprodukter, der kan indeholde en del vand samt kan have et højt indhold af frie fedtsyrer, ofte over 10%. De frie fedtsyrer udgør et problem for omestringen af fedtstoffet til biodiesel med base, idet de reagerer med katalysatoren og danner sæbe. Det er derfor nødvendigt at forbehandle fedtstoffet med en syre i methanol for at *for-estere* de frie fedtsyrer til biodiesel. Dette er vist i figur 6.

Glycerol

Af figur 2 kan det ses, at omestringen resulterer i glycerol som biproduktet. For hvert ton biodiesel der fremstilles, fås omtrent 100 kg glycerol som biprodukt. Biodiesel-fremstillingen på verdensplan stiger, og derfor overstiger produktionen af glycerol efterhånden behovet for kemikaliet (750 kton i 1998). Med et estimat for biodieselfremstillingen i Europa på 10 Mton i 2010, vil produktionen af glycerol alene herfra være 1 Mton. At omdanne glycerol til nyttige kemikalier er derfor et stort, internationalt forskningsområde.

Fremtiden

Brændstoffer vil nok fortsat være de kemiske produkter, som er mindst værd pr. kilogram og skal bruges i størst mængde, og derfor er det særlig vigtigt, at fremstillingen af brændstof bliver billigere og stadig mere bæredygtig. Olie er en fossil ressource, der ikke kan fornyes, og der hersker overvejende enighed om, at CO₂ fra afbrænding af olien resulterer i drivhuseffekt. Derfor er der også fortsat en stor interesse i at kunne omdanne fornybare affaldsprodukter til brændstoffer, så de er et fundament for fortsat mobilitet. ◇



Figur 6: Forestring af frie fedtsyrer og methanol til vand og biodiesel