

Hans Sejr Olsen, Lise Rosgaard, Katja Salomon Johansen, Ulrika Schagerlöf och Svend G. Kaasgaard

Novozymes A/S, Danmark
Epost: sgk@novozymes.com

Bioetanol och grön energi

Bioetanol – en beskrivning av första och andra generationens processer

Som de flesta idag känner till utgör fossila bränslen en begränsad resurs och man måste därför hitta alternativa energikällor, som kan ersätta dessa. I detta avseende är biobränslen intressanta alternativ, särskilt som fordonsbränsle. Trots att produktionen av biobränslen, speciellt etanol, har varit känt under många år så finns det fortfarande många möjligheter att förbättra produktionen, både ur ekonomiskt och miljömässigt hänseende men även produktionsmässigt. Här presenterar vi en översikt över produktionen av bioetanol samt några av de utmaningar som finns innanför detta område. De miljömässiga och politiska aspekterna vid tillverkning av biobränsle från produkter som i vissa fall också kan användas till mänsklig konsumtion diskuteras inte i denna artikel. Vi har istället valt att hänvisa till andra publikationer i detta ämne (se *t ex* appendix 5). En översikt av den förväntade utvecklingen av energikonsumtionen, CO₂-utsläpp och energibehovet för att tillverka gas eller bioetanol ges i appendix 2, 3 och 4. Slutligen presenteras även några ämnen som lämpar sig för gruppdiskussioner eller studieprojekt i appendix 6.

Introduktion

Det finns olika former av biobränsle, dels alkoholer som etanol och butanol som kan användas som bilbränsle, dels gaser som metan eller vätegas samt dessutom elektricitet som utvinns från biologiskt material. En översikt över de viktigaste biobränslena visas i tabell 1. Etanol har fördelen att produktionen bygger på principer som är kända sedan århundraden inom vin och sprittillverkningen och den kan användas direkt som ersättning, tillsats eller oktanförstärkning av traditionellt motorbränsle i vanliga bensindrivna motorer. På liknande sätt kan även biodiesel användas direkt i dieselmotorn, vilket är en stor fördel eftersom större delen av Europas bilbestånd drivs med diesel. Biodiesel består ofta av metylestrar från fettsyror som tillverkats av oljefrön, återanvänt djurfett eller vegetabilier från livsmedelindustrin [1]. Både bioetanol och biodiesel har en klar fördel över gas och elektricitet. Trots att det finns elektriska bilar på vägarna idag och vi vet hur man skall använda både metan och vätegas som bilbränsle så fordrar båda dessa energikällor stora investeringar innan de kan

KORRESPONDENS TILL:
Svend G. Kaasgaard
Novozymes A/S
Email: sgk@novozymes.com

användas som huvudkälla för drivmedel. Dels måste man säkerställa ett effektivt distributionssystem, dels krävs det antingen en förnyelse eller ombyggnad av bilarna. Den nuvarande teknologin med avseende på batterier är ännu inte heller tillräckligt utvecklad. Tabell 1 visar en enkel översikt över förhållandena mellan olika typer av biobränsle.

Etanol är utan tvekan det volymmässigt viktigaste biodrivmedlet för bilar och det används redan idag som tillsats i bensinen av vissa bensinbolag. I det följande avsnittet kommer vi att fokusera på hur bioetanol produceras. Man skiljer mellan de s k 1:a och 2:a

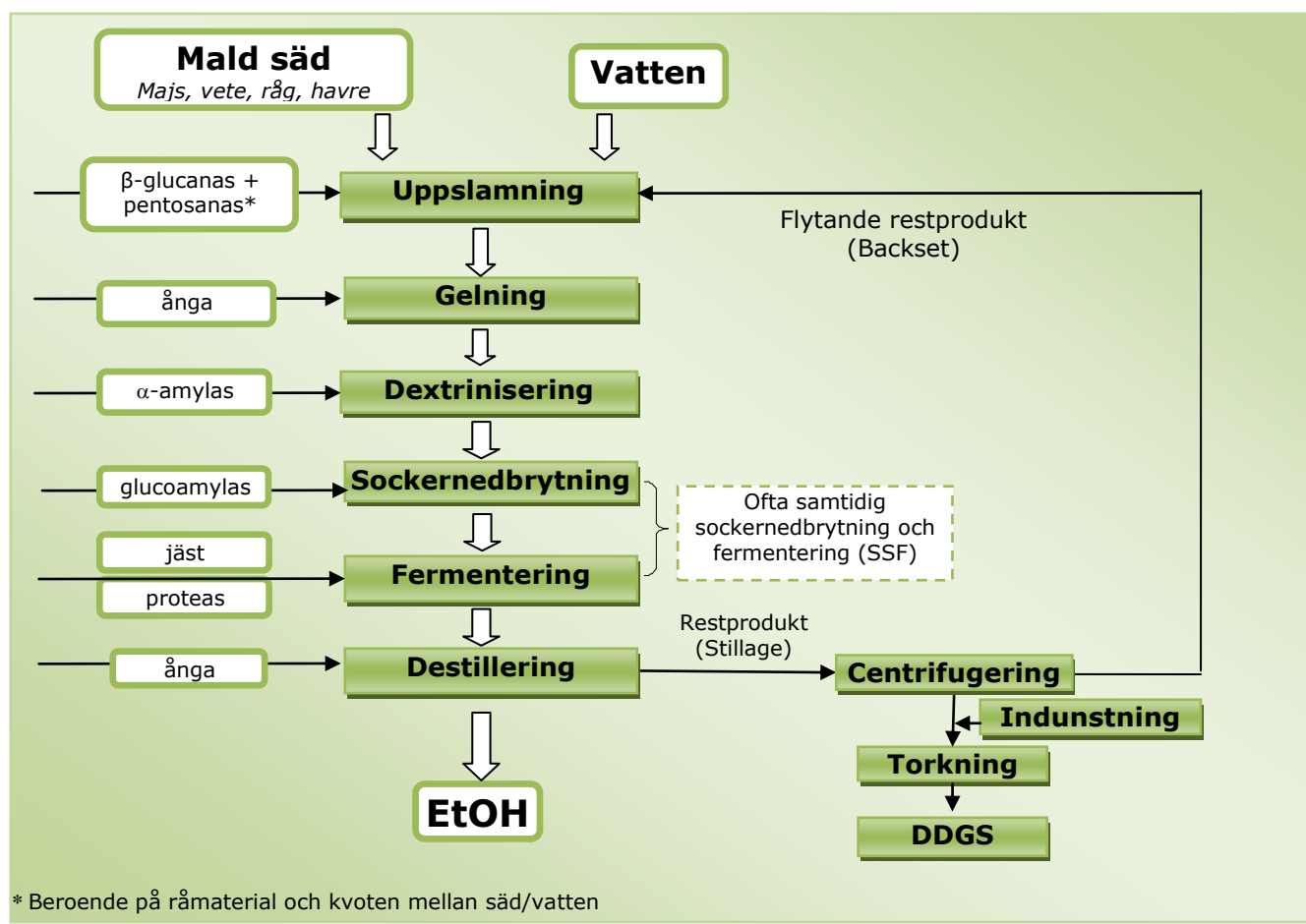
Tabell 1. En enkel översikt över förhållandena mellan olika typer av biobränsle, råmaterialet som behövs, produktionsprocessen samt var de huvudsakligen framställs och används.

Produkt	Råmaterial	Processtyp	Land
Etanol	Sockerrör Sockerbetor Melass (både från sockerrör och sockerbetor)	Pressning eller extraktion följt av fermentation	Brasilien Tyskland Frankrike
	Majs- hela korn Majsstärkelse Vete Vetestärkelse (B-fraktion) Havre - hela korn Råg - hela korn Durra - hela korn Kassava - tapioca	Enzymatisk liquefaction följt av saccharification och fermentation	USA Tyskland Spanien Frankrike Belgien Sverige Kina
	Lignocellulosa, t ex från trä, halmstån eller majsstjälkar	Värme mekanisk, kemisk förbehandling följt av enzymatisk saccharification och fermentation.	Kanada Sverige (under utveckling i flera länder)
Butanol	Som för etanol	Som för etanol följt av en A.B.E. process (Aceton - butanol -etanol process)	UK
Biodiesel (metylester eller etylester)	Rapsfröolja Solrosolja Soyabönsolja Fett innehållande spill från livsmedel eller aska från växter. Metanol Etanol	Kemisk förestring av metanol eller etanol med fettsyror eller metanolys	Tyskland Frankrike USA Danmark

generationens processer där de två typerna skiljer sig i valet av råmaterial. Den 1:a generationens processer baseras på sackaros och stärkelse medan etanolen i den 2:a generationens processer härstammar från cellulosamaterial. Den aktuella produktionen av etanol sker genom jäsning där jästceller omvandlar kolhydrater till etanol vid sin metabolism. Eftersom jästcellerna endast kan utnyttja enkla sockerarter som glukos, sackaros och maltos, så är det nödvändigt att förbehandla stärkelsen eller cellulosamaterialet innan det kan användas av jästcellerna. Strukturformlerna för de viktigaste kolhydraterna i dessa processer visas i appendix 1.

Både 1:a and 2:a generationens processer består huvudsakligen av följande steg:

- Mekanisk behandling av växtmaterialet (t ex frön eller halmstrån)
- enzymatisk nedbrytning av polysackarider till mycket enklare kolhydrater, vilket ger en flytande massa (liquefaction)
- enzymatisk nedbrytning av enkla kolhydrater till glukos (saccharification) och jäsning (fermentation)
- destillation (se t ex figur 1).



Figur 1. Etanol produktion: De viktigaste processtegen. [se ref. 2 och 3]

I det följande kommer de två processerna att beskrivas utförligare.

Första generationens etanolprocesser

Från socker

Produktionsprocessen av bioetanol från sockerrörsjuice är relativt enkel. Sockret (sackaros) pressas eller extraheras från sockerrören tillsammans med vatten på nästan samma sätt som man gör när man producerar sackaros från sockerbetor. Efter extraktionen blir det emellertid en stor mängd material kvar, som innehåller lignincellulosa. Detta kallas bagass och används för närvarande enbart som bränsle i destillationsprocessen. I framtiden kommer bagass också att kunna användas som cellulosakälla i 2:a generationens etanolproduktion. Jäsningens process är också relativt enkel, vid måttliga sackaroskoncentrationer löper den antingen med kontinuerlig eller med successiv tillsättning av materialet (fed batch). Destillationen äger rum i en traditionell destillationsapparat. Under jäsningen bildas jästceller i överskott. En del av dessa återanvänds i processen medan andra används som ett proteinrikt födokoncentrat, t ex till nötkreatur.

Från stärkelse som råmaterial

Tills helt nyligen användes bioetanolprocesserna som en utökning av masstärkelseproduktionen. Stärkelseproduktionen baseras på den s.k. våtmalningsprocessen (wet-milling) där råmaterialet för produktionen av koncentrerad fruktossirap (high fruktos syrup) utvinns. Fruktossirap används vanligen som sötningsmedel i läsk och saft. Från denna processen får man också viktiga biprodukter som majsolja, majs gluten och födoämneskoncentrat. Fördelen för stärkelsefabrikerna med att också ha etanolproduktion är att alla spillprodukter från våtmalningsprocessen och sirapsproduktionen kommer till användning.

För omvandlingen från fast till flytande massa och sönderdelningen av det stärkelserika utgångsmaterialet till mindre sockerarter används ett antal specifika industrienzymmer (viskositetsreducerande enzym, som α -amylaser och glukoamylaser) för att producera enklare sockerarter som kan jäsas, liknande processen som används vid ölproduktion. I de fabriker som byggdes när tillverkningen av etanolbränsle var kraftigt subventionerad löper vanligtvis både fermentationen och destillationen som kontinuerliga processer. Dessa fabriker är nu generellt ca 10-15 år gamla.

Under de senaste 8 åren har fabriker som är speciellt lämpade för etanolbränsle produktion byggts framförallt i USA. Dessa fabriker begagnar sig av de mest effektiva metoder som finns, både i ekonomiskt och tekniskt avseende, för produktion av etanol från stärkelseinnehållande råmaterial som t ex fullkorn. Dessa fabriker använder torrmalningsmetoden (dry-milling).



Figur 2. Experiment som visar etanol fermentering från torrmald majs. Massan är mycket viskös med en del grova partiklar suspenderade i den. [4]

Stärkelsen i råmaterialet finns i stärkelsekorn (granuler), vilket gör den svåråtkomlig för α -amylaserna. Vid torrmalning fördelas kornen till en partikelstorlek av ca 1 mm, som sedan slammas upp i vatten. Genom upphettning till en temperatur över gelningspunkten för stärkelse (65–90°C) och tillsättning av ett värmestabilt α -amylas, så hydrolyseras stärkelsen snabbt till korta kedjor av oligosackarider. Viskositeten reduceras därmed betydande (s.k. liquefactionen eller dextrinisering). För att göra all stärkelse tillgänglig för α -amylaset tryckkokas blandningen därefter vid 105–120°C. Vid denna kokning frisätts stärkelsen från fibrer och proteiner. Den mycket höga temperaturen inaktiverar emellertid också α -amylaset, så en ny dos av enzym tillsätts i den andra upplösnings (liquefaction) fasen. Stärkelsen i den flytande massan hydrolyseras nu till oligosackarider med olika kedjelängd. För att kunna använda allt tillgängligt stärkelse och socker har Novozymes A/S utvecklat ett speciellt upplösnings enzym (ett nytt α -amylas) som garanterar en kraftfull och enkel process, där pH justeringar och tillsatser av andra hjälpmedel inte är nödvändiga för att få processen att fungera.

Detta nya enzym gör det möjligt för industrin att arbeta med en stor volym av torrt material och fortfarande producera en flytande massa med en tillräckligt låg viskositet för att jäsa etanol med ett högt utbyte samtidigt som produktiviteten är hög. På grund av den höga halten torrmaterial är emellertid massan fortfarande tjockflytande (se figur 2) men ju större andel torrmaterial i massan desto större processkapacitet kan uppnås.

På grund av detta har utvecklingen gått mot högre innehåll av torrmaterial. Fabrikerna arbetar numera med ca 35% w/w torrmaterial, s.k. högdensitet teknologi. Denna halt av torrmaterial fordrar bl a ett mycket effektivt α -amylas, som kan reducera viskositeten (dextrinisation i figur 1) hos massan. Efter detta steg kan massan pumpas, kokas etc. I de följande stegen bryts oligosackariderna därefter ner ytterligare (saccharification) med glukosamylas till glukos, som sedan jästsvampen, *Saccharomyces cerevisiae*, kan metabolisera till etanol. Dessa två processer sker normalt samtidigt i något som kallas SSF (Simultaneous Saccharification och Fermentation). Denna process tar vanligen två dagar. Ett exempel på processen i en SSF fermentation kan man följa i figur 3. Här kan man se hur oligosackarider (dextrin) bryts ner med hjälp av enzymer och bildar maltos och glukos och utvecklingen av jästsvampar som omvandlar sockret till etanol och glycerol. De höga nivåerna av torrmaterial fordrar att jästsvamparna som används är toleranta mot höga glukos- och maltoskoncentrationer i början av fermentationen och mot den höga etanolkoncentrationer i slutet av processen [4]. Att saccharificationen och fermentationen sker samtidigt har vissa fördelar mot en tvåstegsprocess. För det första sparas ett processteg (t ex en tank) och för det andra hålls nivån av hydrolysisprodukterna glukos och maltos på en låg nivå eftersom de snabbt metaboliseras i jästcellerna. Detta reducerar inte bara enzymdeaktivering (inhibering) på grund

av hög produktkoncentration utan jästcellerna blir också mindre exponerade för osmotisk stress, orsakad av alltför höga glukos- och maltoskoncentrationer.

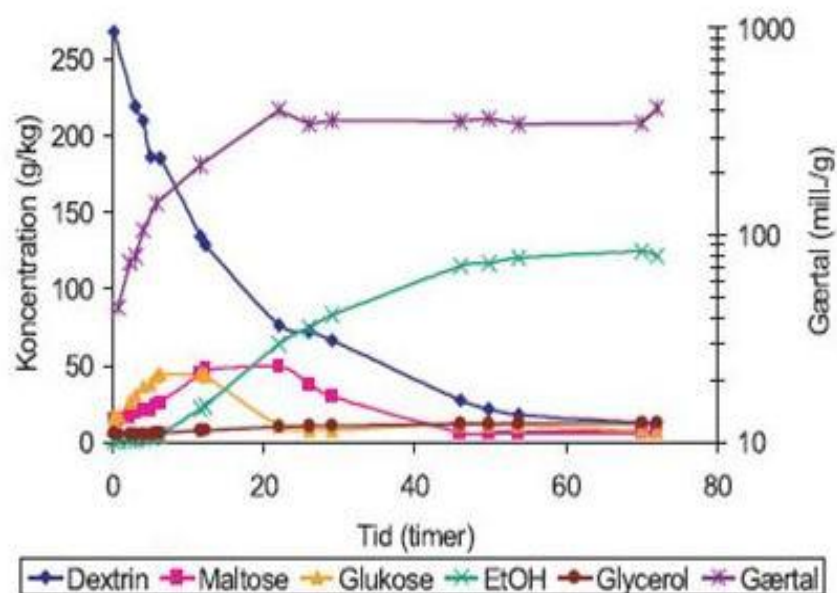
Andra generationens bioetanol

Andra generationens substrat

2:a generationens bioetanolproduktion baseras, till skillnad från 1:a generationens process, på en biomassa som inte innehåller stärkelse eller sackaros utan vanligtvis spillprodukter från annan produktion som t ex halm, majsstjälkar, träflis eller bagass.

Förutom cellulosa innehåller halm och trä också hemicellulosa och lignin sammanflätade med varandra i ett komplext molekylärt nätverk. Detta nätverk kallas "lignincellulosa". Förhållandet mellan de tre komponenterna beror på vilken växt de kommer från. I halm t ex finns det ca. 35% cellulosa, 35% hemicellulosa och 15% lignin, resten av massan består av proteiner, olika salter och vatten.

Hemicellulosa är en polymer, som är uppbyggd av monosackarider (primärt pentoser eller C5-socker, som de också kallas). De hålls samman av olika bindningar. Majoriteten av hemicellulosans monosackarider kan inte metaboliseras till etanol av de jästceller som vanligen används i produktionen av bioetanol. Försök görs emellertid att utveckla mikroorganismer som också kan utnyttja dessa C5-socker och omvandla dem till etanol (beskrivs senare i texten). Till dess att man finner denna typ av jästceller bildas etanolen enbart från cellulosan i biomassan.



Figur 3. Ett exempel på koncentrationer av oligosackarider (dextrin), maltos, glukos, tillväxten av jästceller, etanol och glycerol i en SSF-fermentation av majs massa med 35% torrmaterial producerat som visas i figur 2. [4]

Lignin är en komplex, hydrofob polymer, som är svår att bryta ner med hjälp av enzym. Lignin kan inte metaboliseras till etanol och är en spillprodukt. Den kan användas som fast bränsle, t ex i destillationsprocessen.

Liksom amylos i stärkelse är cellulosa uppbyggd av långa kedjor av glukosmolekyler, men i cellulosa är dessa sammanbundna med β -1,4 glykosidbindningar (se tabell 2 och figur 5). Dessa kedjor kan var raka och bilda en kristallin struktur eller arrangeras på ett mindre ordnat sätt (amorf struktur). Skillnaden mellan β -1,4-bindningarna i cellulosa och α -1,4 bindningarna i amylos gör stor skillnad när det gäller nedbrytningen, eftersom bindningarna mellan glukosmolekylerna i cellulosa är mycket svårare att bryta ner. Cellulosa kan hydrolyseras till glukos av en grupp enzymer som kallas cellulaser (tabell 2 och figur 4). Det fordras många olika enzymer för att bryta ner cellulosa, eftersom de olika enzymerna katalyserar hydrolysen på olika sätt och har olika affinitet till olika cellulosastrukturer. För att fullständigt bryta ner ren cellulosa till glukos fordras ett minimum av tre olika enzymaktiviteter: 1) endoglukanaser (EG) som katalyserar hydrolys av β -1,4-bindningar i mitten av kedjan och producerar en mellanlång oligosackaridkedja; 2) cellobiohydrolaser (CBH) som katalyserar en hydrolys av två glukosenheter i taget från cellulosakedjans ändar, vilket producerar cellobios samt 3) β -glukosidas (BG) som bryter ner cellobios till två glukosmolekyler. BG är ett viktigt enzym, inte bara för att cellobiohydrolaser hämmas av alltför hög koncentration av cellobios, men också för att jästceller endast kan metabolisera glukos till etanol. Det finns ett antal olika cellulaser som produceras av olika mikroorganismer. De olika cellulaser har varierande egenskaper och enzymerna som används i etanoltillverkningen för att bryta ned cellulosa till glukos måste vara skräddarsydda för att passa in med resten av processen.

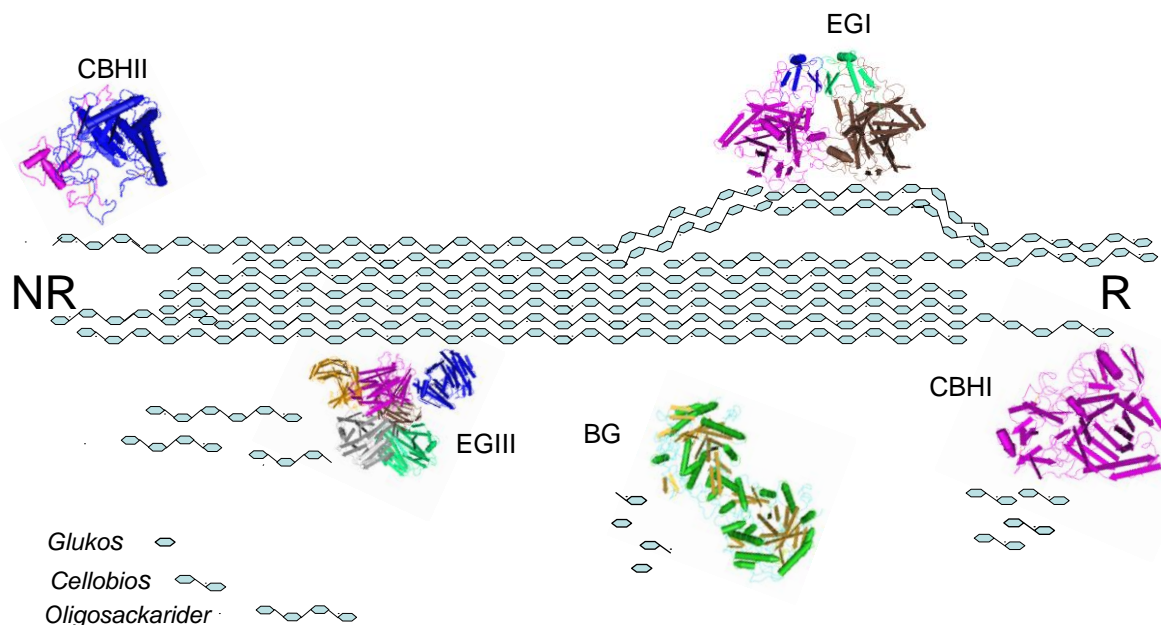
För att omvandla växtmaterial till jäsbart socker är det nödvändigt att förbehandla utgångsmaterialet så att delar av cellulosa-hemicellulosa-lignin nätverket luckras upp för att

Tabell 2. De viktigaste kolhydraterna för produktion av 1:a and 2:a generationens bioetanol och enzymerna som reagerar på dessa.

Substrat	Typ av bindning	Enzym	Produkt(er)
Stärkelse	α -1,6- och α -1,4-glukosidbidningar	α -amylas, glucoamylas	glukos and maltos
Sackaros	α -1, β -2-glukosidbindningar	sackaras	glukos och fruktos
Cellulosa	β -1,4-glukosidbindningar	endoglukanaser, cellobiohydrolaser och β -glukosidas	glukos
Hemicellulosa	β -1-4-/ β -1,2-/ β -1,3-xylopyranosidbindningar (och andra).	xylanas, xylosidas, arabinofuranosidas, galaktosidas, glukoronidas med flera	xylos, arabinos, galaktos,

enzymerna skall kunna komma åt att bryta ner materialet. Det finns olika förbehandlingsmetoder av råmaterialet innan etanolproduktionen äger rum. Normalt består den av mekanisk och/eller kemisk splittring av växtmaterialet. Beroende på de tuffa förhållandena som används, så kommer en del av biomassan att förstöras under behandlingen, vilket leder till produktförlust och ett lägre utbyte. Dessutom kan nedbrytningsprodukter bildas som deaktiverar enzymerna eller hämmar tillväxten av jästceller nedströms i processen. De enzymer som används efter förbehandling beror på hur detta steg utförts. Om t ex en förbehandling i sur miljö ägt rum kan den mesta hemicellulosa brytas ner utan att hemicellulaser behövs, men om förbehandlingen ägt rum i neutral eller alkalisk miljö krävs det hemicellulaser för att bryta ner hemicellulosa [5]. Beroende på hemicellulosans komplexa natur behövs flera olika typer av enzym för att bryta ner den. Namnet som vanligen används för dessa enzymer är hemicellulaser. För ytterligare information om hemicellulosa och hemicellulaser se t ex Sørensen *et al.* [6].

Det är svårt att ta bort ligninfraktionen mekaniskt eller



Figur 4. Enzymatisk nedbrytning av cellulosa

Den vanligaste enzymkällan för nedbrytning av cellulosa är den trådformiga svampen *Trichoderma reesei*. Kommersiella produkter med enzymkoncentrat från *T. reesei* används vid nedbrytning av många cellulosa-innehållande spillprodukter vid etanolproduktionen. Figuren visar cellobiohydrolas (CBH I och CBH II), som klipper två glukosenheter (cellobios) i taget från ändan av cellulosakedjan (från den reducerande (R) respektive den icke-reducerande (NR) ändan), endoglukanaser (EG I och EG III) frigör oligosackarider av medellängd och de arbetar från insidan av cellulosakedjorna, huvudsakligen i de icke kristallina (amorfa) delarna där cellulosa är mer lättillgängligt. Aktiviteten av EG I och EG III ökar således koncentrationen av tillgängligt substrat för CBH I och CBH II. β -glukosidas (BG) hydrolyserar cellobios till glukos. Cellulosa material från halm, trä, papper etc. innehåller dessutom mer eller mindre hemicellulosa och lignin, detta är dock inte representerat i figuren. Modellen är modifierad efter ref. 3.

genom upphettning under förbehandlingen utan att samtidigt förstöra cellulosa och glukos. Därför finns det lignin kvar, som är fäst vid cellulosan efter förbehandlingen och detta påverkar en del av de enzymkatalyserade reaktionerna negativt.

För att utvinna största möjliga mängd socker från 2:a generationens biomassa är det därför nödvändigt att tillsätta en enzymblandning som kan bryta ner både cellulosa och hemicellulosa. Karaktären på enzymblandningen är beroende av ursprunget hos lignincellulosasubstratet och den förbehandling som använts. Utförandet av processen kommer också att påverka hur den optimala enzym-mixen skall se ut. Utvecklingen av effektiva enzymblandningar är idag sådan att relativt stora mängder enzym behövs för att åstadkomma den nödvändiga nedbrytningen av cellulosa. Konsekvensen av den höga enzymförbrukningen är att produktkostnaderna idag inte kan konkurrera med det traditionella fossila bränslet. Forskningen fokuserar därför på att göra enzymen effektivare för att kunna minska enzymmängden i processen.

Olika faktorerers inverkan på enzymreaktionen

De viktigaste faktorerna i den industriella nedbrytningen av cellulosa innefattar:

- pH måste ligga nära eller på de optimala förhållanden för enzymaktiviteten (för att få ut den högsta enzymeffekten).
- temperaturen skall vara så hög som möjlig – enzymreaktionerna går snabbare vid högre temperatur (till en viss gräns).
- mängden cellulosa som skall brytas ner måste passa reaktionstiden och enzymkoncentrationen så att så mycket som möjligt av cellulosan bryts ner och ansamling av cellulosarester undviks för att minska spillet.
- Reaktionstiden skall vara så kort som möjlig för att minimera kostnaderna för tanken, värmen etc., en reaktionstid på 6 timmar är att föredra framför en reaktionstid på 72 timmar.

Separat kontra simultan enzymhydrolys och fermentation

För att undvika att enzymaktiviteten hämmas av glukos och cellobios är en "simultan hydrolys och fermentation" ett alternativ (motsvarande SSF-processen i 1:a generationsprocessen). I denna process metaboliserar jästcellerna glukosen till etanol direkt medan det bildas. Härvid minskar inhiberingen av β -glukosidas och cellobiohydrolas, men det fordras också att enzymen förblir aktiva i närvaro av etanol. Vid "simultan hydrolys och fermentation" blir valet av temperatur en kompromiss mellan optimum för jäsningsprocessen (de flesta jäststammar växer inte så bra över 32°C) och optimum för cellulaserne (vanligen omkring 50°C). Eftersom enzymreaktionerna inte har en optimaltemperatur vid 32°C, så hydrolyseras massan

vanligen först vid höga temperaturer, så att enzymerna får verka vid temperaturoptimum. Därefter följer fermentationen vid en lägre temperatur så att jästcellerna kan föröka sig och bilda etanol vid optimala förhållanden. När man planlägger processen att omvandla lignocellulosa till bioetanol är det därför viktigt att tänka på vilket som har störst betydelse: att minska enzyminhiberingen och därmed öka processtiden eller att dela upp processen i separata hydrolys och fermentationssteg för att erhålla högre glukoskoncentration på kortare tid.

Fermentation

Som beskrivits tidigare bildas etanolen under fermentering. Denna process äger rum under anaeroba förhållande, d v s i frånvaro av syre. Både i 1:a och 2:a generationens processer är *Saccharomyces cerevisiae* utan tvekan den mest dominerande produktionsorganismen. Det är samma stam av jästceller som används vid bakning och ölbrygging. Etanolen bildas inne i jästcellerna. Glukos tas upp av cellerna genom passiv diffusion eller genom aktiv transport och därefter metaboliseras glukosen primärt till biomassa, CO₂ och etanol. Etanolen försvinner ut ur cellerna genom passiv diffusion. Jästcellerna bildar även sackaras, ett enzym som hydrolyserar sackaros till glukos och fruktos, som därefter lätt kan metaboliseras av cellerna och omvandlas till etanol. Disackarider som sackaros och maltos tas däremot upp i långsammare takt av cellerna och är således ett mycket sämre substrat i etanolproduktionen än glukos.

Det är viktigt att följa fermentationen noga så att man får en så hög etanolproduktion som möjligt. Det är därför viktigt att t ex nedbrytningen till mindre sockerarter är under kontroll och att temperatur, pH och tillsatser av andra näringsämnen är noggrant reglerat.

Den övergripande formeln för omvandlingen av glukos till etanol kan skrivas som:



Ovanstående reaktion visar endast en förenklad bild av etanolsyntesen i jästcellerna. Förutom att det finns flera delreaktioner inblandade, så deltar också glukosen i ett antal konkurrerande reaktioner, som är viktiga för att underhålla och föröka cellerna. När cellerna växer och förökar sig under anaeroba förhållanden omvandlas en del av glukosen till glycerol, delvis för att underhålla red-ox balansen i cellerna och delvis på grund av den osmotiska stressen som cellerna utsätts för. Glycerolen liksom etanolen utsöndras från cellerna. Glycerol har ett mycket lågt värde i detta sammanhang och är därför en oönskad biprodukt.

Teoretiskt kan 511 g etanol bildas från 1 kg glukos om all glukos jäses till etanol, men i praktiken är utbytet något lägre. Utbytet varierar från fabrik till fabrik och beror också på typen av process som används.

Jästcellernas förmåga att klara den osmotiska stressen beroende på den höga glukoskoncentration i början på

fermentationen och den höga etanolkoncentration i slutet av fermentationen står i fokus när det gäller att optimera processen. Beroende på vilken typ av process som används, kan man få mellan 14 – 18% etanol vid slutet av fermenteringen.

Som nämnts tidigare kan *S. cerevisiae* inte metabolisera de C5-socker (pentoser), som bildas vid nedbrytning av hemicellulosa vid 2:a generationens processer. Man lägger därför ner mycket forskning på att hitta lämpliga organismer, som effektivt kan omvandla hemicellulosa till etanol. Det pågår också arbete med att modifiera jästceller genetiskt, så att de kan utnyttja dessa sockerarter i etanolproduktionen.

Fortsatt utveckling

Etanolproduktion från biomassa tycks ha etablerats som ett viktigt komplement till fossila bränslen. Vinsten med att ersätta de skadliga ämnena i bensin med etanol är betydelsefull och under de senaste åren är detta en av orsakerna till att en världsmarknad för etanolproduktion från stärkelse har kunnat etableras. Stora resurser och pengar har under dessa år investerats för att göra 2:a generationens processer ekonomiskt konkurrenskraftiga, inte bara för att säkra förråden av bränsle utan också för att motverka effekterna av det fossila bränslet på klimatet. Man räknar med att vinsten av dessa investeringar i forskning och pilotförsök kommer att bli framgångsrik och att 2010 kommer etanol att produceras från material som idag anses vara spillprodukter och dessutom vara en ekonomiskt bärande process.

Referenser

- (1) Fjerbæk, L.; "Enzymatisk omestring af production af biodiesel", *Dansk Kemi*, **88** (11), 68-71, 2007.
- (2) Sejr Olsen, H.; Schäfer, T.; "Ethanol Produktion aus pflanzlicher Biomasse", in *Antranikian: Angewandte Mikrobiologie* (Chapter 19), Springer Verlag, Berlin Heidelberg (2006).
- (3) Sejr Olsen, H., *Using enzymes in ethanol production*. Handbook available from Novozymes Customer centre. Luna 2004-13388-02 (2005).
- (4) Devantier, R.; Pedersen, S.; Olsson, L.; "Fremstilling af bioethanol", *Dansk Kemi*, **86** (2), 26-29, 2005.
- (5) Petiot, E.; "On the road to cost-competitive cellulosic ethanol", *Chemistry Today*, **26** (1), 20-22, 2008.
- (6) Sørensen, H. R.; Meyer, A. S.; Pedersen, S.; "Enzymatisk hydrolyse af hemicellulose", *Dansk Kemi*, **86** (3), 26-29, 2005.

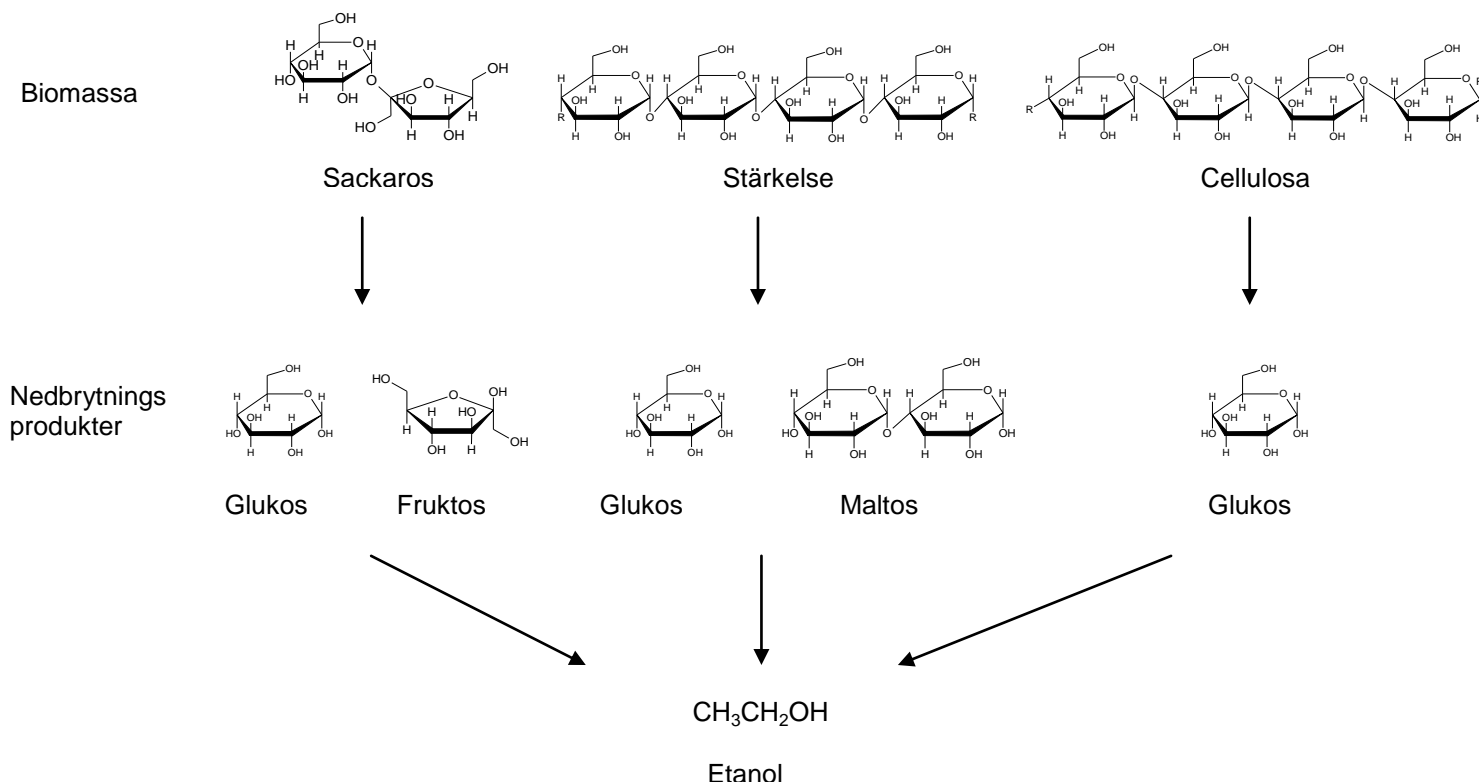


Tack

Volvox-projektet finanseras av EU:s Sjätte Ramprogram

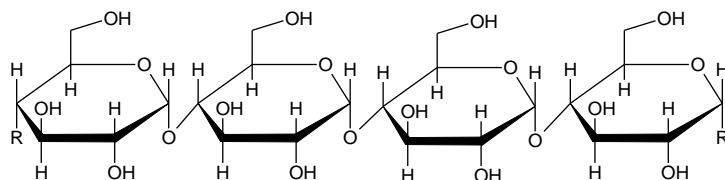
Appendix 1: Lite grundläggande kolhydratkemi

Strukturen av de jäsningsbara kolhydraterna, glukos, fruktos, sackaros och maltos, visas i figur 5. Monosackariderna, glukos och fruktos, har båda summaformeln $C_6H_{12}O_6$. Polysackariderna, stärkelse och cellulosa, är uppbyggda av långa glukoskedjor och har summaformeln $(C_6H_{10}O_5)_n$.

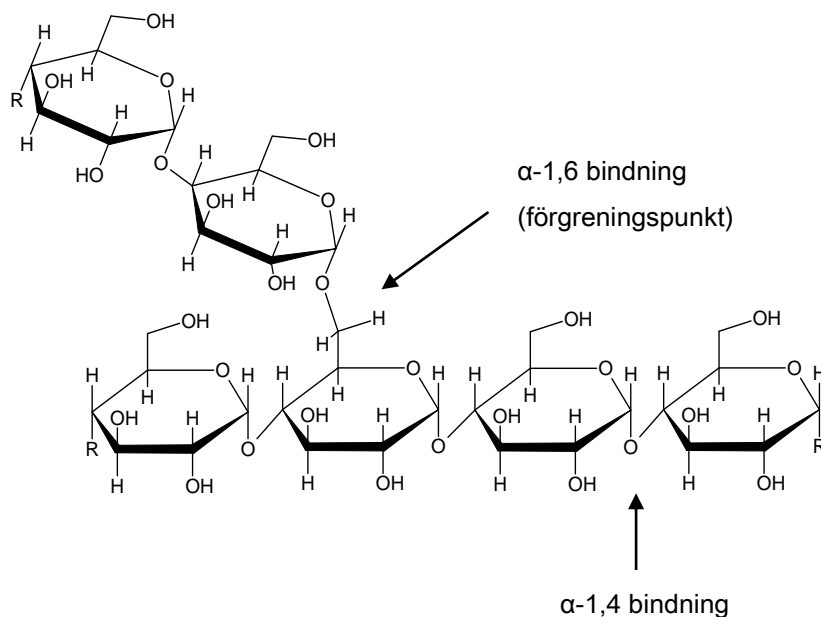


Figur 5. Strukturformler av de viktigaste kolhydraterna, som är viktiga vid produktion av bio-etanol.

Stärkelse är uppbyggt av stora kedjor (polymerer) av glukos som är sammanbundna med α -1,4 glykosidbindningar genom borttagande av vatten. En av ändarna i stärkelsemolekylen är den reducerande ändan (högra sidan av strukturen som visas i figur 5) och den andra kallas den icke-reducerande ändan. Stärkelse är en blandning av glukospolymeren amylos (som är en rak, ogrenad kedja glukosmolekyler sammanlänkade med α -1,4 bindningar) och amylopektin (som är en grenad polymer av glukosmolekyler där den raka kedjan sammanhålls av α -1,4 bindningar, medan grenarna utgörs av α -1,6 bindningar). Strukturerna av amylos och amylopektin visas i figur 6 respektive figur 7.

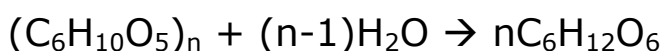


Figur 6. Amylos
Glukosmolekyler binds tillsammans av α -1,4 glykosid bindningar



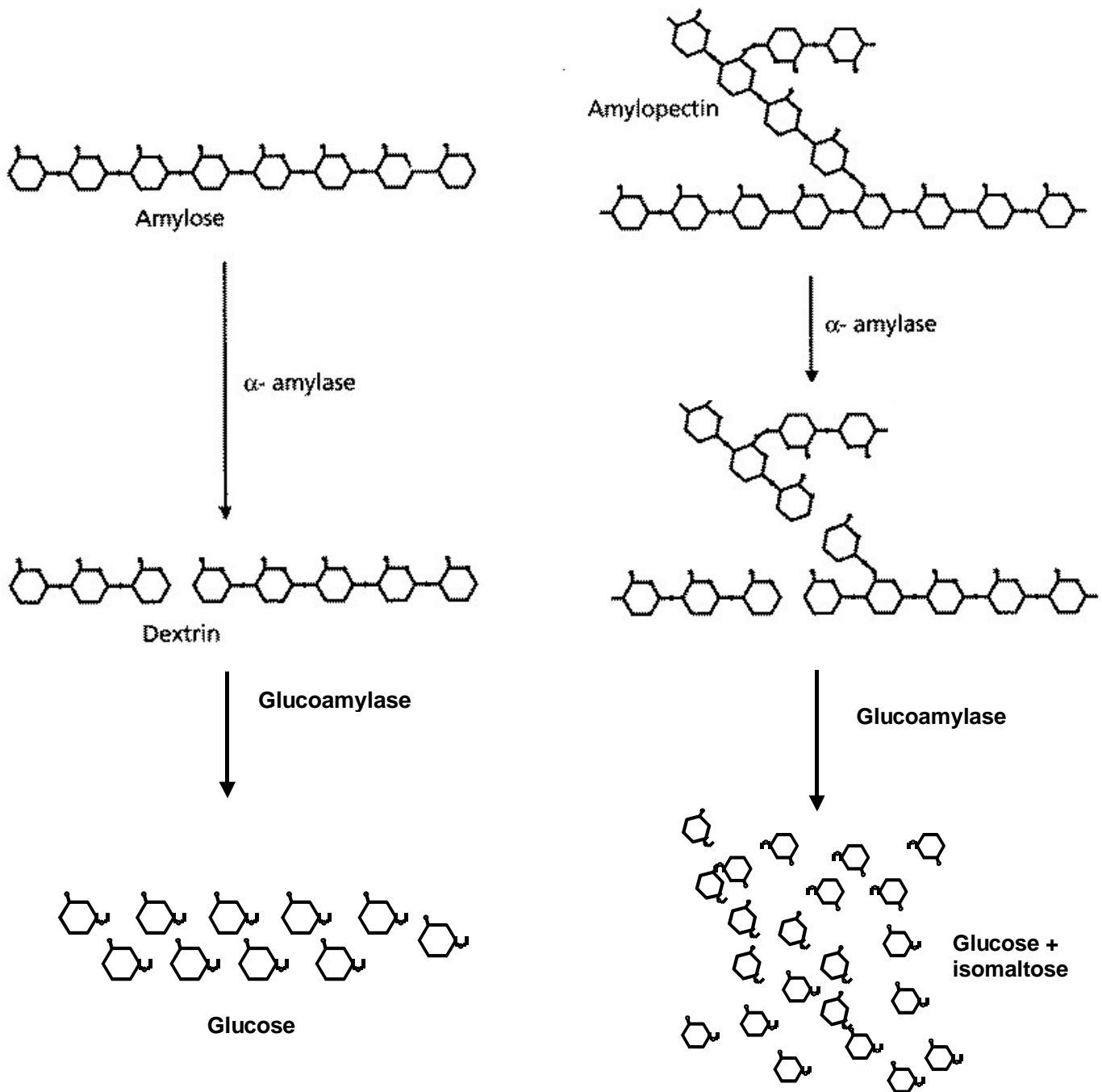
Figur 7. Amylopektin
Glukosmolekyler binds samman av α -1,4 och α -1,6 glykosidbindningar

Stärkelsen hydrolyseras till glukos av en katalytisk reaktion:



1. Först hydrolyseras stärkelsemolekyler av enzymet α -amylas till kortare kedjor, s.k. dextriner eller oligosackarider med en medellängd på 5 – 10 glukos molekyler. α -amylas kan bara hydrolysera α -1,4 bindningar och det är ett endo-glukosidas, vilket innebär att den klyver bindningar inuti amyloskedjan och bryter ner den mer eller mindre slumpvis.

2. Reaktionsprodukterna från hydrolysen som skett med hjälp av α -amylas, t ex oligosackarider, hydrolyseras till glukos av en amyloglukosidas (AMG). Detta enzym är en exo-glukosidas, vilket innebär att det klipper glukosmolekyler en efter en från ändarna av oligosackariderna. I motsats till α -amylas, kan amyloglukosidas hydrolysera både α -1,4 och α -1,6 bindningar i amylopektin. Amyloglukosidas har ett temperatur- och pH-optimum, som skiljer sig från α -amylas och därför måste reaktionsbetingelserna justeras därefter. I figur 8 finns hydrolysen av stärkelse uppriktad.



Figur 8. Fullständig hydrolys av stärkelse.

Appendix 2: Energins vägkarta 2050

Bioenergi är den största förnyelsebara energi som bidrar till den globala primära energin idag och International Energy Agency anser att den har den högsta tekniska potentialen av alla förnyelsebara energikällor i energiscenariot till 2050.^a

Den globala ekonomin anses växa 4-faldigt fram till 2050 – och tillväxten kan bli så hög som 10-faldig i länder som Kina och Indien. Ett icke hållbart tryck på naturliga resurser och på omgivningen är oundvikligt om användning av fossila bränslen inte minskar.

Förutsägelser om världen fortsätter som vanligt, "business-as-usual":

IEAs beräkningar under sitt *Baseline scenario* ("business-as-usual" med existerande politik) förebådar en 70% ökning av efterfrågan på olja 2050 och en 130% ökning av CO₂ utsläppen.

- CO₂ utsläppen från transporter i icke-OECD länder ökar mer än 300% tills 2050, medan OECD länderna ser en ökning på omkring 50%. Efterfrågan på energi inom transportsektorn ökar med 120% mellan 2005 och 2050. Den globala efterfrågan på energi för transporter 2050 överskrider 4700 Mtoe (million tons of oil equivalents). Oljeprodukter ger 75% av detta, medan biobränsle (både biodiesel och bioetanol) endast 3%. Transporter svarar för mer än ½ av den använda oljan i världen och nästan 25% av energirelaterade CO₂-utsläpp.
- Enligt IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) är en ökning av CO₂ utsläppen av sådan storleksordning att den globala medeltemperaturen kan öka med 6°C, kanske mer (detta innebär mer än 1100 ppm).
- IEA´s energiförutsägelser 2050: Efterfrågan på energi kommer att öka inom alla sektorer mellan 2005 och 2050 och fördubblas grovt räknat med en årlig ökning av i medeltal 1,5% . Den högsta tillväxthastigheten sker inom industrin, följd av transporter (1,8%). Tidpunkten för tillväxten skiljer sig åt, med en tidig snabb ökning av industrin.
- IEA´s slutsats: *Baseline scenario* är inte möjlig från ett resursperspektiv och kommer att resultera i en oacceptabel klimatförändring..

Förutsägelser om världen ställer upp på IPCC´s mål och riktar in sig på en 50% reduktion av CO₂ utsläppen till 2050:

Detta scenario som kallas "the BLUE scenario" av IEA, förutsätter en teknologi som inte är tillgänglig idag. Den fordrar också en snabb utveckling och världsomfattande användning av en sådan teknologi.

- Effektivitetsvinster på alla nya transportartiklar sörjer för ungefär hälften av CO₂ reduktionen. Den andra hälften kommer från användning av biobränsle och introduktionen av elektriska och bränslecellsdrivna bilar.
- En utveckling av biobränsle är nödvändigt: Implementering (2012) och fullständig kommersialisering (2030) av 2:a generationens etanolprocess - kostnadsreduktion (till USD 0,60 per liter bensinekvivalent) huvudsakligen med hjälp av bättre enzymer ca 2015-2020. Detta fordrar omkring 3-4% globalt av nuvarande betes- och odlingsbart land (6 miljarder ha odlingsbar areal används idag =160 Mha land)
- Reduktion av utsläpp per sektor: Total = 41,57 Gt
 - Energialstring: 15,13 Gt (36,4%)
 - Byggnader: 8,24 Gt (19,8%)
 - Transport: 12,52 Gt (30,1%)
 - Industri: 5,68 Gt (13,7%)
- Reduktion av utsläpp inom transportsektorn:
 - Energieffektivisering: 6,57 Gt (52,5%)
 - Andra generationens biobränslen: 2,16 Gt (17,3%)
 - Elektriska och "plug-in" fordon: 2,00 Gt (16,0%)
 - Fordon med vätebränsleceller: 1,79 Gt (14,3%)

^a IEA/OECD; Energy Technology Perspective, 2008.

Appendix 3:

Energiförbrukning och CO₂ utsläpp

Energiförbrukning - bensin vs bioetanol:

Det behövs >1,2 MJ fossilt bränsle (råolja) för att producera 1 MJ bensin men endast <0,68 MJ fossilt bränsle (och endast <0.12 MJ råolja) för att producera 1 MJ of bioetanol.^a Etanol från sockerrör ger 9,3 enheter förnyelsebart bränsle för varje enhet utnyttjad fossil energi (1 ton CO₂ som bildats vid produktionen av bioetanol från sockerrör och man förhindrar 9 ton CO₂). Dessa siffror kommer att successivt öka när produktionen av bensin fordrar mer och mer energi. Produktionen av bensin baserad på tjära fordrar då approximativt två gånger så mycket energi som konventionell bensin.^b Denna minskning i effektivitet kombinerad med utveckling i motsatt riktning inom produktionen av bioetanol stödjer starkt den uppfattningen att reduktion av CO₂-utsläpp från bioetanol kommer att öka stadigt under de närmaste åren.

Reduktion av CO₂ utsläpp:

Första generationens bioetanol kan reducera GHG (växthusgaser – greenhouse gases) utsläpp med mellan 30 och 70%^c jämfört med petroleumbaserat bränsle, beroende på energieffektivitet i bioetanolfabriker.

Denna siffra ökar i takt med att tekniken förbättras. Enzymer som används till bioetanoltillverkning förbättras ständigt – och hjälper till att öka den samlade energieffektiviteten.

Man förväntar sig att andra generationens bioetanol kommer att kunna reducera GHG utsläppen med 90% jämfört med petroleumbaserade bränslen, kanske ännu mer beroende på produktionsförhållanden och biprodukter. Det förväntas att biorraffinaderier med cellulosa fordrar lite eller inget fossilt bränsle och kommer troligtvis dessutom att återföra en del av energin genom processen.

Brasiliansk etanol producerad från sockerrör reducerar GHG utsläppen upp till 90% jämfört med tillverkning av bensin.

Dessutom kan restprodukterna (bagass och halm) i framtiden användas för att producera ännu mer bioetanol. Jämfört med gröda som majs eller sojabönor så fångar sockerröret in mer koldioxid på grund av att det är en semi-perenn gröda som endast behöver omplanteras vart sjätte år.

Etanolen som producerades i USA 2007 reducerade utsläppet av växthusgaser med approximativt 10 millioner ton

– detta är likvärdigt med att ta bort mer 1,5 millioner bilar från vägarna i USA.^d USA´s mål att producera 36 miljarder gallons (1 gallon = 3,79 liter) år 2022 kan innebära en reduktion av oljeimporterna med åtminstone 1,5 millioner fat per dag. 36 miljarder gallons innebär då en besparing på 200-250 millioner ton CO₂-utsläpp per år.

-
- ^a University of Nebraska. BESS, a model for Life-Cycle Energy & Emissions Analysis of Corn-Ethanol Biofuel Production Systems: www.bess.unl.edu
 - ^b University of Nebraska. BESS
 - ^c EU JRC (2006) Well to Wheel Report
 - ^d Argonne National Lab. <http://www.anl.gov/>

Appendix 4: Landanvändning

- Land som idag används för produktion av bioetanol upptar ungefär 1,3% av odlingsbar mark. I "IEA BLUE Map" energiscenario för 2050 där 26% av det totala bränslebehovet för transporter består av biobränsle (och 17% av 2:a generationens bioetanol) – kommer att fordra upp till 4% av nuvarande globala bete- och odlingsbart land – denna uppskattning är beroende av politiska mål, ökad avkastning och kommersialisering av andra generationens bioetanol.^a
- 70% av den odlingsbara marken i världen används till boskap.^b För att producera 1 kg kyckling, gris och nötkött, fordras det 2,5 kg, 6,5 kg och 7 kg respektive av födoämnen.^c Approximativt 30% av världens förråd av spannmål används idag för att utfordra boskap – mer än 1/3 av den beräknade ökningen på efterfrågan av föda under de närmaste tre årtionerna förväntas komma från dietförändringar när fler och fler människor har råd med kött.^d
- Totalt globalt jordbruksland: 1538 millioner ha
 - Biobränsle: 20 millioner ha (1,3%)
 - Gummi: 8,3 millioner ha (0,5%)
 - Bomull: 35 millioner ha (2,3%)
 - Stimulantia (som kaffe, te, kakao, tobak): 25 millioner ha (1,6%)
 - Öknar: ökar med 20 millioner ha/år (täcker 1/3 av jorden)
- Land som inte används: I Afrika: 379 millioner ha potentiellt brukbart land finns tillgängligt (endast 11% (43 millioner ha) används för matproduktion och 21 millioner ha land är i ett skick av accelererande förfall).^e Från tidigt 1990-tal har EU och USA betalat bönder för att sluta att odla grödor till matvaror på 22 Mha odlingsbar mark. Under samma period lades 23 Mha odlingsbar mark i träda i Ryssland, Kazakhstan och Ukraina under den politiska omstruktureringen i de forna Warsawapakt staterna. Ryssland har omkring 40 millioner hektar oanvänd jordbruksmark.^e
- Förfall av mark orsakas ofta av fattigdom och är också en orsak till varför fattigdomen består. Framtagande av tekniker som kan använda gräs- och biomassa från ved, som växer på mark i förfall kan förse bönder med en ekonomisk sporre, så att de kan få marken tillbaka till produktiva förhållanden och då också till födoproduktion – om det behövs. Stegring av varupriset på gröda som präriegräs och snabbväxande träd och buskar ger också en ekonomisk sporre för att återföra några av världens 2 miljarder hektar av mark, som förfallit, till brukbar jord och att motverka jorderosion. 75% av världens 2 miljarder hektar misskött jord finns i utvecklingsländerna. Enligt FAO har världen 2 miljarder hektar som har gjorts

obrukbar genom borttagning av skog, överbetning, bränslekonsumention från ved, dåligt jordbruk, industri och urbanisering.

Tabell 3. Utsträckning och orsaker till markförfall

Förfallen yta	Orsak
580 Mha	Skogsavverkning – stora skogsreservat har fördärvats genom timmeravverkning i stor skala samt avverkning för att bilda jordbruk och städer. Mer än 220 millioner ha tropisk skog förstördes mellan 1975-90, huvudsakligen för matproduktion.
680 Mha	Överbetning – omkring 20% av världens gräs- och betesmarker har skadats. De senaste förlusterna har varit svårast i Afrika och Asien.
137 Mha	Konsumtion av bränsle från ved - omkring 1,730 millioner m ³ bränsle från ved skördas årligen från skogar och plantager. Bränsle från ved är den största energikällan för många i utvecklingsländerna.
550 Mha	Vanskötsel av jordbruksmark - vattenerosion orsakar jordförluster som beräknas till 25 000 millioner ton årligen. Jord som blivit salt och frakt av timmer på vattendrag påverkar ca 40 millioner ha mark globalt.
19.5 Mha	Industri och urbanisering – städernas tillväxt, vägbyggen, gruvbyggen och industri är huvudorsakerna till förstörelsen av land i olika regioner. Värdefull jordbruksmark går ofta förlorad.
Total 1,967 Mha	<i>Källa: FAO 1996</i>

^a FAO (2008), Working paper for high level conference in Rome June 08 + IEA/OECD: Energy Technology Perspective, 2008.

^b EU JRC (2006) Well to Wheel Report.

^c Ephraim Leiptag: "Corn prices Near Record High, But What About Food Costs?". Amber Waves, Feb 2008.

^d UN-Energy, Sustainable Bioenergy: A Framework for Decision Makers (2007).

^e FAO:
<http://www.fao.org/newsroom/en/news/2008/1000868/index.html>

^f Enligt Alexei Ablayev, director of the National Biofuel Association. Moscow Times 25.04.2008.

Appendix 5: Ytterligare information

European investigations: EUCAR*, CONCAWE* och JRC har gjort en offentlig utvärdering av energikonsumtionen och utsläppen av växthusgaser "from Well to wheels" för ett antal möjliga energikällor i framtiden.

<http://ies.jrc.cec.eu.int/wtw.html>

Man kan också få mycket information från följande webbsidor:

<http://www.epobio.net/publications.htm>

Novozymes har läst den litteratur som finns om biologiskt material till bränsle och vår bedömning inom detta fältet finns på:

http://www.novozymes.com/en/mainstructure/productsand_solutions/fuel+ethanol/fuel+ethanol

Vi refererar också till <http://biomass.novozymes.com/> där utvecklingen inom processer för biomassa presenteras och diskuteras.

Appendix 6: Diskussionsämnen eller arbetsuppgifter

- Försök konstruera ett flödesschema för en biobränsleproduktion för 1:a eller 2:a generationens biobränsle med alla nödvändiga processflöden. Fundera också på hur många av dessa som kan återvinnas i processerna. Vilka flöden ger spillprodukter och hur kan dessa eventuellt utnyttjas i annan produktion?
- Alternativ till fossila bränslen: Diskutera de olika alternativen till fossila bränslen med särskild hänsyn till
 - Miljöpåverkan
 - Distributionssystem
 - Teknikutveckling
 - Säkerhet
 - Vem skall kontrollera framtidens energiproduktion?
 - Vem kan tillhandahålla en ny energikälla?
 - Hur kan man garantera ett konstant energiförråd?
 - Vad fordras för att tillhandahålla lösningar på kort, mellanlång eller lång sikt?
 - Vilken lösning bör Tredje Världens länder fokusera på?