

Forsøg med ny katalysatorstype til fremstilling af biodiesel fra animalsk fedt

Biodiesel består kemisk set af methylesterne af fedtsyrer fra fedtstoffer og planteolier. Biodiesel fremstilles af træsprit og fedt eller planteolie, og da fedtstof og træsprit ikke umiddelbart er indbyrdes blandbare, rører man normalt faserne sammen i en tank.

Industrielt gøres dette i to kemiske trin:

En surt katalyseret forestring af frie fedtsyrer med methanol til fedtsyre-methylestere, efterfulgt af en basisk katalyseret omestring af glycerider med methanol til fedtsyre-methylestere.

Begge reaktioner gennemføres normalt ved 60-70 °C og ved atmosfæretryk, og som biprodukt fås umiddelbart glycerin og en smule vand. Efterfølgende skal produktblandingen skilles ad i glycerin, vand, træsprit, katalysatorrest og biodiesel, hvilket normalt gøres ved dekantering, vask og destillation.

Hvad er "state-of-the-art" indenfor katalysatorer (homogene og ikke-homogene) til fremstilling af biodiesel?

Både forestring og omestring må dog som nævnt katalyseres af hhv. en syre og en base, og i størstedelen af biodieselindustrien anvendes normalt hhv. svovlsyre og kaliumhydroxid. Biodieselindustrien er primært vokset frem i de seneste ti til femten år, og har som udgangspunkt baseret sig på, hvad der var kendt og velafprøvet. Svovlsyre og kaliumhydroxid er billige kemikalier, der fremstilles i stor målestok på verdensplan. Begge kan opløses i træsprit inden reaktionen, så katalysatoren er opløst i den ene væskefase (såkaldt homogen katalyse).

Anvendelsen af først en mineralsk syre og siden en base giver dog store mængder salt som biprodukt (kaliumsulfat og kaliumhydrogensulfat, K_2SO_4 og $KHSO_4$), da blandingen først gøres sur, derpå neutraliseres, siden gøres basisk og til sidst neutraliseres igen.

Hvorfor kunne det være en god idé at udvikle nye katalysator-systemer?

I Dakas tilfælde i Waste-2-Value konsortiet resulterer produktion af omkring 150 tons biodiesel om dagen i fremstilling af 5-10 tons salt. Umiddelbart er der ikke nogen god anvendelse for dette biprodukt, og det må derfor deponeres. Fra et kemisk og miljømæssigt synspunkt er dette ikke ønskeligt, og det er derfor attraktivt at finde katalysatorer, der kan genanvendes.

Herved sparer man endvidere udgiften til disse kemikalier, og man har et eller to stoffer mindre at skille fra reaktionsblandingen efter reaktion.

Udvikling af den nye katalysator til forestring af råfedt

Som del af Waste-2-Value-projektet har jeg indtil nu primært fokuseret på den indledende sure forestring af frie fedtsyrer med træsprit, da konsortiet fandt, at dette var det mest umiddelbare problem i projektet.

Perspektivet er i det lange løb at kunne udskifte de nuværende homogene katalysatorer helt eller delvist med en fast (heterogen) katalysator og at forenkle procesforløbet. Derved bliver det muligt at nedbringe affaldsmængden og udgiften til kemikalier.

Materiemuligheder

Den aktive fase på vores katalysatorkandidat baserer sig på et billig, organisk struktur, der kan fremstilles i nogle få trin med gas, varme og sidst syre, hvorved surheden fra syren så at sige imprægneres ind strukturen som en sur funktionalitet. Derefter kan den i princippet anvendes i stedet for svovlsyren til den sure forestring.

Umiddelbart har vi undersøgt dette materiale og prøvet at optimere fremstillingen, og vi kan opnå en forholdsvis høj aktivitet i forestringen af de frie fedtsyrer, men den foreligger som pulver, og det vil sandsynligvis være uhensigtsmæssigt at sætte i industriel drift i sig selv. Udfordringen er at kunne lejre denne katalysator i et egnet bæremateriale, der tillader effektiv drift af anlægget, god opblanding af reaktanterne, lavt trykfald og samtidig tilbyder høj katalytisk aktivitet.

Til dette formål har vi undersøgt en ny type keramisk struktur, som i vore forsøg indtil nu har virket særdeles lovende.

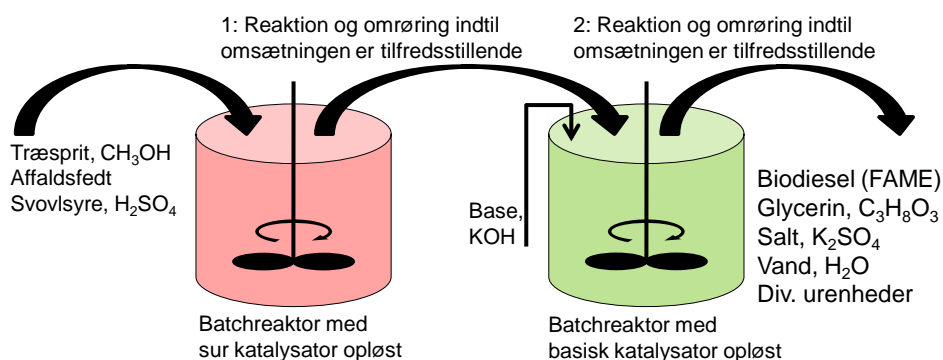
Udfordringer i materialevalg

Dakas råstof indeholder bl.a. en del urenheder, der stiller særlige krav til katalysatoren. De fleste faste katalysatorer har normalt et meget stort internt overfladeareal (op til flere hundrede m^2/g) på grund af bærematerialernes interne mikroporøse struktur. Eftersom fedt er meget tyktflydende, og selve molekylerne er forholdsvis store, er det dog problematisk at anvende mikroporøse materialer, da fedtmolekylerne ikke (eller kun meget langsomt) kan trænge ind til det aktive center i materialet. Dermed er udfordringen bl.a. at finde materialer, der både kan have porer, der er store nok til at tillade diffusion ind i materialet, og som også kan "udstyres" med en sur funktionalitet.

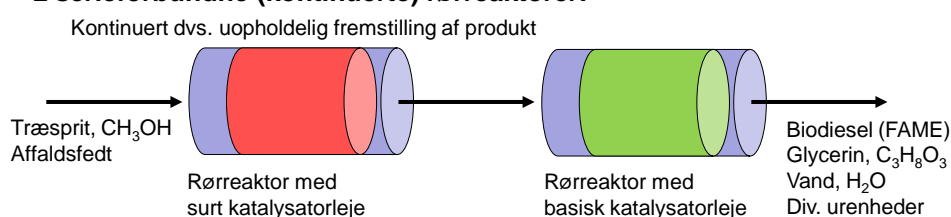
Endvidere medvirker indholdet af alkaliske ioner (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} og Ca^{2+}) i f.eks. animalsk affaldsfedt til at nedbringe katalysatorens surhed: Faste syrer vil efterhånden ionbytte deres sure H^+ -ion med andre positive ioner, hvorved den katalytiske aktivitet så at sige "skylles væk".

Ydermere vil det fra et teknisk og økonomisk synspunkt være interessant at kunne udskifte den nuværende normale metode med tankreaktorer i serie (*Se illustration: 2 batch-reaktorer i serie*) til et såkaldt kontinuert system med en rørreaktor. (*Se illustration: 2 serieforbundne rørreaktorer*).

2 batch-reaktorer i serie:



2 serieforbundne (kontinuerte) rørreaktorer:



Det er grundlæggende et rør, der på forskellig vis kan pakkes med det faste katalysatormateriale. Herigennem kan reaktanterne træsprit og fedt eller planteolie så pumpes. Rørreaktorer er normalt væsentlig billigere i industriel drift end en serie af tanke og kræver mindre opsyn og håndtering, og produktet er nemmere at holde i en konstant høj kvalitet. Brugen af kontinuerte rørreaktorer har i praksis vist sig vanskelig med homogene katalysatorer, mens det tillader nemmere drift med en heterogen katalysator, både mht. opblandingen af træsprit og fedtstof, efterfølgende adskillelse af produkter og biprodukter og mindskelse af affaldsmængder.

3. Samarbejde med Syddansk Universitet om brug af nye katalysatorer og bæremateriale

Vi har i nogle måneder arbejdet sammen med phd-studerende Lene Fjerbæk og lektor Knud Villy Christensen på institut for Kemi-, Bio- og miljøteknologi, Teknisk Fakultet på Syddansk Universitet (SDU). Gruppen her har et velfungerede system til test af katalysatorer i en type rørreaktor, som man har erfaring i at teste aktivitet på i lidt større skala, samt erfaring i analyse af produkterne med de industrielle fødestoffer (som f.eks. rapsolie og svinefedt).

Da jeg for godt et halvt år siden havde en katalysatorkandidat klar til test i større skala, var det derfor nærliggende at teste vores katalysator hos SDU i deres allerede fungerende testopstilling.

I det vanlige laboratoriearbejde vil aktivitetstest og karakterisering af katalysatorer primært ske med modelblanding til reaktionen, da særligt affaldsfedt i sig selv ikke er nogen enkel blanding hverken at håndtere eller analysere. Modelblandingen og eksperimenterne er derfor sammensat så de så vidt muligt ligner de forhold, som man må formodes at bruge industrielt, samtidig med at de skal tilstræbe enkelhed i analysen af blandingen.

Samarbejdet med SDU har bl.a. ført til, at vi har kvantificeret og fået sat fokus på katalysatorens evne til at ionbytte H⁺ ud med positive ioner i svinefedtet, altså den problemstilling, der medfører, at katalysatoren holder op med at virke. Afhængig af omstændighederne kan de sure ioner være ionbyttet i løbet af få minutter, hvorved katalysatoren vil være fuldstændig inaktiv. Dette betyder følgelig, at der skal findes en strategi til regenerering af katalysatoren industrielt, hvis dette skulle ske i drift.

Vi har desuden set, at vores keramiske bærematerialer har fine egenskaber med hensyn til at tillade strømning gennem reaktoren, hvilket er en af forudsætningerne for eventuel industriel brug.

Samarbejde med Teknologisk institut om brug af plast som bæremateriale til katalysatorer

I samarbejde med Jesper Bøgelund og Jakob Engbæk på Teknologisk Instituts afdeling for funktionelle materialer og plastmaterialer er der prøvet en række plastmaterialer af som matricer for den aktive fase. Plastmaterialer er ofte nemmere og billigere at forarbejde, og kan ofte fås i udformninger, som ikke nemt kan laves med keramiske materialer. De er derfor attraktive ud fra et materialeteknisk synspunkt.

Den pågældende plasttype kan fremstilles, så den er særligt porøs, og det ventes, at den kan inkorporere den aktive katalysatorfase og eksponere den tilstrækkeligt mod opløsningen, og derved give en fungerende sur katalysator. Strategien er primært at anvende den aktive katalysatorfase i pulverform og integrere den direkte i fremstillingen af plastmaterialet, og søge at styre fremstillingen af dette plastmateriale i retning af en åben, porøs struktur, der eksponerer den aktive katalysatorfase mod opløsningen.

Aktivitetstest af denne type plastbårne katalysatorer har i første omgang ikke vist nogen særligt høj katalytisk aktivitet, og var i samme størrelsesorden som blindforsøget. Der kan være en række grunde til dette, men det skyldes sandsynligvis enten, at porestrukturen under plastfremstillingen ikke har åbnet sig ordentligt, eller at katalysatoren simpelthen er blevet deaktiveret under fremstillingen af plastmaterialet. Da inkorporeringen af en faste syre i en sådan plastmatrice ikke er velkendt på forhånd, er det ikke åbenlyst, hvad der er grunden til den manglende katalytiske aktivitet, og betingelserne for fremstillingen må derfor ændres ved at prøve sig mere frem.

Hvis ikke det kan lykkes at bevare det aktive pulvers katalytiske egenskaber og samtidig skabe en åben porestruktur i et kemisk set langtidsholdbart plastmateriale, så vil denne katalysator ikke blive anvendelig. Dette undersøges i øjeblikket.

*Anders Theilgaard Madsen, Ph.D. student
Center for Sustainable and Green Chemistry Technical University of Denmark*