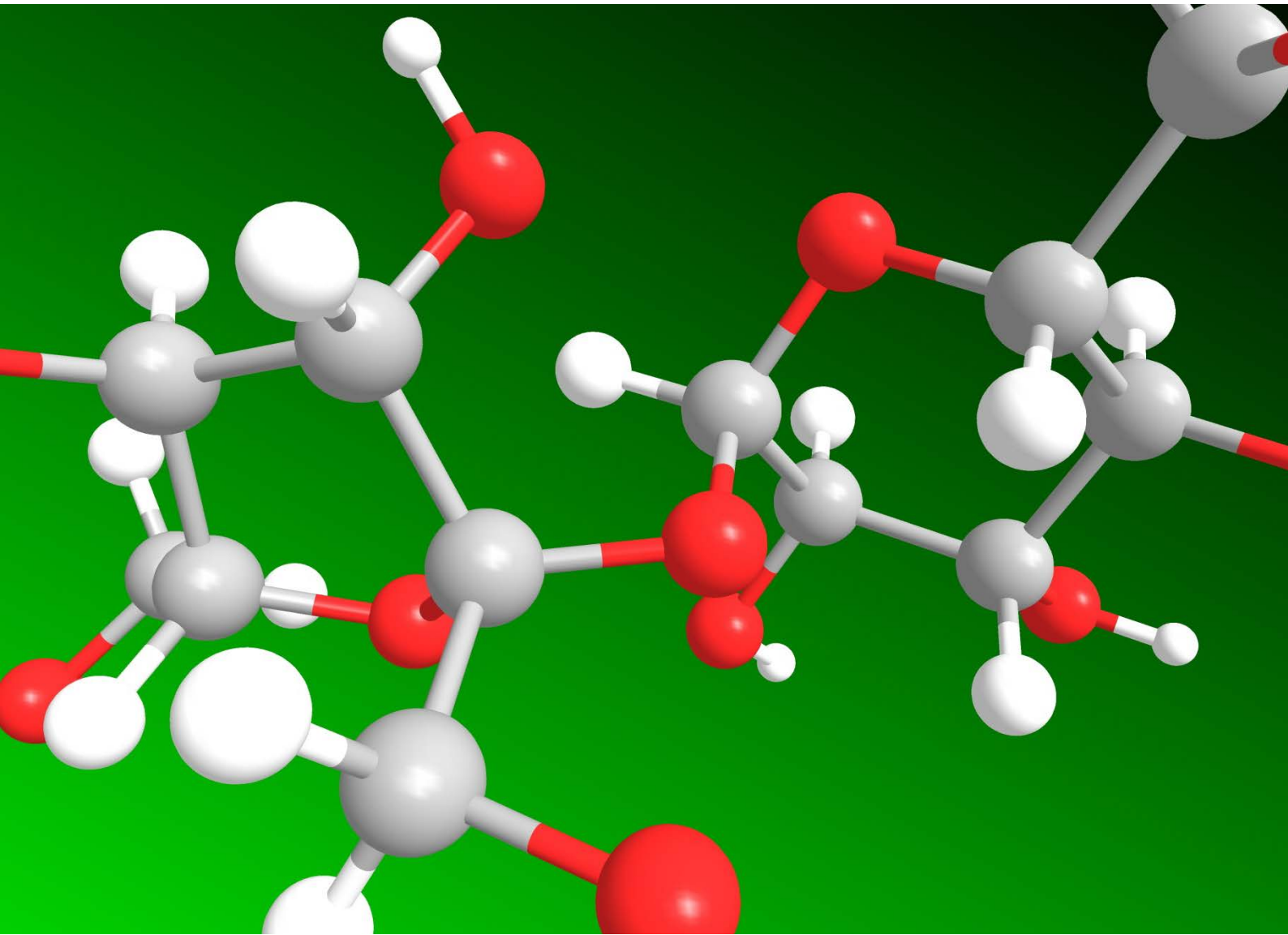
Groene bouwstenen
voor
biobased plastics

PAULIEN HARMSEN EN MARTIJN HACKMANN

WAGENINGEN UR
For quality of life



Groene bouwstenen voor biobased plastics

Biobased routes en marktontwikkeling

Paulien Harmsen en Martijn Hackmann

Uitgegeven in de reeks “Groene Grondstoffen”.

- Catalogus biobased bouwmaterialen; Het groene bouwen, Jan van Dam, Martien van den Oever (2012)
- Biocomposieten 2012; Natuurlijke vezels en bioharsen in technische toepassingen, Martien van den Oever, Karin Molenveld, Harriëtte Bos (editor) (2012)
- Biobased Plastics 2012, Christiaan Bolck, Jan Ravenstijn, Karin Molenveld, Paulien Harmsen (editor) (2011)
- Microalgen; het groene goud van de toekomst? Grootschalige duurzame kweek van microalgen voor de productie van bulkgrondstoffen, Hans Wolkers, Maria Barbosa, Dorinde Kleinegris, Rouke Bosma, Rene Wijffels, Paulien Harmsen (editor) (2011)
- Duurzaamheid van biobased producten; Energiegebruik en broeikasgas-emissie van producten met suikers als grondstof, Harriëtte Bos, Sjaak Conijn, Wim Corré, Koen Meesters, Martin Patel (2011)
- Bioraffinage; Naar een optimale verwaarding van biomassa, Bert Annevelink, Paulien Harmsen (2010)
- Agrificatie en de Biobased Economy; Een analyse van 25 jaar beleid en innovatie op het gebied van groene grondstoffen, Harriëtte Bos (2008)
- Doorbreken van de innovatieparadox; 9 voorbeelden uit de biobased economy, Christiaan Bolck, Paulien Harmsen (2007)
- Weekmakers; groene grondstoffen bieden nieuwe mogelijkheden, Karin Molenveld (2006)
- Bioplastics, Christiaan Bolck (2006)
- Technologische innovatie in de keten; groene grondstoffen in ontwikkeling, Harriëtte Bos, Marc van den Heuvel (2005)
- Groene grondstoffen in productie; Recente ontwikkelingen op de markt, Harriëtte Bos, Bert van Rees (2004)
- Markten voor groene opties: ervaringen in verpakkingen, verven en isolatiematerialen, Sietze Vellema (samenstelling) (2003)
- Nieuwe composteerbare verpakkingsmaterialen voor voedseltoepassingen, Christiaan Bolck, Michiel van Alst, Karin Molenveld, Gerald Schennink, Maarten van der Zee (2003)
- Technologie voor gezondheid en milieu; Agenda voor duurzame en gezonde industriële toepassingen van organische nevenstromen en agro-grondstoffen in 2010, Sietze Vellema, Barbara de Klerk-Engels (2003)

Voorwoord

De Biobased Economy is een economie waarin gewassen en reststromen uit de landbouw en voedingsmiddelenindustrie, de zogenaamde groene grondstoffen of biomassa, worden ingezet voor niet-voedsel toepassingen zoals materialen, chemicaliën, transportbrandstoffen en energie.

In de chemische industrie wordt momenteel steeds meer biomassa ingezet als grondstof ter vervanging van de schaarser wordende aardolie. Voorgaande edities in de reeks Groene Grondstoffen hebben verschillende onderwerpen binnen de Biobased Economy behandeld waaronder biobased plastics. De belangstelling en interesse voor dit onderwerp is erg groot en er blijkt behoefte aan meer informatie over de 'groene' bouwstenen waaruit biobased plastics kunnen worden gemaakt.

Chemisch gezien kunnen vrijwel alle bouwstenen voor plastics uit hernieuwbare grondstoffen worden gemaakt, maar niet elke route is commercieel haalbaar. Processen zijn vaak (nog) niet efficiënt genoeg, producten hebben een te lage zuiverheid of de grondstoffen zijn te duur. Deze uitgave geeft meer inzicht in de routes waar momenteel aan gewerkt wordt en door welk bedrijf, en in welk ontwikkelingsstadium de processen momenteel zijn (van R&D tot commerciële productie).

Dit boekje is geschreven in opdracht van het Ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie. Het geeft inzicht in de huidige stand van zaken bij gevestigde industriële bedrijven en start-up bedrijven. De vele ontwikkelingen en leads die daarnaast door kennisinstellingen worden gegenereerd zijn grotendeels buiten beschouwing gelaten. Dit verhaal zal voor menigeen een eyeopener zijn gezien de snelle ontwikkelingen op het gebied van de biobased bouwstenen. Deze ontwikkelingen zullen misschien ook ondernemers stimuleren in hun zoektocht naar mogelijkheden voor het produceren van groene chemicaliën uit biomassa.

Inhoudsopgave

1 Inleiding 7
1.1 Aanleiding voor deze studie 7
1.2 Leeswijzer 9

2 Vinylpolymeren 11
2.1 Introductie 11
2.2 Polyetheen (PE) 11
2.3 Polypropeen (PP) 15
2.4 Polyvinylchloride (PVC) 18
2.5 Polystyreen (PS) 19
2.6 Polyvinylacetaat (PVA) 21
2.7 Polymethylmethacrylaat (PMMA) 23
2.8 Polyacrylzuur (PAA) 24

3 Polyesters 27
3.1 Introductie 27
3.2 Polyethyleentereftalaat (PET) 27
3.3 Polytrimethyleentereftalaat (PTT) en polybutyleentereftalaat (PBT) 32
3.4 Polybutyleensuccinaat (PBS) 33
3.5 Polyethyleenfuraandicarboxylaat (PEF) en polybutyleenfuraandicarboxylaat (PBF) 39
3.6 Polymelkzuur (PLA) 42

4 Polyamides 45
4.1 Introductie 45
4.2 Algemene informatie 45
4.3 Groene bouwstenen en producenten 47
4.4 Ontwikkelingen 48

5 Polyurethanen 49
5.1 Introductie 49
5.2 Biobased routes 49
5.3 Groene bouwstenen en producenten 51
5.4 Ontwikkelingen 52

6 Synthetische rubbers 53
6.1 Introductie 53
6.2 Polyisopreen 53
6.3 Polyisobuteen 55
6.4 Polybutadiëen 57
6.5 Ontwikkelingen 58

7 Ontwikkelingen & vooruitzichten 59
8 Referenties 63
Index 69
Structuur chemische bouwstenen 73
Lijst van afkortingen polymeren 79
Colofon 80

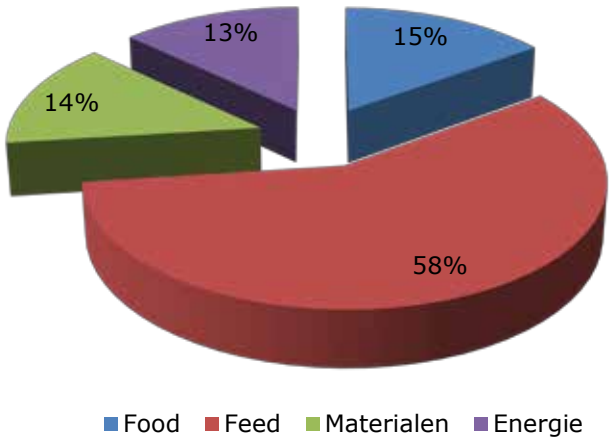
1 Inleiding

1.1 Aanleiding voor deze studie

De ontwikkeling van op biomassa gebaseerde ('biobased') chemicaliën en materialen heeft in het afgelopen decennium een vogelvlucht genomen. Technologie is ontwikkeld en opgeschaald van labschaal naar demoschaal en voor bepaalde componenten is de technologie zelfs al voldoende ontwikkeld om commercieel te gaan produceren. De huidige productie is vaak nog maar een fractie van de petrochemische markt, maar de groei is indrukwekkend en de verwachting is dat de komende jaren de productie fors zal gaan toenemen. Daarnaast zijn er ook voorbeelden bekend van chemische bouwstenen en materialen die al jarenlang (gedeeltelijk) uit biobased grondstoffen worden geproduceerd.

De Nederlandse chemische sector heeft de ambitie om in 2050 Nederland bekend te laten staan als het land van de groene chemie. Voor de productie van kunststoffen zullen dan hoofdzakelijk op biomassa gebaseerde grondstoffen worden ingezet. De chemie gaat schone en duurzame productieprocessen ontwikkelen die biomassa omzetten in een scala aan bestaande en nieuwe producten. In dit boekje wordt een overzicht gegeven van de stand van zaken rondom groene chemie. Daarbij wordt niet alleen naar Nederland gekeken maar worden wereldwijde ontwikkelingen beschreven.

Deze uitgave van de reeks Groene Grondstoffen heeft als focus groene bouwstenen voor biobased plastics. Uit het figuur op de volgende pagina blijkt dat momenteel het grootste deel van de biomassa wordt gebruikt voor voedsel en veevoer (73%). Het restant (27%) wordt benut voor energie en materialen en hout is hiervoor de voornaamste grondstof. Nog maar een heel klein deel van de biomassa wordt momenteel toegepast als grondstof voor chemicaliën, ca. 5% van alle chemicaliën is biobased [1].
In de chemische industrie is het marktvolume dat de plastics innemen veruit het grootst. Grondstoffen voor de chemische industrie zijn nog voornamelijk van petrochemische oorsprong, maar op het gebied van plastics zijn al veel ontwikkelingen gaande om de overstap te maken van petrochemische grondstoffen naar hernieuwbare grondstoffen.



Toepassing van biomassa wereldwijd
(bron Nova Instituut, data uit 2008 met totaal biomassavolume van 13 miljard ton)

In deze uitgave zijn voor chemicaliënproductie zowel bekende biobased routes, die nu door de industrie worden toegepast, als minder bekende, vaak onderbelichte routes beschreven. Er is voornamelijk gekeken naar chemische of biotechnologische routes waarbij de functionaliteit van de biobased bouwstenen in suiker, lignine, olie of eiwit zoveel mogelijk behouden is gebleven. Thermochemische processen waarbij alle verbindingen in de biomassa worden afgebroken tot niet-functionele verbindingen (CO, CO_2, H_2) zoals verbranding, vergassing, pyrolyse of torrefactie zijn, op een paar voorbeelden na, buiten beschouwing gelaten.

Chemische bouwstenen die chemisch identiek zijn aan de petrochemische tegenhangers (zogenaamde 'drop-ins') kunnen direct worden ingepast in de huidige industriële infrastructuur en op die manier een materiaal geheel of gedeeltelijk biobased maken. Daarnaast zijn er voorbeelden van nieuwe chemicaliën en materialen uit hernieuwbare grondstoffen met unieke eigenschappen die veelal niet of moeilijk uit petrochemische grondstoffen geproduceerd kunnen worden, zoals melkzuur. Rondom deze bouwstenen ontstaan nieuwe producten en markten.
Vanwege de nadruk op chemische bouwstenen worden biobased plastics uit natuurlijke polymeren zoals cellulose en zetmeel hier niet beschreven. Ook zogenaamde PHA's (biobased polymeren uit micro-organismen) vallen in de categorie plastics op basis van natuurlijke polymeren en worden in deze publicatie niet behandeld. In een eerdere uitgave van de reeks Groene Grondstoffen, Biobased Plastics 2012, zijn deze materialen uitvoerig besproken.

1.2 Leeswijzer

In de komende hoofdstukken worden de chemische bouwstenen per polymeergroep behandeld: vinylpolymeren, polyesters, polyamides, polyurethanen en synthetische rubbers. Polymeren zijn opgebouwd uit monomeren met een bepaalde functionaliteit; zo bestaan polyesters uit alcoholen en zuren, en polyamides uit zuren en amines. Voor elke polymeergroep wordt uitgelegd wat de belangrijkste monomeren zijn, hoe deze momenteel geproduceerd worden en door wie, en wat de mogelijke biobased routes zijn.

Deze biobased routes zijn per polymeer weergegeven in schema's die bestaan uit verschillende blokjes die elk een proces of een product weergeven, in analogie met de methode van het 'International Energy Agency (IEA) Bioenergy Task 42 on Biorefineries' voor de indeling van bioraffinage:

De vinylpolymeren en de polyesters zijn dermate grote groepen dat meerder schema's zijn opgesteld om het overzichtelijk te houden. Per hoofdstuk worden chemische bouwstenen behandeld die een toepassing hebben in de polymeergroep; indien een bouwsteen al is besproken in een voorgaande polymeergroep wordt daar naar verwezen. Bouwstenen worden behandeld in de polymeergroep waar ze het meest relevant zijn. Daarnaast is in de bijlagen een index, een tabel met de structuur van de chemische bouwstenen en een lijst van polymeerafkortingen opgenomen.

Alle informatie in deze uitgave is publieke informatie. Als bronnen zijn rapporten en publicaties gebruikt, maar ook internetfora en blogs zijn geraadpleegd. Deze fora en blogs zijn vervolgens gecheckt door websites van desbetreffende bedrijven te bekijken. Er is dan ook zoveel mogelijk gebruik gemaakt van informatie op sites van deze bedrijven zoals presentaties en persberichten.
Verder is de status van de biobased routes opgenomen in de schema's (*i.e.* R&D, pilot, demonstratie, commercieel) indien daar informatie over beschikbaar is. Ook zijn huidige biobased productievolumes opgenomen (in metrische ton, groen weergegeven) en schattingen voor 2016 op basis van plannen van de industrie. Deze getallen zijn afkomstig uit rapporten en uit persberichten van bedrijven. Het is moeilijk om betrouwbare getallen te verkrijgen over productievolumes, maar op deze wijze wordt een redelijke indicatie gegeven en de groei in kaart gebracht.

2 Vinylpolymeren

2.1 Introductie

Vinylpolymeren (ook wel polyolefinen genoemd) vormen de grootste groep in productievolume. Ze worden geproduceerd door een alkeen monomeer (C=C) te polymeriseren tot een keten. Een van de belangrijkste monomeren voor deze groep is etheen (C2), met polyetheen als meest bekende voorbeeld van een vinylpolymeer. Naast polyetheen worden achtereenvolgens polypropeen, polyvinylchloride, polystyreen, polyvinylacetaat en de polyacrylaten in dit hoofdstuk verder toegelicht.

2.2 Polyetheen (PE)

2.2.1 Algemene informatie

Polyetheen (PE) is de meest gebruikte kunststof ter wereld met een productievolume van 88.000 kton [2] en een marktaandeel van bijna 30%. Het is vooral bekend van de plastic zakjes en als verpakkingsmateriaal, maar wordt ook toegepast in bijvoorbeeld flexibele (water)leidingen. Er bestaan vele verschillende PE-typen die elk hun unieke eigenschappen hebben en daarmee geschikt zijn voor een bepaalde toepassing. De belangrijkste zijn high density PE (HDPE), low density PE (LDPE) en linear low density PE (LLDPE). De laatste wordt verkregen door etheen (C2) te copolymeriseren met langere monomeren als buteen (C4), hexeen (C6) of octeen (C8).

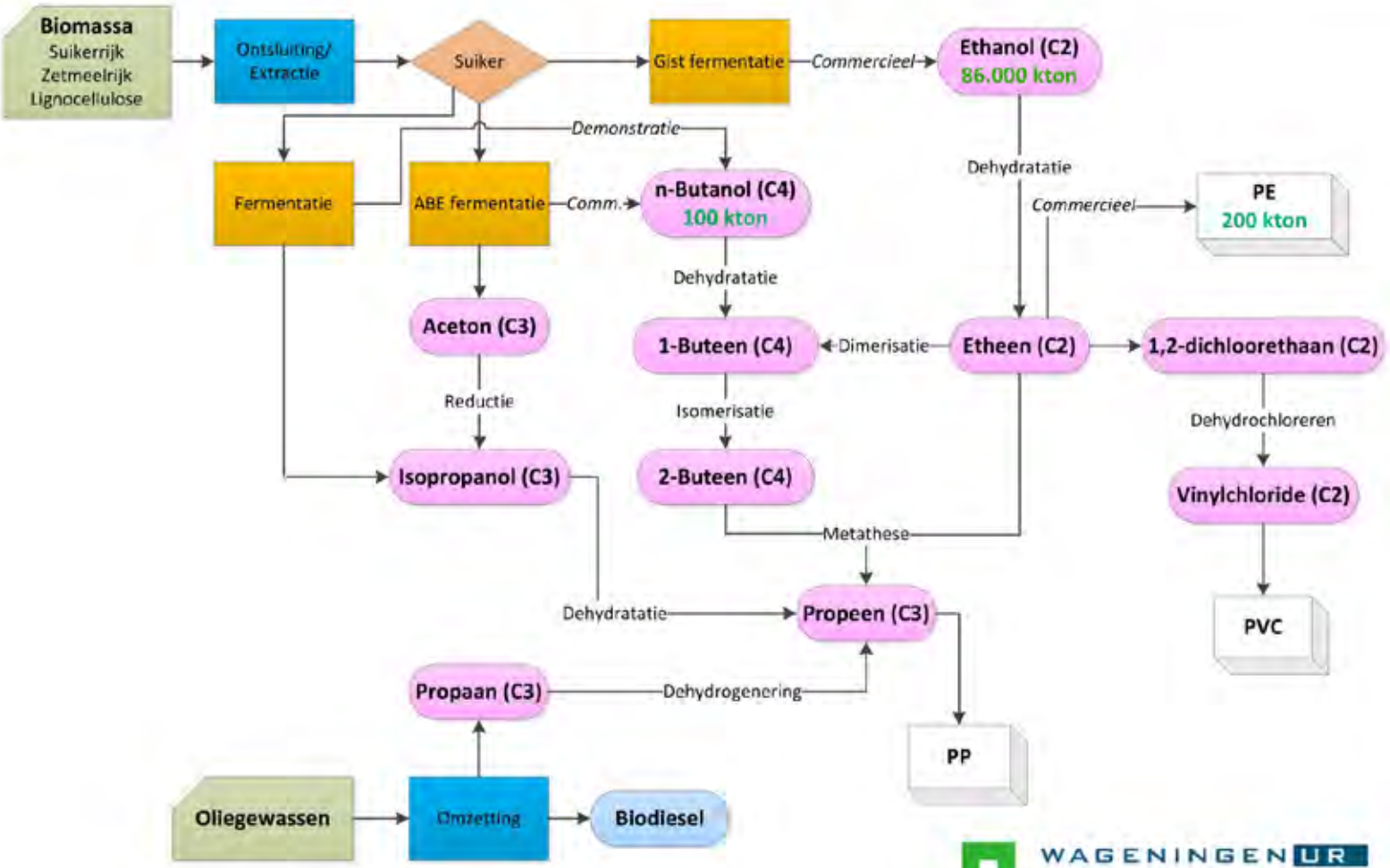
PE uit hernieuwbare grondstoffen (bioPE) gedraagt zich als kunststof hetzelfde als PE gemaakt van aardolie. Dit betekent dat bioPE niet composteerbaar is of biologisch afbreekbaar. Het is wel goed te recyclen en kan dus meegenomen worden in het huidige gescheiden afvalinzamelingsproces en met conventionele technologieën verwerkt worden tot nieuwe bioPE-producten. Daar is geen extra investering voor nodig [3].

BioPE wordt momenteel verkocht tegen een meerprijs van 30-50%. Bedrijven lijken bereid deze meerprijs te betalen omdat het materiaal biobased is en duurzamer is. Grote verpakkingsproducenten en A-merken van voedsel, dranken en cosmetica hebben bioPE inmiddels geïntroduceerd in hun verpakkingsproducten (o.a. Tetrapak, Danone met Actimel, Proctor and Gamble met Pantène etc).

2.2.2 Biobased route naar PE

Het monomeer etheen wordt uit aardolie gewonnen door het kraken van lichte aardoliefracties (nafta). Etheen kan echter ook uit biomassa worden geproduceerd via ethanol zoals weergegeven in het schema op pagina 12. Ethanol wordt geproduceerd door fermentatie van suikers en vervolgens via dehydratatie verder omgezet tot etheen. Dit etheen wordt via conventionele processen gepolymeriseerd tot bioPE.

Vinylpolymeren: PE, PP en PVC



Het bioPE heeft dezelfde procestechnologische eigenschappen als PE gemaakt uit aardolie en daarmee zijn er geen nieuwe investeringen nodig in productie- en verwerkingsapparatuur. De uiteindelijke technische eigenschappen van het materiaal zijn identiek aan conventioneel PE. Dit is een groot voordeel voor de proces- en verwerkende-industrie aangezien bestaande infrastructuur gebruikt kan worden.

2.2.3 Groene bouwstenen en producenten

Bouwstenen in de route naar PE (ethanol en etheen) worden hieronder verder toegelicht:

Ethanol (C2)

Ethanol is een bouwsteen die momenteel hoofdzakelijk geproduceerd wordt door gistfermentatie van suikerrijke en zetmeelrijke biomassa zoals rietsuiker (Brazilië) of maïs (Noord-Amerika), zogenaamde 1^{e}-generatie biomassa. Wereldwijd wordt per jaar 86.000 kton bioethanol geproduceerd, met name voor toepassing als biobrandstof [4].
Industriële productie van ethanol uit 2^{e}-generatie biomassa zoals lignocellulose is sterk in ontwikkeling. Een overzicht van industriële activiteiten op het gebied van 2^{e}-generatie bioethanol wordt gegeven door de IEA Bioenergy Task 39 [5]. Hieruit blijkt dat er wereldwijd veel fabrieken in de pilotfase of demonstratiefase zijn. De eerste commerciële fabriek voor de productie van bioethanol uit 2^{e}-generatie biomassa is mogelijk operationeel in 2013. Deze fabriek is een samenwerkingsverband tussen DSM en POET:

DSM en POET

DSM en POET hebben aangekondigd dat zij in een joint venture de productie van bioethanol uit lignocellulose op commerciële schaal zullen gaan demonstreren. Volgens de planning zal in de tweede helft van 2013 worden begonnen met de productie van bioethanol uit lignocellulose. Als grondstof zullen oogstresten van maïsplanten gaan dienen. Daartoe wordt een fabriek gebouwd naast een bestaande fabriek van POET in Emmetsburg (VS) waar ethanol wordt gemaakt uit maïs. Initieel zal de productiecapaciteit 75 miljoen liter (60 kton) per jaar bedragen, naar verwachting uit te breiden naar circa 95 miljoen liter (75 kton) per jaar [6].

Etheen (C2)

Etheen is een van de meest belangrijke chemische bouwstenen met een productievolume van meer dan 100.000 kton. Het vormt de grondstof voor bulkpolymeren als PE en PVC (en in de toekomst mogelijk ook voor PP) en is relatief eenvoudig door dehydratatie uit (bio)ethanol te produceren, waarmee een biobased route voorhanden is.

2.2.4 Ontwikkelingen

De ontwikkelingen op het gebied van biobased PE gaan snel, onder meer door activiteiten van Braskem, DOW en Mitsui:

Braskem

In 2010 heeft Braskem in Brazilië [3] een productie-eenheid in bedrijf genomen die 200 kton/jaar bioPE produceert met bioethanol uit suikerriet als grondstof. Braskem is daarmee de eerste en grootste producent wereldwijd van etheen uit bioethanol. Het geproduceerde etheen wordt direct verwerkt tot PE.
Braskem heeft de bouw van een tweede bioPE-productiefaciliteit van 400 kton/jaar op de planning staan die eind 2014-2015 operationeel zal moeten zijn [7].

DOW Chemical en Mitsui Chemicals

Een joint-venture tussen DOW Chemical en Mitsui Chemicals investeert in de opzet van een productiefaciliteit om bioHDPE en bioLLDPE te maken met biobased etheen als grondstof [7, 8]. Alhoewel de joint-venture nog geen exacte data bekend heeft gemaakt, zal de faciliteit vermoedelijk in 2015 operationeel zijn met een productiecapaciteit van 350 kton/jaar.

Met het huidige productievolume van 200 kton en geplande activiteiten van Braskem, DOW en Mitsui en mogelijk andere bedrijven zal de productie van bioPE groeien naar 750 kton. Als dit gerealiseerd wordt is bioPE wat volume betreft verreweg het grootste biobased plastic.

Toekomstige producenten van ethanol uit lignocellulose zullen mogelijk eerder kiezen om ethanol te converteren naar etheen in plaats van ethanol in te zetten in de (verzadigde) brandstoffenmarkt. Van de wereldwijde productie van ethanol wordt momenteel 18% (16.000 kton) gebruikt voor niet-brandstoftoepassingen [4].

2.3 Polypropeen (PP)

2.3.1 Algemene informatie

Polypropeen (PP) is na PE de meest gebruikte kunststof ter wereld met een productievolume van 47.000 kton [2]. Het scala aan toepassingen is de afgelopen 20 jaar flink toegenomen. Het wordt gebruikt in textiel, auto's (dashboards en bumpers), verpakkingen, pijpsystemen en medische toepassingen.
Al deze toepassingen eisen verschillende materiaaleigenschappen. PP is een veelzijdige kunststof waarvan de materiaaleigenschappen over een redelijk grote bandbreedte op maat kunnen worden ingesteld voor wat betreft elasticiteit, taaiheid, hardheid, stijfheid en transparantie. Dit instellen is mogelijk door de structuur van de polymere keten op moleculaire schaal vooraf te bepalen en daarvoor specifieke keuzes te maken in procescondities.

2.3.2 Biobased routes naar PP

Propeen, het monomeer voor PP, wordt momenteel gewonnen uit aardolie en vormt een belangrijke bouwsteen voor de chemische industrie. Propeen kan via meerdere routes uit biomassa worden geproduceerd (zie ook het schema op pagina 12):

1. Door middel van ABE-fermentatie (fermentatie met bacteriën) van suikers wordt aceton geproduceerd (naast *n*-butanol en ethanol). Uit aceton kan vervolgens via isopropanol propeen worden gemaakt
2. Door fermentatie van suikers tot isopropanol, gevolgd door dehydratatie tot propeen
3. Door metathese van etheen en 2-buteen, met etheen via dehydratatie van ethanol en 2-buteen via dehydratatie van *n*-butanol tot 1-buteen, gevolgd door isomerisatie naar 2-buteen
4. Door metathese van etheen en 2-buteen, met etheen via dehydratatie van ethanol en 2-buteen door dimerisatie van etheen tot 1 buteen, gevolgd door isomerisatie naar 2-buteen. Via deze route wordt propeen volledig verkregen uit ethanol
5. Een laatste route is via propaan, een bijproduct van hernieuwbare diesel uit natuurlijke oliën en vetten. Door propaan te dehydrogeneren kan propeen verkregen worden

Het is momenteel nog niet duidelijk via welke route propeen geproduceerd zal gaan worden. De route via ethanol en *n*-butanol of volledig via ethanol door dimerisatie is het meest waarschijnlijk gezien de mogelijkheden voor de biobased productie van beide bouwstenen. Een recente ontwikkeling is de productie van propeen uit

hernieuwbare grondstoffen via een biotechnologische route door het Franse Global Bioenergies [9]. De exacte route is momenteel niet bekend.

Vervolgens kan propeen worden gepolymeriseerd tot PP. Net als bij bioPE heeft bioPP dezelfde procestechnologische eigenschappen als PP gemaakt uit aardolie en daarmee zijn er geen nieuwe investeringen nodig in productie- en verwerkingsapparatuur. De uiteindelijke technische eigenschappen van het materiaal zijn ook hetzelfde als van conventioneel PP.

2.3.3 Groene bouwstenen en producenten

Bouwstenen in de route naar PP waaronder ethanol en etheen zijn al beschreven in de vorige paragraaf. Hieronder volgen isopropanol en *n*-butanol:

Isopropanol (C3)

Isopropanol wordt momenteel voornamelijk gebruikt als oplosmiddel voor reiniging en ontsmetting maar het kan ook de grondstof vormen voor propeen. Mitsui Chemicals werkt aan de fermentatie van suikers tot isopropanol (route 2) en heeft dit beschreven in een aantal patenten [10, 11]. Een vergelijkbaar proces wordt momenteel bij Wageningen UR Food and Biobased Research ontwikkeld in samenwerking met het Franse IFP.

n-Butanol (C4)

n-Butanol is een chemische bouwsteen met een huidig productievolume van 2.300 kton [2]. Het is net als isobutanol één van de isomeren van butanol.[1] Het wordt als oplosmiddel toegepast in verven en coatings. Echter, de meeste industriële initiatieven op het gebied van *n*-butanol zijn gericht op de biobrandstoffenmarkt gezien de voordelen ten opzichte van ethanol door lagere (CO_2) emissies en een hogere energetische waarde. Daarentegen kan *n*-butanol ook als chemische bouwsteen dienen voor de productie van bijvoorbeeld 1-buteen. De volgende bedrijven werken aan de productie van *n*-butanol:

Cathay Industrial Biotech

Voor zover bekend wordt momenteel alleen door het Chinese Cathay Industrial Biotech [12] biobased *n*-butanol op commerciële schaal geproduceerd (fermentatie van maïs) met een capaciteit van 90 kton [13].

---

[1] *Beide isomeren van butanol worden biobutanol genoemd waardoor er vaak verwarring ontstaat om welk isomeer het nu gaat. Toch zijn er wel degelijk grote verschillen in eigenschappen, toepassingen en productiemethodes.*

Cobalt Technologies, Rhodia en Andritz

Cobalt Technologies en Rhodia hebben onlangs aangekondigd een strategische alliantie te vormen voor de productie van *n*-butanol in Latijns Amerika [14, 15]. Als grondstof dient suikerrietbagasse, een lignocellulose nevenstroom van rietsuikerproductie. Cobalt Technologies heeft samen met Andritz een voorbehandelingstechniek onder licht zure omstandigheden ontwikkeld om de suiker uit bagasse te extraheren. Deze suikeroplossing kan vervolgens, zonder deze eerst enzymatisch verder te hydrolyseren, direct gefermenteerd worden tot *n*-butanol. Deze technologie zal verder ontwikkeld gaan worden tot commerciële schaal.

Butamax Advanced Biofuels

Butamax Advanced Biofuels, een joint venture van BP en DuPont, heeft aangekondigd op commerciële schaal *n*-butanol te gaan produceren uit hernieuwbare grondstoffen voor de transportbrandstoffenmarkt, waarbij wordt voortgebouwd op de bioethanoltechnologie. Het is de verwachting dat de commerciële plant in 2014 operationeel zal zijn [16].

Green Biologics

Het Britse biotechbedrijf Green Biologics heeft in 2010 aangekondigd 6 M€ te investeren in de ontwikkeling en commercialisatie van biobased butanol voor chemische toepassingen en als transportbrandstof [17]. Ze hebben momenteel een 500-L pilotfaciliteit in Engeland en een 1100-L pilotfaciliteit in de VS.

Solvert

Een ander Brits bedrijf, Solvert, richt zich op ABE-fermentatie voor de productie van *n*-butanol, naast aceton en ethanol. Op welke schaalgrootte ze opereren is niet bekend [18].

2.3.4 Ontwikkelingen

Biobased PP wordt momenteel nog niet geproduceerd, maar dit zal mogelijk niet lang meer op zich laten wachten. Braskem investeert ongeveer 76 M€ in de bouw van een bioPP productie-eenheid [3]. Voor dit proces vormt bioethanol uit suikerriet de belangrijkste grondstof. De productiecapaciteit van deze eenheid zal 30 kton/jaar worden en de planning is om deze eenheid in de 2^{e} helft van 2013 in bedrijf te nemen.

2.4 Polyvinylchloride (PVC)

2.4.1 Algemene informatie

Polyvinylchloride (PVC) is een kunststof waarvan de eigenschappen instelbaar zijn met behulp van additieven zoals weekmakers. PVC zonder (of met heel weinig) weekmaker is een hard materiaal. Regenpijpen, rioolbuizen en kunststofkozijnen worden gemaakt van PVC. Dat PVC bijzonder duurzaam is bewijst het in de praktijk: PVC kozijnen gaan langer dan 40 jaar mee en rioolbuizen wel 100 jaar.
Weekgemaakt PVC kan wel 60% weekmaker bevatten en wordt daardoor zo flexibel dat het gebruikt kan worden voor bijvoorbeeld regenkleding. Bekende producten die gemaakt worden van weekgemaakt PVC zijn vinylvloerbedekking, elektriciteitskabels en douchegordijnen. De grootste toepassingsmarkt voor PVC is tegenwoordig de bouwsector. Hoewel PVC een slecht imago heeft, scoort het goed in milieu-impactstudies vanwege het lage energieverbruik tijdens de productie en verwerking, en door de lange levensduur.
Verduurzaming van PVC op basis van hernieuwbare grondstoffen betreft zowel het polymeer PVC als de weekmakers. De ontwikkeling van het polymeer PVC wordt hieronder verder toegelicht; ontwikkelingen op het gebied van de weekmakers is in deze uitgave buiten beschouwing gelaten.

2.4.2 Biobased route naar PVC

Biobased PVC heeft net als PE en PP etheen als grondstof. Etheen kan door dehydratatie van bioethanol worden verkregen. Dit etheen wordt vervolgens met chloor omgezet in 1,2-dichloorethaan, wat na dehydrochloreren vinylchloride oplevert. Vinylchloride kan vervolgens worden gepolymeriseerd tot PVC (zie het schema op pagina 12).

2.4.3 Ontwikkelingen

Ontwikkelingen op het gebied van biobased PVC zijn nog beperkt. Sinds 2010 wordt etheen geproduceerd door Braskem uit suikerriet; Solvay Indupa heeft plannen om biobased PVC te maken in Brazilië, gebruik makend van bioetheen [19]. Bronnen melden dat Solvay Indupa een productiefaciliteit heeft gepland met een productievolume van 120 kton/jaar en dat de start-up, die oorspronkelijk gepland stond voor 2011, is uitgesteld [20]. Vooralsnog wordt het polymeer PVC niet geproduceerd op basis van hernieuwbare grondstoffen.

2.5 Polystyreen (PS)

2.5.1 Algemene informatie

Polystyreen (PS) is een kunststof die tot op heden alleen wordt gemaakt uit fossiele grondstoffen (benzeen en etheen). Het is met name bekend van wegwerpverpakkingen zoals koffiebekers en frietbakjes. Polystyreen kan ook worden geschuimd met behulp van CO_2. Dit geëxpandeerde polystyreen (afgekort EPS) is algemeen bekend als tempex of piepschuim en wordt toegepast als verpakkingsmateriaal of isolatiemateriaal.

2.5.2 Biobased routes naar PS

Het monomeer voor PS is styreen (vinylbenzeen), een aromatische verbinding (ringstructuur). Styreen wordt momenteel gewonnen uit aardolie. Het wordt voornamelijk toegepast als monomeer voor de productie van polymeren zoals PS en als reactief oplosmiddel voor polyesterharsen.

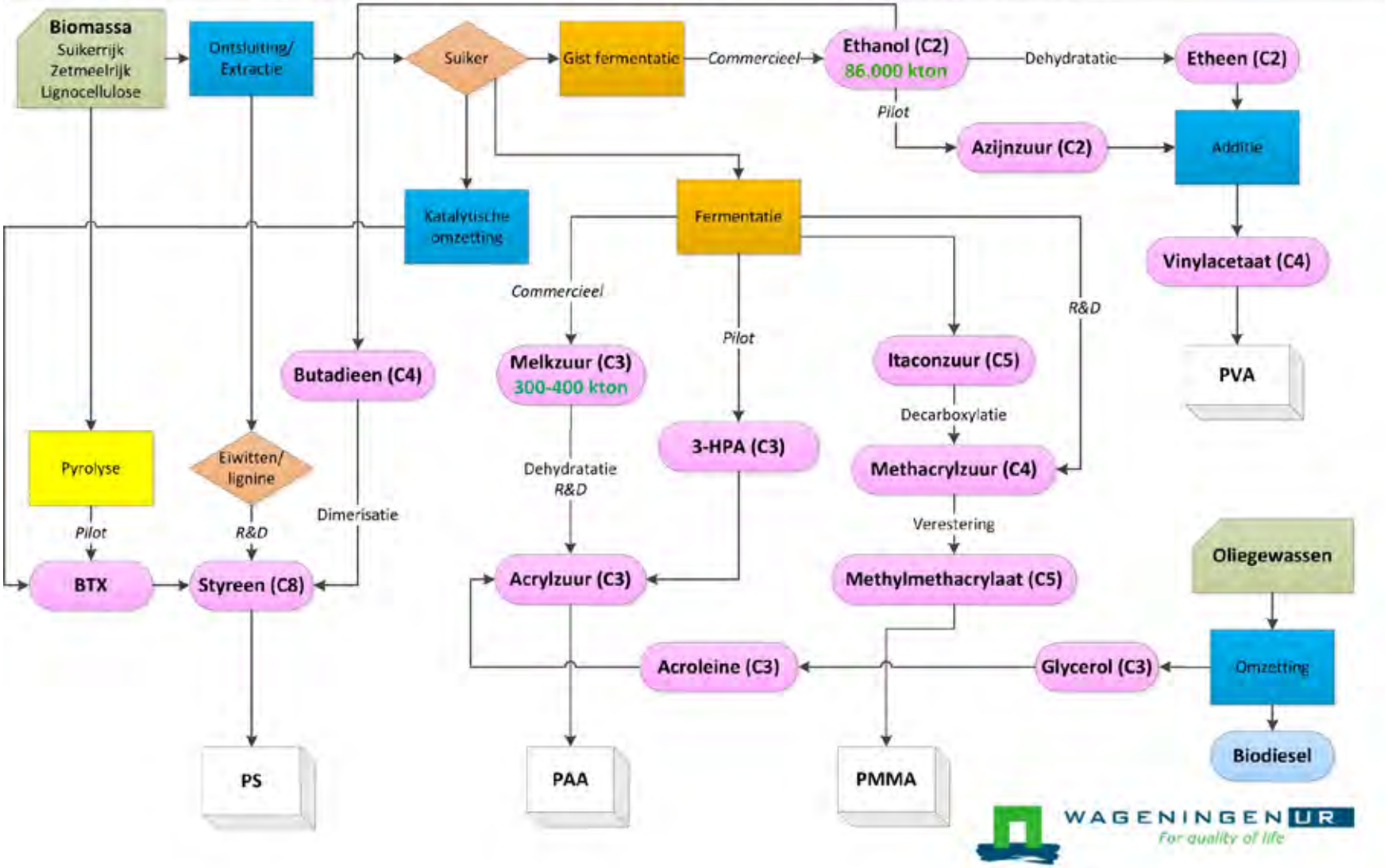
Er zijn verschillende mogelijkheden voor de productie van styreen uit biomassa [21], en deze routes zijn weergegeven in het schema op pagina 20:

1. Gistfermentatie van suikers tot ethanol, omzetting naar butadieen gevolgd door dimerisatie naar styreen
2. Door pyrolyse (verwarmen bij hoge temperatuur zonder aanwezigheid van zuurstof) van biomassa tot een mengsel van benzeen, tolueen en xyleen (BTX). Benzeen kan vervolgens worden omgezet tot styreendoor reactie met etheen
3. Chemische conversie (katalytisch) van suikers tot BTX en verdere omzetting van benzeen, door reactie met etheen, naar styreen
4. Door isolatie van aromatische verbindingen uit eiwitten of lignine

Voor route 4 kan het een voordeel zijn als de biomassa al beschikt over aromatische structuren omdat deze als functionaliteit kunnen worden ingezet. Hernieuwbare grondstoffen die aromaten bevatten zijn eiwitten (aminozuren) en lignine.

In het programma Biobased Performance Materials wordt door onderzoekers van de bedrijven BASF, GreenICT, Synbra, en DSM samen met Wageningen Universiteit en onderzoeksinstituut Wageningen UR Food & Biobased Research gewerkt aan de ontwikkeling van een proces om styreen te maken uit eiwitten [22]. Dit proces bevindt zich in de R&D fase.

Vinyl polymeren: PS, PVA, PMMA en PAA



Een andere (mogelijk) hernieuwbare bron voor styreen is lignine. Lignine, een natuurlijk polymeer van aromatische verbindingen, komt voor in de celwand van planten en fungeert als een soort lijm en geeft stevigheid en bescherming. Ondanks dat de chemische samenstelling van de ligninestructuur steeds beter begrepen wordt [23] zijn er nog veel R&D inspanningen nodig om styreen op rendabele wijze te kunnen maken uit lignine.
Door ontwikkelingen op het gebied van 2^{e}-generatie brandstoffen, zoals bioethanol uit lignocellulose, komen grote stromen lignine op de markt. Momenteel wordt deze lignine nog ingezet als brandstof; dit kan echter veranderen zodra lignine kan worden ingezet als grondstof voor (hoogwaardige) aromatische verbindingen.

2.5.3 Ontwikkelingen

Door het grote marktvolume kan PS zeer goedkoop geproduceerd worden en zal de biobased variant hiermee moeten concurreren. Hoewel aromatische structuren in hernieuwbare grondstoffen aanwezig zijn, is het nog niet mogelijk om biobased styreen te produceren met een voldoende hoge zuiverheid uit eiwit- of lignine rijke grondstoffen.

Daarentegen is het Nederlandse Synbra Technology BV er wel in geslaagd biobased piepschuim te maken; niet door het vervangen van petrochemisch styreen door een groene variant, maar door het schuim te maken van polymelkzuur (PLA), een plastic gemaakt uit hernieuwbare grondstoffen (zie ook pagina 42) [24, 25]. Het groene piepschuim BioFoam is composteerbaar en kan na gebruik in de groencontainer. Bijzonder is dat Synbra zelf PLA gaat produceren en daarmee de eerste PLA-producent van Nederland wordt. Daardoor is het bedrijf niet meer afhankelijk van de voorraden op de markt en kan de optimale PLA-kwaliteit geproduceerd worden die nodig is voor het BioFoam.

2.6 Polyvinylacetaat (PVA)

2.6.1 Algemene informatie

Polyvinylacetaat is een polymeer dat hoofdzakelijk wordt toegepast in lijm- en latex (verf) producten. Het wordt gemaakt door vinylacetaat te polymeriseren in water waardoor een polyvinylacetaatemulsie ontstaat die melkachtig wit van kleur is. De lijmen worden onder andere toegepast als hout- en papierlijmen, maar ook als glanzende coatings voor papier en textiel.

Vinylacetaat vormt ook de basis voor een copolymeer met etheen (etheen-vinylacetaat copolymeer, EVA) dat wordt toegepast als transparante lijm in dubbelglas en zonnepanelen. Daarnaast vormt vinylacetaat het uitgangsmateriaal om het polymeer polyvinylalcohol (PVOH) te maken.

2.6.2 Biobased route naar PVA

Biobased mogelijkheden voor polyvinylacetaat staan schematisch weergegeven op pagina 20. Vinylacetaat, het monomeer voor polyvinylacetaat, wordt gemaakt door additie van azijnzuur aan etheen. Vinylacetaat polymeriseert onder invloed van licht (radicaalpolymerisatie) tot polyvinylacetaat.

2.6.3 Groene bouwstenen en producenten

De route naar biobased PVA omvat de bouwstenen etheen, azijnzuur en vinylacetaat. Ontwikkelingen op het gebied van azijnzuur worden hieronder weergegeven. Etheen is beschreven op pagina 13 en vinylacetaat is buiten beschouwing gelaten:

Azijnzuur (C2)

Azijnzuur wordt in verdunde vorm gebruikt in voedsel en als schoonmaakmiddel. Daarnaast wordt het toegepast in de productie van plastics waaronder PVA. Azijnzuur kan via een synthetische route uit methanol worden geproduceerd maar ook via fermentatie:

Wacker Chemie

Wacker Chemie heeft een drietal routes ontwikkeld om vanuit biomassa azijnzuur te maken, waarvan één doorontwikkeld is tot pilotschaal [26]. In dit proces wordt biomassa via vergisting omgezet in ethanol, dat vervolgens via een oxidatieproces verder reageert tot azijnzuur. Wacker Chemie heeft plannen om dit proces op te schalen tot industriële schaal zodra dit economisch haalbaar is [27].

2.6.4 Ontwikkelingen

Het is technisch mogelijk vinylacetaat volledig biobased te produceren uit etheen en azijnzuur. Wacker Chemie heeft intenties om in de toekomst naast azijnzuur ook bioetheen te gaan produceren, waarmee de route naar vinylacetaat en daarmee polyvinylacetaat mogelijk gemaakt wordt.

2.7 Polymethylmethacrylaat (PMMA)

2.7.1 Algemene informatie

Polymethylmethacrylaat (PMMA) is een kunststof beter bekend als acrylglas, plexiglas of perspex. Het is zeer transparant, sterk, uitermate duurzaam en wordt met name toegepast in de bouwsector. PMMA wordt gemaakt door methylmethacrylaat te polymeriseren. Methylmethacrylaten vinden naast PMMA ook grootschalige toepassing in andere producten zoals coatings en lijmen door copolymerisatie met andere monomeren.

2.7.2 Biobased routes naar PMMA

Er zijn verschillende routes mogelijk voor de biobased productie van methylmethacrylaat, het monomeer voor PMMA. De routes in het schema op pagina 20 zijn beide gebaseerd op fermentatieve processen:

1. Fermentatie van suikers tot methacrylzuur en verestering van methacrylzuur tot methylmethacrylaat
2. Fermentatie van suikers tot itaconzuur, gevolgd door decarboxylatie tot methacrylzuur en verestering tot methylmethacrylaat

Methylmethacrylaat polymeriseert onder invloed van licht (radicaalpolymerisatie) tot PMMA.

2.7.3 Groene bouwstenen en producenten

De bouwstenen in de route naar biobased PMMA, methacylzuur en itaconzuur, worden gezien als belangrijke chemische bouwstenen en de ontwikkelingen worden hieronder beschreven:

Methacrylzuur (C4)

Er zijn verschillende ontwikkelingen gaande om biobased methacrylzuur te maken voor de productie van methylmethacrylaat en uiteindelijk PMMA. Deze ontwikkelingen bevinden zich allemaal nog in de R&D-fase en zijn nog niet productierijp.

Mitsubishi Rayon (MRC) [28] ontwikkelt in samenwerking met Lucite International een biotechnologische route om methacrylzuur te maken via fermentatie van biomassa met bacteriën.
Naast MRC werkt ook Evonik aan biobased productieroutes voor methacrylzuur maar verdere details over deze biobased routes worden vooralsnog niet gepubliceerd.

Itaconzuur (C5)

Itaconzuur wordt gezien als een zeer interessante chemische bouwsteen aangezien het erg lijkt op maleinezuur, een verbinding die veel wordt toegepast in acrylaten en harsen. Itaconzuur kan via verschillende routes geproduceerd worden en onderstaande routes worden in R&D-programma's ontwikkeld:

- Fermentatie van suikers door schimmels [29].
- Productie van itaconzuur in genetisch gemodificeerde planten. Het is aangetoond dat itaconzuur door aardappelplanten kan worden opgeslagen in de aardappels [30]. Ook in energiegewassen zoals switchgrass, gekweekt voor de productie van bioethanol, kan itaconzuur geproduceerd worden [31].

2.7.4 Ontwikkelingen

R&D-ontwikkelingen op het gebied van biobased methacrylzuur moeten uiteindelijk leiden tot de industriële productie van biobased methylmethacrylaat in 2016 (MRC) en 2018 (Evonik).

2.8 Polyacrylzuur (PAA)

2.8.1 Algemene informatie

Polyacrylzuur (PAA) is het polymeer gemaakt van acrylzuur, waarbij de dubbele band in acrylzuur wordt benut voor het polymiseren en de zijketen wordt gevormd door een zuurgroep die in water, onder neutrale condities, negatief geladen is. PAA wordt vooral toegepast in lijmen en coatings (zoals latex en acrylaatverf). Copolymeren van PAA kunnen veel water opnemen en worden gebruikt als superabsorber in incontinentiematerialen en als verdikkingsmiddel.

2.8.2 Biobased routes naar PAA

Acrylzuur, het monomeer voor PAA, kan via verschillende routes worden geproduceerd zoals weergegeven in het schema op pagina 20:

1. Door fermentatie van suikers tot 3-HPA (3-hydroxypropionzuur), gevolgd door dehydratatie tot acrylzuur
2. Via katalytische dehydratatie van melkzuur
3. Door omzetting van glycerol (via acroleine) naar acrylzuur
4. Door oxidatie van biobased propeen

PAA kan vervolgens door additiepolymerisatie uit acrylzuur worden verkregen.

2.8.3 Groene bouwstenen en producenten

De bouwstenen in de routes naar biobased PAA worden hieronder beschreven met uitzondering van melkzuur, het monomeer voor polymelkzuur (PLA). Melkzuur wordt behandeld in het hoofdstuk over polyesters op pagina 43.

Glycerol (C3)

Glycerol is een alcohol met een breed scala aan toepassingen. Het is een nevenproduct van de biodieselproductie en een geschikte grondstof voor de productie van propaandiolen en andere derivaten.

3-HPA (C3)

3-Hydroxypropionzuur of 3-HPA is net als melkzuur een hydroxyzuur, een molecuul met zowel een alcohol- als een zuurgroep. 3-HPA kan door fermentatie uit suikers worden verkregen. In 2011 is een patent uitgekomen van het Amerikaanse OPX Biotechnologies waarin de fermentatieve productie van 3-HPA wordt beschreven [32].

Novozymes en Cargill

Novozymes en Cargill hebben in 2008 aangekondigd een technologie te ontwikkelen voor de biobased productie van 3-HPA en acrylzuur door middel van fermentatie [33]. In 2009 heeft Novozymes een patent ingediend voor de productie van 3-HPA met behulp van een *E.coli* stam [34]. Volgens het persbericht uit 2008 is het de verwachting dat het ontwikkelen van de technologie ongeveer 5 jaar in beslag zal gaan nemen.

Acrylzuur (C3)

Acrylzuur wordt gebruikt als monomeer voor PAA maar ook in coatings, verven en lijmen. Het is een bulkproduct en wordt momenteel verkregen door oxidatie van (petrochemisch) propeen.

OPX Biotechnologies en DOW

OPX Biotechnologies en DOW (producent van petrochemisch acrylzuur) hebben in 2011 aangekondigd samen te gaan werken voor de productie van acrylzuur uit hernieuwbare grondstoffen [35]. Recent heeft OPX Biotechnologies aangekondigd dat de technologie (fermentatie naar 3-HPA, conversie naar acrylzuur) succesvol is opgeschaald naar 3000-L fermentatie en dat de technologie verder wordt ontwikkeld tot commerciële productie [36].

Myriant

Het Amerikaanse Myriant, producent van biobased melkzuur en barnsteenzuur, heeft aangekondigd op grotere schaal biobased acrylzuur te gaan produceren. Ze verwachten halverwege 2012 productsamples op kg-schaal beschikbaar te hebben voor hun klanten [37]. Myriant gaat melkzuur katalytisch dehydrateren tot acrylzuur, een technologie waarvoor ze inmiddels patent hebben aangevraagd [38].

Arkema

Het Franse Arkema heeft in 2010 aangekondigd te gaan werken aan biobased acrylzuur uit glycerol [39] in samenwerking met de regio Lorraine. Glycerol is als bijproduct van de verwerking van raapzaad in biodiesel in grote hoeveelheden beschikbaar in Lorraine. Het programma heeft een budget van ongeveer 11 M€ met een looptijd van 3 jaar.

2.8.4 Ontwikkelingen

Het is momenteel nog niet duidelijk welke route het meest veelbelovend is voor de productie van biobased acrylzuur voor PAA. De route via melkzuur heeft als voordeel dat melkzuur al op commerciële schaal geproduceerd wordt; de route via glycerol heeft potentie door de ruime beschikbaarheid van glycerol als grondstof.

De huidige route naar acrylzuur is via oxidatie van petrochemisch propeen. Als biobased propeen op grote schaal geproduceerd gaat worden is propeen als grondstof voor acrylzuur zeer waarschijnlijk omdat dan gebruik wordt gemaakt van de bestaande infrastructuur.

3 Polyesters

3.1 Introductie

Polyesters zijn polymeren waarvan de monomeren worden verbonden via een esterbinding. Ze kunnen worden geproduceerd door polycondensatie van een dizuur en een dialcohol, hydroxyzuur, of via ringopeningpolymerisatie van een lacton (cyclisch ester). In dit hoofdstuk zullen de bouwstenen voor polyesters verder worden toegelicht.

3.2 Polyethyleentereftalaat (PET)

3.2.1 Algemene informatie

Polyethyleentereftalaat of PET behoort met een productievolume van 50.000 kton [40] tot de vijf meest verkochte plastics wereldwijd. PET is vooral bekend als verpakkingsmateriaal voor voedingsmiddelen zoals de PET-fles. Daarnaast wordt PET ook gebruikt voor de productie van vezels (bijvoorbeeld voor fleecetruien) [41].
PET is een niet-degradeerbaar polyester dat wordt geproduceerd door polymerisatie van een diol (ethyleenglycol) en een dizuur (tereftaalzuur). De ontwikkelingen op het gebied van biobased PET gaan erg snel en de belangrijkste worden in deze paragraaf beschreven.

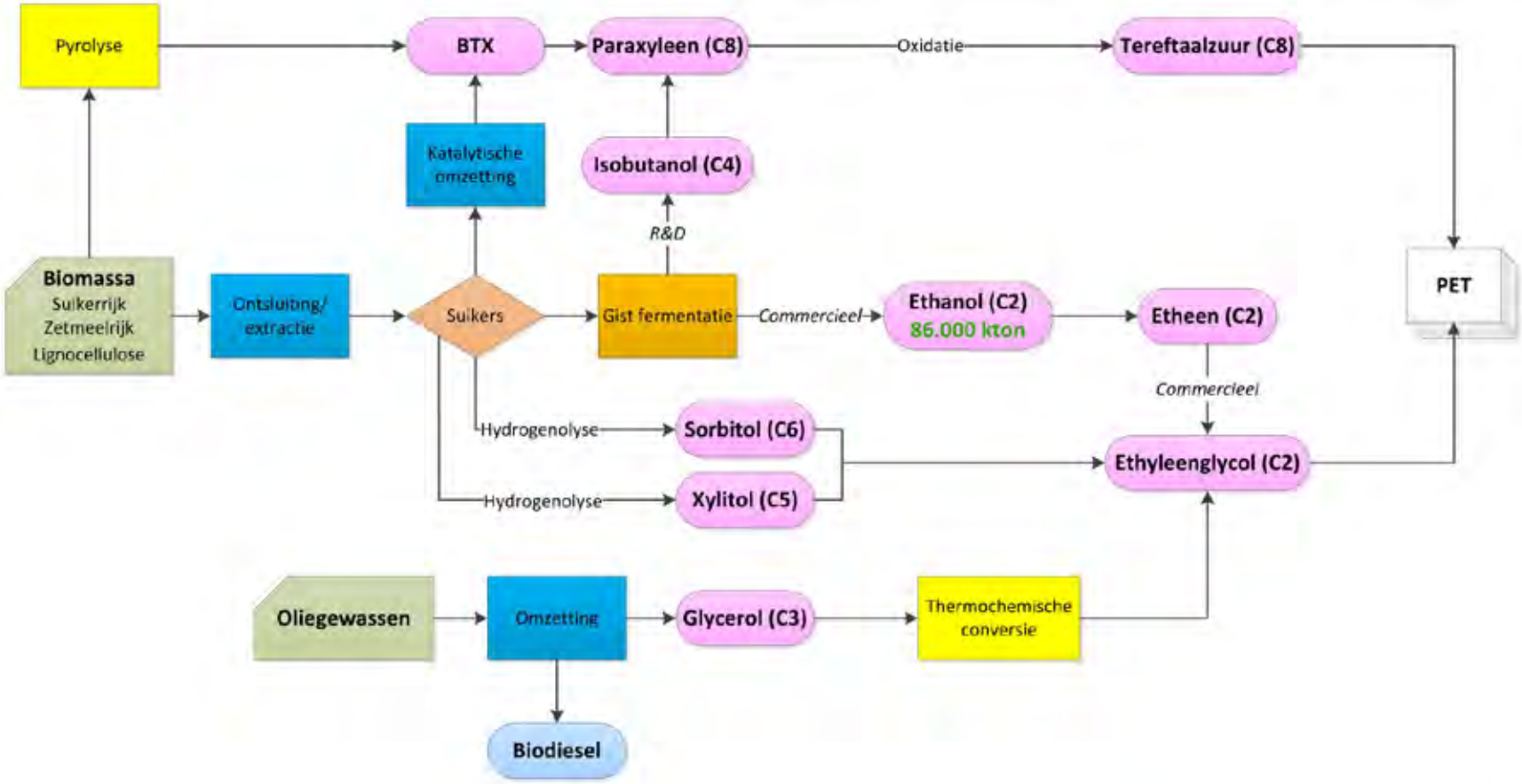
3.2.2 Biobased routes

De monomeren voor PET zijn ethyleenglycol en tereftaalzuur en beide componenten kunnen worden vervangen door een biobased alternatief. Een eerste stap naar biobased PET is vervanging van petrochemisch ethyleenglycol door ethyleenglycol uit biologische grondstoffen, waardoor een gedeeltelijk biobased PET wordt verkregen.

Uit het schema op pagina 28 blijkt dat er verschillende mogelijkheden voorhanden zijn om biobased ethyleenglycol te produceren [42]:

1. Door omzetting van ethanol tot etheen via etheenoxide naar ethyleenglycol
2. Door hydrogenolyse (splitsing van een verbinding door additie van waterstof) van xylitol uit xylose tot ethyleenglycol
3. Door hydrogenolyse van sorbitol uit glucose tot ethyleenglycol
4. Door hydrogenolyse van glycerol, een bijproduct van de biodieselproductie, tot ethyleenglycol

Polyesters: PET



WAGENINGEN UR
For quality of life

Naast het ethyleenglycol kan ook het dizuur in PET, tereftaalzuur, vervangen worden door een biobased variant waardoor een volledig biobased PET verkregen kan worden. Technisch gezien kan tereftaalzuur worden geproduceerd uit biologische grondstoffen, maar dit is minder eenvoudig dan ethyleenglycol.

Tereftaalzuur wordt momenteel geproduceerd door katalytische oxidatie van petrochemisch paraxyleen, en het ligt dan ook voor de hand dat er wordt gezocht naar mogelijkheden voor de productie van biobased paraxyleen. De potentiële wereldmarkt voor tereftaalzuur wordt geschat op 50.000 kton/jaar; de huidige markt voor paraxyleen wordt geschat op 30.000 kton/jaar met een groei naar 60.000 kton/jaar in 2020 [43]. Momenteel worden drie verschillende routes tot biobased paraxyleen ontwikkeld:

1. Door pyrolyse (verwarmen bij hoge temperatuur zonder aanwezigheid van zuurstof) van biomassa tot een mengsel van benzeen, tolueen en xyleen (BTX). Uit BTX kan paraxyleen worden geïsoleerd.
2. Gistfermentatie van suikers tot isobutanol dat vervolgens via isobuteen wordt omgezet naar paraxyleen.
3. Chemische conversie (katalytisch) van suikers tot BTX en isolatie van paraxyleen.

3.2.3 Groene bouwstenen en producenten

De bouwstenen in de biobased routes naar PET zijn al gedeeltelijk beschreven in het vorige hoofdstuk (ethanol, etheen, glycerol); routes naar de bouwstenen ethyleenglycol, isobutanol, BTX, paraxyleen en tereftaalzuur worden hieronder verder toegelicht:

Ethyleenglycol (C2)

Petrochemisch ethyleenglycol wordt momenteel op industriële schaal geproduceerd door additie van water aan etheenoxide, waarbij etheenoxide wordt verkregen door oxidatie van etheen. Nu is het mogelijk om biobased etheen te produceren uit ethanol en op die manier ook biobased ethyleenglycol.
Deze route is technisch haalbaar en wordt op commerciële schaal toegepast maar is niet echt duurzaam. Zo wordt glucose (C6) afgebroken tot etheen (C2) waarbij veel koolstof en functionaliteit verloren gaat. Vervolgens moet er weer functionaliteit in de vorm van twee alcoholgroepen worden toegevoegd om ethyleenglycol te krijgen. In dat opzicht zijn de routes via xylitol, sorbitol en glycerol duurzamer, maar deze vergen nog verdere ontwikkeling.

Coca-Cola
De route via etheen is veruit het meest toegepast, bijvoorbeeld voor het ethyleenglycol dat wordt gebruikt in de 'plant bottle' van Coca-Cola [44]. Voor deze fles is dan "tot 30%" van de grondstof van natuurlijke oorsprong, in dit geval suikerriet. De route van ethyleenglycol uit lignocellulose is nog in de R&D-fase.

India Glycols Limited
India Glycols produceert al sinds 1989 ethyleenglycol uit bioethanol voor applicaties in onder andere PET [13, 45].

Isobutanol (C4)

Isobutanol is net als *n*-butanol een van de isomeren van butanol. Naast toepassing als biobrandstof is isobutanol een belangrijke bouwsteen voor de chemie.

Gevo
Gevo is een Amerikaanse producent van bioethanol en isobutanol door gistfermentatie van suikers. Ze produceren bioethanol uit graan en plannen in de eerste helft van 2012 de productie van isobutanol met een capaciteit van 55 kton/jaar met uitbreiding tot 1000 kton/jaar in 2015 [46].
Ontwikkelingen voor de toekomst liggen voor Gevo in de productie van isobutanol uit lignocellulose zoals energiegewassen (bijvoorbeeld switchgrass) en reststromen uit bosbouw en landbouw (zoals hout, maisstengels, suikerrietbagasse) in samenwerking met Cargill [46].

BTX (benzeen (C6), tolueen (C7), xyleen (C8))

BTX is een afkorting voor de aromaten benzeen, tolueen en xyleen, componenten die met name als oplosmiddel worden toegepast, maar ook voor de productie van polyamides, polyurethanen en polyesters. Huidige productievolumes liggen voor Europa rond de 13.000 kton [47]. Uit BTX kan (para)xyleen worden geïsoleerd.

Anellotech
Het Amerikaanse bedrijf Anellotech ontwikkelt een route om vanuit lignocellulose afvalstromen (bv. houtsnippers, maisstengels, stro) BTX te produceren. Deze omzetting gebeurt in een één-staps katalytisch proces (pyrolyse) [48, 49]. Anellotech investeert 15 M€ in een pilotfaciliteit die 2 ton BTX per dag moet gaan produceren aan het eind van 2012. In 2015 wil het bedrijf een productiefaciliteit hebben op commerciële schaal. Anellotech richt zich vooralsnog op de productie van BTX voor biobased tereftaalzuur (C8) als bouwsteen voor PET.

Virent
Virent wil biobased paraxyleen gaan ontwikkelen voor de productie van 100% biobased PET. Virent vervangt producten uit ruwe olie door chemicaliën en brandstoffen uit een breed scala aan hernieuwbare grondstoffen. Plantaardige suikers worden via katalytische chemie omgezet in een reeks van producten zoals biobrandstoffen en chemicaliën voor kunststoffen en vezels. De producten kunnen huidige petrochemische tegenhangers vervangen waarmee de bestaande logistieke infrastructuur volledig benut wordt.

Paraxyleen (C8)

Paraxyleen is een van de drie isomeren van xyleen (de X in BTX). Het is een belangrijke bouwsteen omdat door oxidatie van paraxyleen tereftaalzuur wordt verkregen. Paraxyleen kan uit BTX worden gewonnen, maar het kan ook via een fermentatieve route via isobutanol worden verkregen.

Gevo en Toray Industries
Gevo heeft op labschaal biobased paraxyleen gemaakt uit isobutanol via conventionele chemische processen. Gevo heeft plannen om een pilot neer te zetten voor de productie van biobased paraxyleen.
Voor de omzetting van paraxyleen naar tereftaalzuur en uiteindelijk naar PET is Gevo gaan samenwerken met het Japanse Toray Industries. Toray is voornemens volledig biobased PET gaan produceren uit biobased tereftaalzuur en ethyleenglycol. Op labschaal is Toray hier al in geslaagd in 2011 [50].

Tereftaalzuur (C8)

Tereftaalzuur wordt verkregen door oxidatie van paraxyleen. Zoals hierboven beschreven werkt een groot aantal bedrijven en onderzoeksinstituten aan biobased tereftaalzuur en mede door deze investeringen in R&D gaan de ontwikkelingen snel.

3.2.4 Ontwikkelingen

In december 2011 werd door Coca-Cola de ontwikkeling aangekondigd van een 100% biobased 'plant bottle' in samenwerking met Gevo, Virent en het Nederlandse Avantium [51]. Deze bedrijven volgen alle hun eigen route voor het maken van biobased materialen, maar de ontwikkeling van de materialen zal in lijn zijn met de vereisten van Coca-Cola en de industrie op het gebied van recycling.

3.3 Polytrimethyleentereftalaat (PTT) en polybutyleentereftalaat (PBT)

3.3.1 Algemene informatie

Door de ethyleenglycol in PET te vervangen door een alternatieve diol worden polymeren met andere eigenschappen verkregen. Twee voorbeelden worden in deze paragraaf beschreven.

Voor polytrimethyleentereftalaat (PTT) is ethyleenglycol (C2) vervangen door 1,3-propaandiol (C3), afgekort tot PDO. In 2000 is PTT, dat veel lijkt op PET, gecommercialiseerd. PTT wordt momenteel vooral toegepast in tapijt- en textielvezels.

Voor polybutyleentereftalaat (PBT) is ethyleenglycol (C2) vervangen door 1,4-butaandiol (C4), afgekort tot BDO. Het is een kristallijn, thermoplastisch polyester verwant aan PET en PTT, maar is in vergelijking met deze polymeren eerder een technisch polymeer voor speciale toepassingen. Het heeft goede chemische, thermische en mechanische eigenschappen en wordt vooral gebruikt om er kleine precisie-onderdelen mee te vervaardigen onder meer voor auto-onderdelen of voor elektrische of elektronische apparatuur. Het is temperatuurbestendig tot ca. 120 °C en is bestand tegen benzine, dieselolie, oliën en vetten en zwakke zuren.

3.3.2 Biobased routes

De monomeren voor PTT zijn tereftaalzuur en PDO; de monomeren voor PBT zijn tereftaalzuur en BDO. Biobased PDO wordt verkregen door fermentatie van suikers, voor BDO zijn er meerdere mogelijkheden. Deze routes worden in de volgende paragraaf verder uitgewerkt gezien de relevantie van BDO voor polybutyleensuccinaat (PBS), een andere veelbelovende polyester.

Polycondensatie van de monomeren geeft vervolgens PTT en PBT en de biobased routes zijn weergegeven in het schema op pagina 34.

3.3.3 Groene bouwstenen en producenten

De bouwstenen in de biobased routes naar PTT en PBT zijn al gedeeltelijk beschreven in het vorige hoofdstuk; PDO wordt hieronder uitgelegd.

PDO (C3)

PDO (1,3-propaandiol) is een chemische bouwsteen met een marktvolume van 125 kton/jaar [2]. Een groot deel van dit volume wordt al biobased geproduceerd: de huidige wereldwijde productiecapaciteit van biobased PDO is 90 kton met een verwachte toename naar meer dan 100 kton in 2016 [2] waarvan DuPont het grootste aandeel heeft.

DuPont
Biobased PDO is al geruime tijd een industrieel proces. DuPont produceert, in een joint venture met Tate & Lyle en Genencor, biobased PDO door fermentatie van suikers uit maïszetmeel. Deze PDO (merknaam Susterra®) wordt als biobased bouwsteen toegepast voor de productie van PTT (merknaam Sorona®), een polymeer dat voor 37% op gewichtsbasis bestaat uit hernieuwbaar materiaal. Sorona® wordt toegepast in kleding zoals sportkleding en lingerie, maar ook in vloerbedekking en auto's. Het is een van de meest belangrijke polymeren die in de afgelopen jaren door DuPont is ontwikkeld en die gesponnen kan worden [52].

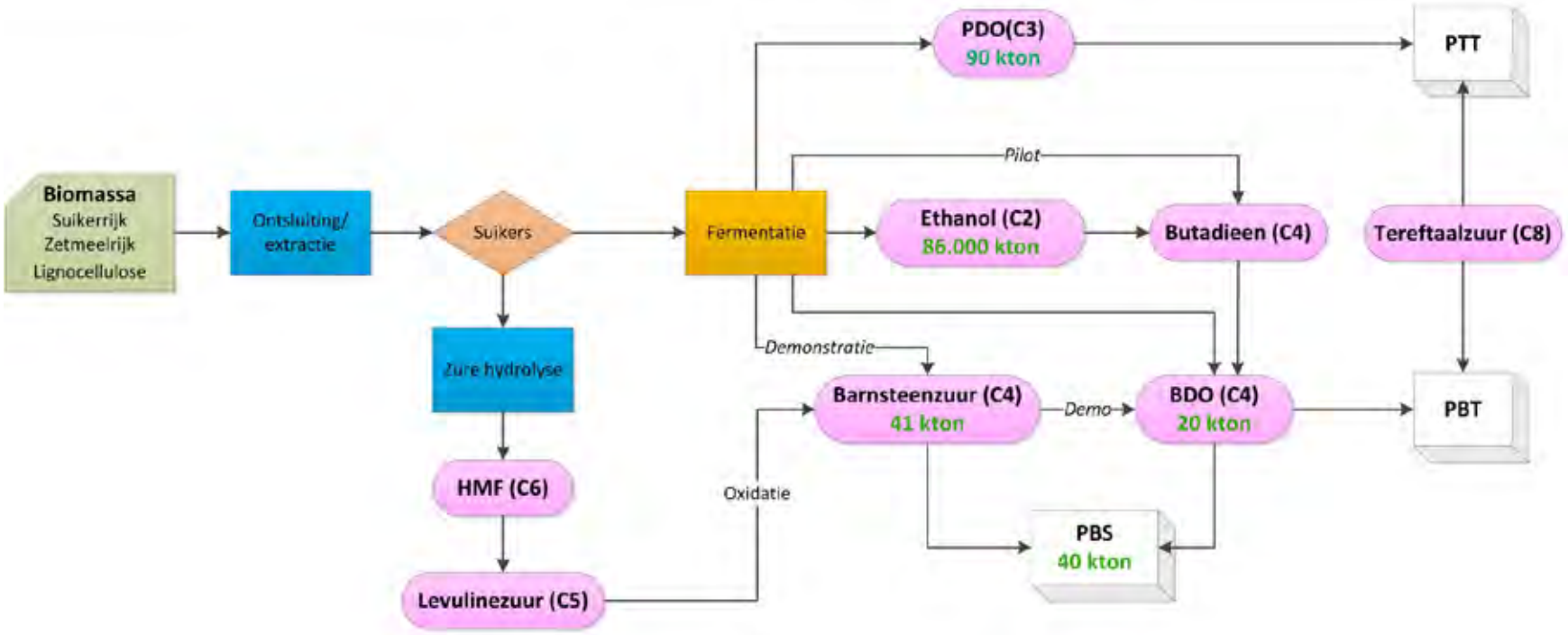
Metabolic Explorer
Het Franse bedrijf Metabolic Explorer heeft een productiefaciliteit voor PDO gepland van 8 kton in Maleisië met mogelijke groei tot 50 kton [53].

Shell
Naast DuPont heeft in het verleden ook Shell PTT geproduceerd (merknaam Corterra) uit petrochemische grondstoffen. Het polymeer was in 1941 al gepatenteerd, maar pas toen in 1990 Shell Chemicals PDO voldoende zuiver en kosten-effectief kon produceren was het mogelijk PTT op commerciële schaal te produceren [54]. In 2001 maakte Shell Chemical en SGF Chimie bekend dat ze van plan waren om een fabriek te bouwen in Montreal (Canada) voor de productie van PTT. De fabriek, met een capaciteit van 86 kton/jaar had in mei 2004 operationeel moeten zijn. In maart 2009 werd de fabriek echter permanent gesloten wegens gebrek aan vraag en mondiale overcapaciteit [55].

3.4 Polybutyleensuccinaat (PBS)

3.4.1 Algemene informatie
Polybutyleensuccinaat (PBS) is een polyester die wordt geproduceerd via polymerisatie van barnsteenzuur (1,4-butaandizuur) en BDO (1,4-butaandiol). PBS is biologisch afbreekbaar en composteerbaar maar is niet transparant. Wat betreft mechanische eigenschappen lijkt PBS op polypropeen (PP). Ten opzichte van veel andere biopolymeren zoals melkzuur (PLA) heeft PBS een hogere maximale gebruikstemperatuur en is het veel taaier. Door de introductie van andere monomeren (zoals melkzuur, tereftaalzuur of adipinezuur) kunnen de eigenschappen van PBS-polymeren worden aangepast. Momenteel wordt PBS nog hoofdzakelijk uit petrochemische grondstoffen geproduceerd.

Polyesters: PTT, PBT en PBS



WAGENINGEN UR
For quality of life

3.4.2 Biobased routes

De monomeren voor PBS, zowel barnsteenzuur als BDO, kunnen door fermentatie van suikers uit biomassa worden geproduceerd waardoor een 100% biobased materiaal wordt verkregen. De mogelijke biobased routes naar PBS zijn schematisch weergegeven op de pagina hiernaast en zijn als volgt:

1. Fermentatie van suikers tot BDO
2. Fermentatie van suikers tot barnsteenzuur, gevolgd door chemische reductie tot BDO
3. Fermentatie naar ethanol, gevold door omzetting naar butadieen en vervolgens tot BDO [48]
4. Chemische conversie van suiker naar levulinezuur, gevolgd door oxidatie tot barnsteenzuur en reductie tot BDO

3.4.3 Groene bouwstenen en producenten

De belangrijkste bouwstenen in de biobased route naar PBS zijn barnsteenzuur, levulinezuur en BDO:

Barnsteenzuur (C4)

De conventionele route van barnsteenzuur uit petrochemische grondstoffen is via hydrolyse van maleinezuuranhydride. Petrochemisch barnsteenzuur wordt nu nog met name toegepast in nichemarkten omdat productie duur is. Het is de verwachting dat een goedkopere biobased productie van barnsteenzuur zal leiden tot een grotere marktvraag.

Barnsteenzuur kan uit suikers worden geproduceerd via fermentatie, en alle huidige industriële ontwikkelingen zijn gebaseerd op deze route. De huidige wereldproductie van biobased barnsteenzuur wordt geschat op 50 kton/jaar met een mogelijke groei naar 270 kton in de komende jaren [2]. De groei van biobased barnsteenzuur wordt met name gezien in de groei van biodegradeerbare polyesters.

Diverse grote bedrijven en consortia werken aan de ontwikkeling en opschaling van de productie van biobased barnsteenzuur. Ontwikkelingen voor barnsteenzuur liggen op het gebied van het verkrijgen van micro-organismen die productiever zijn en minder bijproducten leveren. Het is belangrijk een zo groot mogelijke opbrengst aan barnsteenzuur te krijgen met zo min mogelijk bijproducten omdat het veel moeilijker is barnsteenzuur (een vaste stof) te isoleren uit een fermentatiemengsel vergeleken met bijvoorbeeld ethanol (een vloeistof met een laag kookpunt). Daarnaast moet het

fermentatieproces ingepast kunnen worden in de bestaande infrastructuur. Een voordeel ten aanzien van duurzaamheid is dat tijdens de fermentatieve productie van barnsteenzuur CO_2 wordt ingebouwd.

Myriant en Purac

In 2008 is Myriant in samenwerking met Purac (onderdeel van CSM) gestart met het produceren van (D)-melkzuur op commerciële schaal in Spanje [56]. Het proces van Myriant voor de productie van biobased barnsteenzuur is een afgeleide van deze melkzuurproductie en om deze reden heeft Myriant aanzienlijk kunnen besparen op de ontwikkelingskosten van het barnsteenzuurproces.

Momenteel worden voor klanten samples geproduceerd op 1000 kg-schaal om de kwaliteit en specificaties van het biobased barnsteenzuur te verifiëren. Als grondstof wordt zetmeel gebruikt. Myriant gaat een productiefaciliteit van 14 kton/jaar opstarten (Lake Providence, VS) in het eerste kwartaal van 2013 met een mogelijke uitbreiding naar 77 kton/jaar in 2014. Naast barnsteenzuur uit zetmeel werkt Myriant ook aan barnsteenzuur uit lignocellulose [57].

Bioamber en Mitsui

BioAmber produceert in Frankrijk sinds 2010 barnsteenzuur met een hoge zuiverheid (350.000 L-schaal fermentor, eigendom van ARD). Grondstoffen hiervoor zijn suikers uit suikerbiet en tarwe. BioAmber gaat in een joint-venture met Mitsui barnsteenzuur produceren vanaf 2013 op mondiale schaal in een fabriek in Noord-Amerika (Sarnia, Ontario) met een initiële productiecapaciteit van 17 kton/jaar . Het is de verwachting dat door schaalvoordeel en lagere kosten van bijvoorbeeld grondstoffen het barnsteenzuur aanzienlijk goedkoper geproduceerd kan worden. Daarnaast zijn er plannen voor uitbreiding van de capaciteit naar 35 kton/jaar op de site in Sarnia [58] en twee andere faciliteiten (Thailand en Noord-Amerika/Brazilië) waarmee de totale productie komt op 165 kton/jaar voor barnsteenzuur.

DSM en Roquette (Reverdia)

DSM en het Franse Roquette hebben hun krachten gebundeld om gezamenlijk te werken aan de implementatie en commercialisatie van de productie van barnsteenzuur op basis van hernieuwbare grondstoffen met behulp van fermentatie. Het biobased barnsteenzuur zal worden geproduceerd door middel van fermentatie van zetmeel.

Het nieuwe productieproces is door DSM en Roquette gezamenlijk ontwikkeld. Begin 2010 openden DSM en Roquette een demonstratiefabriek in het Franse Lestrem voor de productie van barnsteenzuur uit zetmeel; deze fabriek draait inmiddels op volle toeren. In 2010 kondigden DSM en Roquette tevens aan een joint venture op te willen

richten voor hun samenwerking (onder de naam Reverdia) [59]. In mei 2011 maakten ze bekend een fabriek te gaan bouwen op het terrein van Roquette in Italië met een capaciteit van 10 kton/jaar. Het is de verwachting dat deze fabriek in de tweede helft van 2012 in gebruik zal worden genomen.

BASF en CSM

BASF Future Business GmbH (onderdeel van BASF) en Purac werken samen aan de ontwikkeling van biobased barnsteenzuur. Voorheen hebben ze aangekondigd in het tweede kwartaal van 2010 barnsteenzuur te gaan produceren in een bestaande CSM fabriek in Spanje; nieuwe berichten melden een mogelijke start-up in 2013 [60]. Deze fabriek is al voorzien van apparatuur voor fermentatie en downstream processing op industriële schaal [61] en heeft een fermentatiecapaciteit van 25 kton/jaar.

Levulinezuur (C5)

Levulinezuur kan geproduceerd worden uit lignocellulose, zoals beschreven in de PhD-thesis van Girisuta [62]. Door zure hydrolyse van lignocellulose vindt er afbraak van polymere suikers plaats, zowel naar C5- als C6-suikers (bv glucose). Een afbraakproduct van C6-suiker is 5-hydroxymethylfurfural (HMF), een furaanverbinding die vervolgens verder kan worden afgebroken tot levulinezuur en mierezuur. Dehydratatie van C5-suikers resulteert in furfural, dat vervolgens ook kan worden omgezet tot levulinezuur. Deze routes worden door het bedrijf Biofine verder ontwikkeld [63].

Levulinezuur kan worden geoxideerd tot barnsteenzuur. Alle processen naar barnsteenzuur zoals hierboven beschreven gaan uit van fermentatie. In 2010 heeft Wageningen UR Food & Biobased Research technologie gepatenteerd die het mogelijk maakt om uit ruwe, onzuivere levulinezuur barnsteenzuur te winnen via een simpel chemisch proces.

BDO (C4)

1,4-butaandiol (BDO) is een bulkproduct dat momenteel in grote volumes uit petrochemische grondstoffen wordt geproduceerd. BDO wordt gebruikt voor de productie van polymeren, het oplosmiddel tetrahydrofuraan (THF) en fijnchemicaliën. BDO kan op verschillende manieren geproduceerd worden: een groot deel wordt geproduceerd uit petrochemisch maleinezuuranhydride via een proces dat eigendom is van het Britse bedrijf Davy Process Technologies.

Biobased routes zijn uitdagend en er wordt veel onderzoek naar gedaan. Diverse grote bedrijven en consortia werken aan de ontwikkeling en opschaling van biobased BDO; de huidige productie is nog op demonstratie-schaal. Als bioBDO geproduceerd wordt

kan het direct worden ingezet in de huidige infrastructuur omdat het dezelfde eigenschappen heeft als petrochemisch BDO (drop-in).

Myriant en Davy Process Technologies
Voor BDO is Myriant een samenwerkingsverband aangegaan met Davy Process Technologies [64]. Davy Process Technologies produceert BDO, THF en γ-butyrolacton uit maleinezuuranhydride. Omdat barnsteenzuur (1,4-butaandizuur) chemisch gezien veel lijkt op het veel gebruikte maleïnezuur (cis-buteendizuur) is het een mogelijke vervanger van maleinezuuranhydride in de productie van BDO. Beide bedrijven verwachten door combinatie van de technologieën een grote stap te kunnen maken in de productie van biobased BDO.

Genomatica, Tate & Lyle, Beta Renewables
Genomatica ontwikkelt productieprocessen voor chemische bouwstenen op basis van fermentatie. In samenwerking met partner Tate & Lyle wordt BDO sinds juni 2011 door Genomatica op demonstratieschaal geproduceerd. Het is de verwachting dat in 2013 op commerciële schaal BDO geproduceerd kan gaan worden in een fabriek van Novamont in Italië met een capaciteit van 18 kton/jaar [65]. Daarnaast heeft Genomatica in januari 2012 rechten verkregen van de PROESA-technologie van Beta Renewables voor de productie van BDO uit lignocellulose biomassa. Het ligt in de planning om nog dit jaar te starten met productie op demonstratie-schaal, ook in Italië.

BioAmber
Bioamber, de producent van barnsteenzuur, heeft plannen voor de productie van 23 kton BDO [58] op de site in Sarnia en 100 kton in de faciliteiten in Thailand en Noord-Amerika/Brazilië) waarmee de totale geplande BDO-productie komt op 123 kton/jaar. BioAmber heeft een licentie van DuPont voor het produceren van BDO en THF uit barnsteenzuur.

3.4.4 Ontwikkelingen
De huidige wereldwijde PBS-productie is nog klein, ongeveer 40 kton per jaar, maar er zijn ambitieuze plannen voor groei [41]. Voorbeelden van PBS-producenten zijn Mitsubishi Chemical Company en Showa Denka (Bionolle®). Het is de verwachting dat met de groei van biodegradeerbare plastics ook het aandeel van PBS zal groeien naar 150 kton/jaar (in 2016), met name gelokaliseerd in China en Thailand [2]. Voor PBS is het belangrijk goedkoper te produceren, want PBS is op dit moment nog te duur voor grootschalige toepassingen. Succesvolle implementatie en opschaling van nieuwe technologieën kunnen leiden tot een significante prijsdaling van PBS.

Naast het gebruik van puur PBS zijn PBS-polymeren goede componenten voor biobased blends met andere polymeren zoals polymelkzuur (PLA), polyhydroxyalkanoaten (PHA) of thermoplastisch zetmeel (TPS), maar ook met polymeren zoals polystyreen (PS) en polycarbonaat (PC). Dit blijkt ook uit de onlangs aangekondigde samenwerking tussen NatureWorks en BioAmber. Deze bedrijven gaan een joint venture aan genaamd AmberWorks voor de productie van biobased PLA/PBS blends [66]. Metabolix heeft daarvoor zeer recent een licentie (patent getiteld 'Polylactic Acid-based Blends') verkocht aan NatureWorks voor de productie en verkoop van PLA/PBS-blends [67]. Bioamber voorziet een sterk groeiende markt voor PBS, PBS-blends en PBS-composieten [60].

3.5 Polyethyleenfuraandicarboxylaat (PEF) en polybutyleenfuraandicarboxylaat (PBF)

3.5.1 Algemene informatie

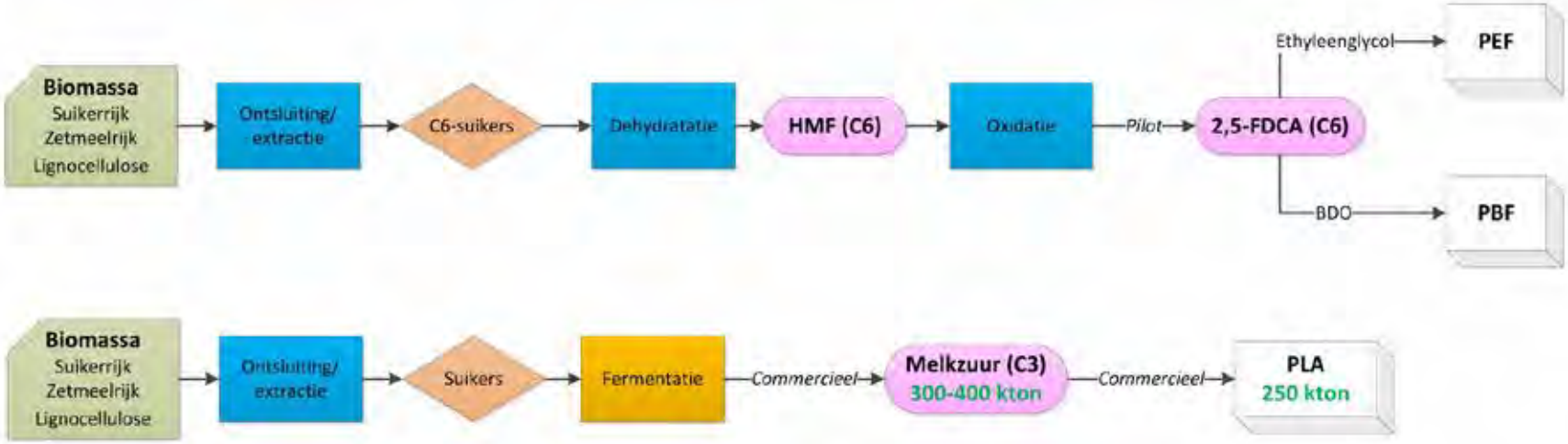
Naast de productie van bouwstenen die chemisch identiek zijn aan bestaande petrochemische bouwstenen kunnen ook volledig nieuwe monomeren gemaakt worden op basis van biobased grondstoffen. Een voorbeeld hiervan is het monomeer 2,5-furaandicarbonzuur (2,5-FDCA) dat kan dienen als vervanging van tereftaalzuur. Aangezien 2,5-FDCA een andere moleculaire structuur heeft dan tereftaalzuur zal het uiteindelijke polymeer ook andere eigenschappen hebben.
Voor het polymeer polyethyleenfuraandicarboxylaat (PEF) is tereftaalzuur vervangen door 2,5-FDCA. PEF wordt wel gezien als mogelijk vervanger van PET. Met betrekking tot thermische eigenschappen is PEF aantrekkelijker dan PET door de hogere thermische stabiliteit (hogere glasovergangstemperatuur) in combinatie met een lagere verwerkingstemperatuur (lagere smelttemperatuur). Voor flessen wordt PEF ook gezien als een beter materiaal door de verhoogde gasbarrière eigenschappen [40].
Door naast tereftaalzuur ook het ethyleenglycol te vervangen door 1,4-butaandiol (BDO) wordt polybutyleenfuraandicarboxylaat (PBF) verkregen.

3.5.2 Biobased routes

De monomeren voor PEF zijn 2,5-FDCA en ethyleenglycol; de monomeren voor PBF zijn 2,5-FDCA en BDO. De route naar 2,5-FDCA gaat via dehydratatie van suiker tot 5-hydroxymethylfurfural (HMF), gevolgd door oxidatie. De routes naar biobased ethyleenglycol en BDO zijn beschreven in voorgaande paragrafen.

PEF en PBF worden vervolgens verkregen door polycondensatie van de monomeren. De biobased routes van PEF en PBF zijn weergegeven op de volgende pagina.

Polyesters: PEF, PBF en PLA



WAGENINGEN UR
For quality of life

3.5.3 Groene bouwsteen en producent

2,5-FDCA (C6)

Suikers kunnen in een aantal stappen worden omgezet naar 2,5-FDCA. Fructose dient als grondstof en wordt door dehydratatie omgezet in de furaanverbinding HMF die vervolgens door oxidatie kan worden omgezet naar 2,5-FDCA.

Avantium

Het Nederlandse bedrijf Avantium (spin-off van Shell in 2000) werkt aan de productie van 2,5-FDCA voor polyestertoepassingen, en dan met name voor PEF. Ze voorzien een potentiële markt voor biobased 2,5-FDCA van >100.000 kton/jaar met een prijs op commerciële schaal van < €1000/ton. Ter vergelijking, petrochemisch tereftaalzuur kost momenteel €1200/ton [68].

Voor het bouwen van een pilotplant in Geleen heeft Avantium in juni 2011 een bedrag van 30 M€ geworven bij investeerders (zowel bestaande als nieuwe) en 5 M€ van het ministerie van EL&I, en in december 2011 is de fabriek geopend. In deze pilotfabriek zal de productie van furaanbouwstenen (YXY building blocks) verder worden opgeschaald tot 40 ton/jaar. Eerst zal het proces worden geoptimaliseerd en vervolgens de productie van materialen uit deze furaanbouwstenen zoals PEF. Deze fabriek zal worden opgeschaald naar 400 ton/jaar in 2013 en een commerciële fabriek in 2015 met een capaciteit van 30-50 kton/jaar [69].

Avantium zal de YXY-technologie aan industriële bedrijven licenseren voor de productie en toepassing van furaangebaseerde bouwstenen. Voor PEF kan gedacht worden aan producenten van vezels, flesjes, verpakkingsmateriaal, thermosets (harsen, coatings, lijm) en weekmakers. Avantium heeft aangetoond dat het opwerken van PEF uit gerecycled PEF en het depolymeriseren daarvan tot monomeren mogelijk is [68].

3.5.4 Ontwikkelingen

De productieroute van 2,5-FDCA is waarschijnlijk goedkoper dan biobased tereftaalzuur [70] ter vervanging van petrochemisch tereftaalzuur. Voor de productie van 2,5-FDCA wordt nu nog fructose, een eerste generatie grondstof, gebruikt maar ook glucose uit tweede generatie grondstoffen zoals lignocellulose kan worden toegepast. Glucose moet dan via enzymatische isomerisatie omgezet worden naar fructose, een C6-suiker met een C5-ringstructuur [42].

Aan de route uit lignocellulose wordt momenteel in veel grote onderzoeksprogramma's en bij veel onderzoeksinstituten in Nederland gewerkt. Zo wordt in het kader van het BE-Basic onderzoeksprogramma [71] door verschillende partijen gewerkt aan een

proces om uit lignocellulose HMF te produceren. Het HMF wordt dan vervolgens via een biotechnologische route omgezet naar 2,5-FDCA.
Milieutechnisch gezien biedt de productie van furaangebaseerde polymeren uit lignocellulose veel mogelijkheden. Een LCA-studie, waarin PEF is vergeleken met PET, heeft aangetoond dat een besparing mogelijk is van 40-50% op het gebruik van niet-hernieuwbare energie en uitstoot van CO_2. Potentiële besparingen kunnen zelfs oplopen tot 50-90% maar dit is sterk afhankelijk van de grondstof en processen die worden toegepast [72].

3.6 Polymelkzuur (PLA)

3.6.1 Algemene informatie

Polymelkzuur (PLA) is op dit moment de belangrijkste biobased polyester en een van de meest aansprekende voorbeelden van een volledig biobased materiaal. Het wordt door ringopeningpolymerisatie geproduceerd uit lactides (cyclisch di-ester van melkzuur). De wereldwijde productie van PLA ligt rond de 250 kton/jaar.
Huidige voordelen van PLA in vergelijking met andere biopolymeren zijn de relatief lage prijs, commerciële beschikbaarheid van verschillende grades (voor veel processen en toepassingen), transparantie, hoge glans en hoge stijfheid (vergelijkbaar met polystyreen). Nadelen van PLA zijn de lage gebruikstemperatuur en smeltsterkte; een ander nadeel is dat het materiaal van zichzelf bros is en een lage scheursterkte heeft.
PLA wordt vooral toegepast in verpakkingsmaterialen en textielvezels. Deze toepassingen zijn in volume ongeveer even groot. Voorbeelden van op de markt beschikbare verpakkingsmaterialen op basis van PLA zijn onder andere folies, flessen, bekers en schuimtrays. PLA-vezels worden gebruikt voor de productie van kleding en meubeltextiel. Nieuw is het gebruik van PLA-schuim als isolatiemateriaal in de bouw. In deze toepassing is PLA-schuim een alternatief voor PS-schuim (BioFoam van Synbra, zie ook pagina 21).
Er is een toenemende vraag naar PLA voor het gebruik in duurzame toepassingen zoals elektronica en automobielonderdelen. Hittebestendig PLA helpt om deze nieuwe toepassingen mogelijk te maken [41].

3.6.2 Biobased route naar PLA

Het monomeer van PLA is melkzuur dat door fermentatie van suikers wordt verkregen (zie het schema op pagina 40). Verschillende micro-organismen kunnen melkzuur produceren, maar voor commerciële toepassingen wordt vaak *Lactobacillus* toegepast. Tijdens de fermentatie worden twee moleculen melkzuur gevormd uit één molecuul glucose via de glycolyse route; dit geeft een theoretisch rendement van 100% [73]. Dit in tegenstelling tot bijvoorbeeld ethanol, waarbij naast twee moleculen ethanol ook

twee moleculen CO_2 worden gevormd, waardoor het theoretisch rendement is verlaagd tot 51%.
Het melkzuur wordt gedimeriseerd tot lactide, gevolgd door ringopeningpolymerisatie tot PLA. PLA is een voorbeeld van een polymeer dat uitsluitend uit hernieuwbare grondstoffen via een biotechnologische route wordt geproduceerd.

3.6.3 Groene bouwsteen en producenten

Melkzuur (C3)

Melkzuur is een bulkproduct met van oorsprong applicaties in de voedsel-, farmaceutische- en persoonlijkeverzorgingmarkt. Als bouwsteen voor PLA heeft melkzuur de potentie om aanzienlijk te groeien wat betreft marktvolume.
Producenten van melkzuur wereldwijd zijn Purac (Nederland, wereldmarktleider), Galactic (België), NatureWorks (VS) en ADM (VS). Huidige productie van melkzuur ligt rond 300-400 kton/jaar en een marktprijs van 1000-1200 €/ton [74].
Purac produceert melkzuur en lactide als eindproduct en verkoopt dit aan klanten zoals Synbra dat er PLA-schuim van maakt (Biofoam). Galactic en NatureWorks LLC produceren melkzuur en polymeriseren dit vervolgens tot PLA. Galactic is ook actief in de recycling van PLA door het inzamelen van PLA-producten en deze weer af te breken tot melkzuur [75]. NatureWorks LLC, een joint venture van Cargill en Teijin, is de grootste producent van PLA met een capaciteit van 140 kton/jaar.
Voor de productie van melkzuur is er een verschuiving gaande naar landen met lage lonen en lage suikerprijzen. Momenteel wordt er geen melkzuur geproduceerd uit Nederlandse gewassen. Gezien de snel groeiende PLA-markt zijn ook andere bedrijven gestart met de productie van PLA.

3.6.4 Ontwikkelingen

Momenteel wordt melkzuur geproduceerd uit suiker- en zetmeelrijke biomassa zoals suikerriet, maïs en tapioca. Echter, voor een duurzaam productieproces op een schaal die voldoet aan de toekomstige eisen voor bioplastics zoals PLA wordt het benutten van non-food biomassa zoals lignocellulose een noodzaak. Vergeleken met suiker- en zetmeelrijke biomassa is lignocellulose een complexe bron van suikers en verschillende stappen zijn nodig (zoals een voorbehandeling) om de suiker te isoleren en geschikt te maken voor fermentatie naar melkzuur. Binnen het onderzoeksprogramma BE-Basic wordt hier door verschillende bedrijven aan gewerkt [71].
Dat melkzuur en PLA grote potentie hebben blijkt ook uit de strategiewijziging van CSM: CSM heeft recent aangekondigd de bakkerijproductendivisie geheel af te stoten en de focus te verleggen naar Purac voor de productie van biobased melkzuur en PLA [76].

4 Polyamides

4.1 Introductie

Polyamides, beter bekend onder de generieke naam nylons, vormen een belangrijke klasse van hoogwaardige kunststoffen (engineering plastics). Ze worden geproduceerd via polycondensatie van een dizuur en een diamine, of via ringopeningpolymerisatie van een lactam (cyclische verbinding met een amidegroep) [41]. Polyamides worden genoemd naar het aantal koolstofatomen van elk van de monomeren, waarbij het eerste getal overeenkomt met de diamine en het tweede getal met het dizuur. De biobased routes van de verschillende polyamides zijn schematisch weergegeven op de volgende pagina.

4.2 Algemene informatie

4.2.1 Polyamide 11

Polyamide 11 is een voorbeeld van een volledig biobased materiaal dat al jaren op commerciële schaal wordt geproduceerd. Het monomeer van PA 11 is 11-amino-undecaanzuur (C11), een derivaat van castorolie. PA 11 is een hoogwaardige kunststof. Arkema is de enige producent van PA 11 onder de merknaam Rilsan® met een productievolume van 10 kton/jaar [77].

4.2.2 Polyamide 6,6 en polyamide 6

Zeer bekende polyamides of nylons zijn polyamide 6,6 (uit 1,6-hexaandiamine (C6) en adipinezuur (C6)) en polyamide 6 (uit caprolactam). Beide polyamides worden breed toegepast.

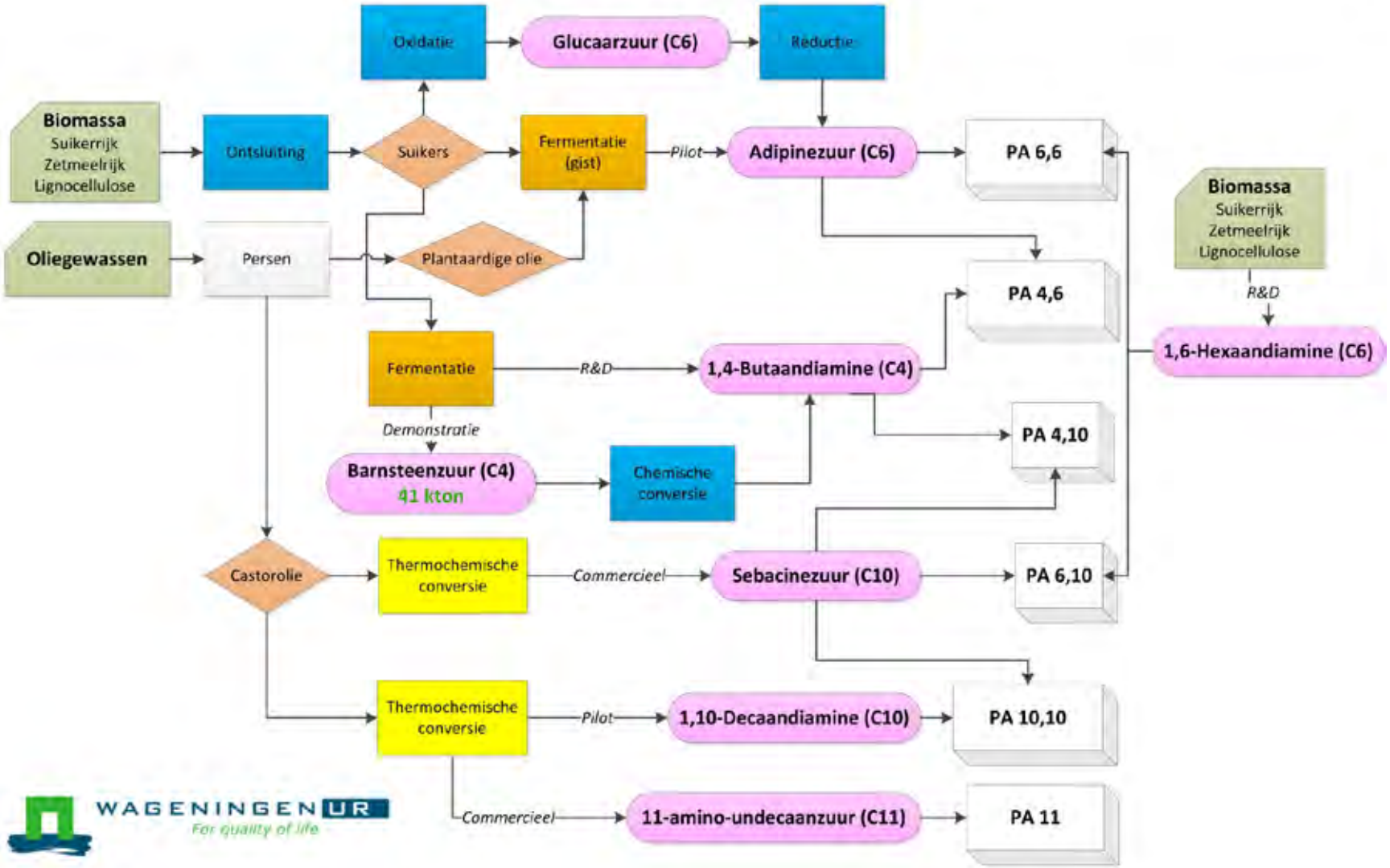
4.2.3 Polyamide 4,6

Polyamide 4,6 wordt verkregen door polycondensatie van 1,4-butaandiamine (C4) en adipinezuur (C6). Polyamide 4,6 wordt door DSM uit petrochemische grondstoffen geproduceerd onder de merknaam Stanyl®, een engineering plastic met een hoge kristalliniteit en smelttemperatuur [78].

4.2.4 Polyamide 6,10

Polyamide 6,10 is een engineering plastic voor nichemarkten. De monomeren voor polyamide 6,10 zijn 1,6-hexaandiamine (C6) en sebacinezuur (C10). Polyamide 6,10 wordt op commerciële schaal door verschillende bedrijven geproduceerd (DuPont [79], BASF, Toray). Door het gebruik van castorolie als grondstof voor het dizuur is deze polyamide gedeeltelijk biobased (ongeveer 60% van de koolstof).

Polyamides


Oxidatie
Glucaarzuur (C6)
Reductie
Biomassa
Suikerrijk
Zetmeelrijk
Lignocellulose
Ontsluiting
Suikers
Fermentatie (gist)
Pilot
Adipinezuur (C6)
PA 6,6
Oliegewassen
Persen
Plantaardige olie
PA 4,6
Biomassa
Suikerrijk
Zetmeelrijk
Lignocellulose
R&D
1,6-Hexaandiamine (C6)
Fermentatie
R&D
1,4-Butaandiamine (C4)
Demonstratie
PA 4,10
Barnsteenzuur (C4)
41 kton
Chemische conversie
Castorolie
Thermochemische conversie
Commercieel
Sebacinezuur (C10)
PA 6,10
Thermochemische conversie
Pilot
1,10-Decaandiamine (C10)
PA 10,10
Commercieel
11-amino-undecaanzuur (C11)
PA 11
WAGENINGEN UR
For quality of life

4.2.5 Polyamide 10,10

Polyamide 10,10 wordt verkregen door polymersatie van 1,10-decaandiamine (C10) en sebacinezuur (C10). Het dizuur wordt al biobased geproduceerd uit castorolie (zie polyamide 6,10) maar ook 1,10-decaandiamine is een derivaat van castorolie. Op deze wijze wordt een polyamide verkregen dat tot 99% bestaat uit biobased materialen (% biobased koolstof in het polymeer) [80]. Dit materiaal wordt door EMS-Grivory geproduceerd onder de merknaam Grilamid® 1S en door Evonik onder de merknaam TEGOLON® ECO 10-10 [81].

4.2.6 Polyamide 4,10

Polyamide 4,10 wordt verkregen door polymerisatie van 1,4-butaandiamine (C4) en sebacinezuur (C10). Beide componenten kunnen via een biobased route verkregen worden. Door DSM wordt polyamide 4,10 geproduceerd onder de merknaam EcoPaXXä [82] met sebacinezuur als biobased component.

4.3 Groene bouwstenen en producenten

Een belangrijke grondstof voor polyamides is castorolie (ricinusolie, wonderolie). Deze olie wordt gewonnen uit de tropische plant *Ricinus communis* die groeit in India, Brazilië en China. De bonen van deze plant bevatten ongeveer 45% castorolie.
Castorolie bestaat voor een groot deel (85%) uit ricinolzuur, een onverzadigd vetzuur met één hydroxygroep. Het vormt de grondstof voor componenten in verschillende polyamides zoals hierboven beschreven. Naast castorolie vormen ook andere plantaardige oliën en suikers de grondstoffen voor polyamides. De biobased routes naar polyamides zijn schematisch weergegeven op pagina 46.

Butaandiamine (C4)

Biobased productie van 1,4-butaandiamine is mogelijk via chemische conversie van barnsteenzuur [83]. Ook wordt er onderzoek gedaan naar de biotechnologische productie van 1,4-butaandiamine door fermentatie met bacteriën (*E.coli)* [84].

Hexaandiamine (C6)

Hexaandiamine wordt momenteel geproduceerd uit petrochemisch butadieen of propeen. Gezien de ontwikkelingen voor biobased propeen en butadieen zijn er mogelijkheden voor biobased 1,6-hexaandiamine.

BioAmber

BioAmber heeft plannen om biobased 1,6-hexaandiamine te produceren uit hernieuwbare grondstoffen. Ze willen het platform barnsteenzuur (C4) verder

uitbreiden naar C6-bouwstenen voor chemicaliën, waaronder 1,6-hexaandiamine, adipinezuur en caprolactam voor de productie van polyamide 6 en polyamide 6,6 [85].

Adipinezuur (C6)

Adipinezuur is één van de belangrijkste alifatische dizuren met een wereldwijde productie van 4.000 kton/jaar [2]. Momenteel wordt adipinezuur van benzeen gemaakt. Biobased routes zijn mogelijk via fermentatie of chemische conversie. Biobased adipinezuur wordt op dit moment nog niet geproduceerd, maar het is de verwachting dat de commerciële productie in 2016 rond 450 ton/jaar ligt, met name door bedrijven zoals Verdezyne, Rennovia en DSM, maar ook andere bedrijven zullen hierop inspringen (b.v. BioAmber).

Verdezyne

Het Amerikaanse biotechbedrijf Verdezyne [86] heeft een gist ontwikkeld die in één stap adipinezuur kan produceren uit plantaardige oliën [87] en suikers [88]. Verdezyne heeft in Californië een pilotfaciliteit geopend voor productie van adipinezuur met als einddoel het maken van polyurethaanharsen (zie volgend hoofdstuk). Een aantal grote industriële partijen als DSM en BP zijn partner in dit project. Verdezyne claimt dat de nieuwe gist die ze ontwikkeld hebben de productie van adipinezuur mogelijk maakt tegen lagere kosten dan huidige petrochemische productieprocessen. Verder heeft DSM in 2011 aangekondigd ook andere routes te verkennen voor de ontwikkeling van biobased adipinezuur [89].

Rennovia

Dat er naast fermentatie ook chemische conversie van suiker tot adipinezuur mogelijk is blijkt uit de activiteiten van Rennovia. Zij werken aan de chemisch-katalytische omzetting van glucose naar adipinezuur via oxidatie naar glucaarzuur gevolgd door reductie [90].

Decaandiamine (C10), sebacinezuur (C10), amino-undecaanzuur (C11)

1,10-Decaandiamine, sebacinezuur [1] en 11-amino-undecaanzuur worden uit castorolie geproduceerd.

4.4 Ontwikkelingen

Polyamide 6 wordt door een groot aantal bedrijven geproduceerd door ringopeningpolymerisatie van caprolactam, een cyclisch amide uit petrochemische grondstoffen (b.v. Arkema, BASF, DSM, DuPont [1]). Er wordt momenteel veel onderzoek gedaan naar biobased routes voor caprolactam, onder meer door BioAmber [85].

5 Polyurethanen

5.1 Introductie

Polyurethanen vormen een familie van polymeren met een breed scala aan eigenschappen en toepassingen. Polyurethanen worden gevormd door polymerisatie van polyolen (verbinding met twee of meer hydroxylgroepen) met (di-)isocyanaten (verbinding met twee of meer isocyanaatgroepen). De uiteindelijke eigenschappen van polyurethanen worden bepaald door de karakteristieken van de polyolen en isocyanaten. Huidige toepassingen variëren van zachte en harde schuimen tot coatings, lijmen en kitten.
De totale productie van polyurethanen wereldwijd met daarin polyolen uit hernieuwbare oorsprong wordt geschat op 28 kton. Dit is qua volume nog beperkt als dit wordt afgezet tegen de totale productie van petrochemisch gebaseerde polyurethanen, namelijk 14.000 kton [2].

5.2 Biobased routes

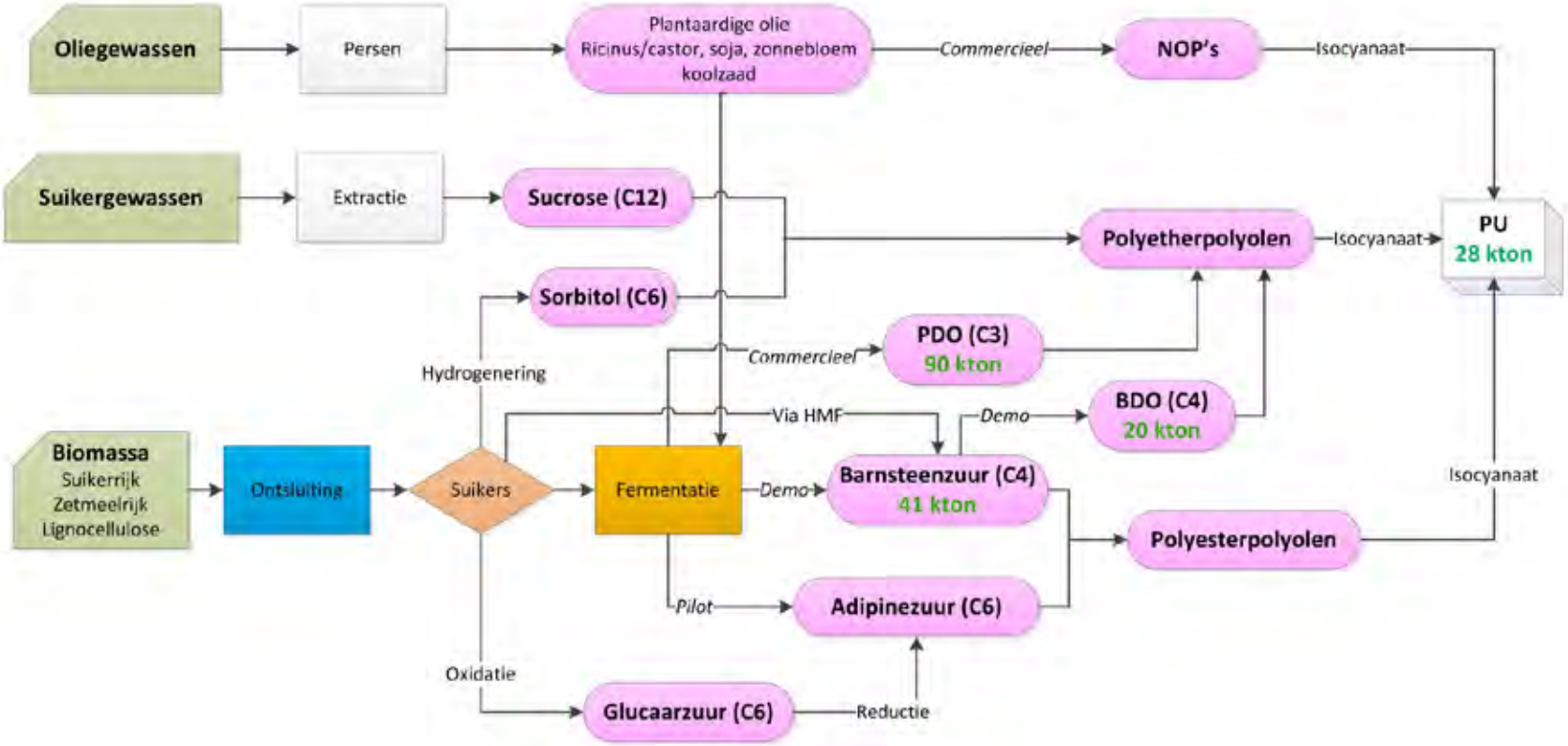
Ontwikkelingen op het gebied van biobased polyurethanen richten zich zowel op biobased polyolen als isocyanaten, met de nadruk op polyolen.

Diverse grote internationale producenten brengen biobased polyolen op de markt die specifiek geschikt zijn voor toepassing in polyurethanen. Deze hebben de volgende biobased oorsprong:

- Polyolen uit natuurlijke oliën (NOP's, Natural Oil Polyols)
- Polyetherpolyolen via dialcoholen PDO en BDO
- Polyetherpolyolen op basis van suikers (sorbitol en sucrose)
- Polyesterpolyolen via de dizuren barnsteenzuur en adipinezuur

De biobased routes naar PU zijn weergegeven in het schema op pagina 50. Naast de polyolen wordt er ook gewerkt aan biobased isocyanaten, maar ontwikkelingen zijn nog beperkt. Voor de productie van isocyanaten wordt meestal eerst de amine-verbinding gemaakt die vervolgens door reactie met fosgeen wordt omgezet naar een isocyanaat. Het is mogelijk om isocyanaten te produceren uit vetzuren, maar productie van deze isocyanaten is nog beperkt door te lage reactiviteit en te hoge kosten [91].

Polyurethanen



WAGENINGEN UR
For quality of life

5.3 Groene bouwstenen en producenten

Polyolen uit NOP's

Natuurlijke (plantaardige) oliën zijn esters van glycerol (zie pagina 25) en vetzuren. Een belangrijke grondstof voor polyurethanen is castorolie (zie pagina 47). Castorolie bestaat voor een groot deel uit onverzadigd vetzuur. Dit vetzuur heeft in het midden van de koolstofketen een dubbele binding en daarnaast een hydroxylgroep. Door deze reactiviteit is het zeer geschikt als ingrediënt voor polyurethanen.
Aan de ontwikkeling van polyolen uit andere, mogelijk goedkopere, plantaardige oliën zoals soja-, zonnebloem- of koolzaadolie wordt gewerkt. Het aantal mogelijkheden om polyolen te produceren uit plantaardige olie is bijna onbegrensd.

Bedrijven als Cargill, Dow, Bayer, Urethane Soy System en BASF brengen PU op basis van polyolen uit plantaardige oliën commercieel op de markt. Het marktvolume van deze producten groeit en toepassing hiervan richt zich hoofdzakelijk op harde isolatieschuimtoepassingen in de bouw, koelkasten en pijpleidingen.

Cargill
Cargill produceert biobased polyolen (BioOH) op basis van sojaolie [92]. Deze BioOH-polyolen worden vooral toegepast in flexibele polyurethaanschuimen voor meubels en auto's.

Bayer
Bayer heeft in juli 2011 aangekondigd 8.5 M€ te investeren in uitbreiding van hun polyolactiviteiten in South Charleston (VS), waar ze polyolen uit castorolie produceren [93]. De focus ligt op het verbeteren van de downstream processen en het verlagen van de hoeveelheid restanten van chemicaliën in de polyolen.

Polyetherpolyolen via PDO en BDO

Een andere bouwsteen is PDO, een dialcohol dat wordt gemaakt via fermentatie van suikers uit met name maïs (zie pagina 32). PDO wordt gebruikt als basis voor het maken van polyetherpolyolen voor polyurethanen. Naast PDO kan ook BDO (zie pagina 37) worden toegepast.

Omzetting van PDO naar polyetherpolyolen en vervolgens polymerisatie met isocyanaten levert polyurethanen die zeer geschikt zijn voor toepassing in textiel, coatings en engineering plastics. Naast vele andere bedrijven is het Spaanse bedrijf

Merquinsa een producent van polyurethanen op basis van Susterra® (PDO van DuPont), waarvan het hernieuwbare aandeel 60% bedraagt met een productievolume van 10 kton.

Polyetherpolyolen op basis van suiker

Voor het maken van harde polyurethaanschuimen op basis van polyetherpolyolen worden sorbitol (Huntsman, Cargill) en sucrose (Bayer) vaak als basisalcoholen gebruikt. Beide stoffen kunnen eenvoudig uit suiker of suikergewassen worden gewonnen. Reactie van het polyetherpolyol met isocyanaat levert het harde polyurethaanschuim.

Polyesterpolyolen via barnsteenzuur en adipinezuur

Een andere hoofdroute naast polyetherpolyolen vormen de polyesterpolyolen. Deze esters worden gemaakt door dizuren te veresteren met dialcoholen. Als biobased dizuren worden barnsteenzuur (zie pagina 35) en adipinezuur (zie pagina 48) het meeste toegepast. De polyesterpolyolen geven andere mechanische eigenschappen aan het polyurethaan, zoals hogere slijtvastheid, grotere oplosmiddelbestendigheid en grotere krasbestendigheid.

5.4 Ontwikkelingen

In verschillende laboratoria in de wereld wordt onderzoek gedaan naar isocyanaat-vrije routes voor de productie van polyurethanen, vooral voor coatings en lijmen met vergelijkbare eigenschappen. Via deze routes wordt wel een urethaanbinding gevormd maar dan via een andere chemische reactie.
Onderzoek toont aan dat het maken van biobased isocyanaten op labschaal mogelijk is. Het zal echter nog veel R&D-inspanningen vergen om deze ontwikkeling naar pilotschaal en industriële schaal te brengen zodat volledig biobased polyurethanen gemaakt kunnen worden.

6 Synthetische rubbers

6.1 Introductie

Rubbers zijn elastische materialen (elastomeren) die zich aanpassen onder druk of rek, en daarna kunnen terugkeren naar hun oorspronkelijke afmeting of geometrische vorm. Dit elastische gedrag wordt veroorzaakt door de lange polymeerketens die (licht) gecrosslinked zijn waardoor vervormingen omkeerbaar worden en doordat ze bij normale gebruikstemperatuur in de rubbertoestand zijn. Bij lagere temperaturen wordt rubber hard.
De wereldproductie van rubber is ongeveer 22.000 kton, waarvan natuurrubber een aandeel heeft van ongeveer een derde. Natuurrubber wordt hoofdzakelijk geproduceerd in Zuidoost-Azië. Natuurrubber (polyisopreen) is een polymerisatieproduct van cis-1,4-isopreen. Hoewel polyisopreen ook synthetisch kan worden gemaakt heeft natuurrubber een groot marktaandeel behouden. Door de afhankelijkheid van latex van de Heveaboom als enige bron van natuurrubber wordt er gewerkt aan alternatieve bronnen voor natuurrubber. In dit hoofdstuk worden de biobased routes naar de synthetische rubbers polyisopreen, polyisobuteen en polybutadiëen beschreven.

6.2 Polyisopreen

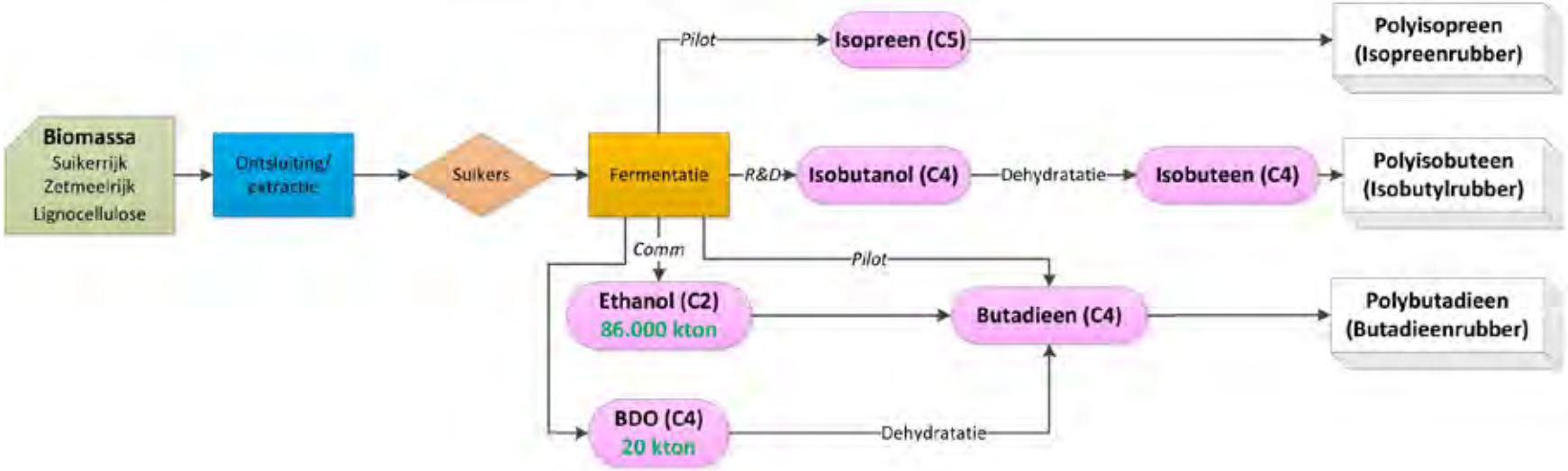
6.2.1 Algemene informatie

Polyisopreen of isopreenrubber wordt met name toegepast voor het maken van autobanden, naast andere producten als medische handschoenen, golfballen en lijmen. Daarmee vormt de autobandenindustrie een belangrijke drijvende kracht om biobased routes voor polyisopreen te ontwikkelen. In de afgelopen jaren zijn er verschillende samenwerkingsverbanden tussen autobandenfabrikanten en de chemische industrie opgezet om biobased polyisopreen te gaan maken.

6.2.2 Biobased routes

Isopreen, het monomeer voor polyisopreen, kan door fermentatie uit suikers geproduceerd worden. Dit is schematisch weergegeven op de volgende pagina.
Polymerisatie van isopreen geeft vervolgens polyisopreen.

Synthetische rubbers



6.2.3 Groene bouwsteen en producenten

Isopreen (C5)

Isopreen wordt voornamelijk toegepast in synthetische rubbers. Aan de biobased productie van isopreen wordt door de volgende bedrijven gewerkt:

Goodyear en Genencor

Goodyear heeft een samenwerking opgestart met Genencor (onderdeel van DuPont) [94, 95]. De ontwikkeling is redelijk ver en heeft geleid tot een demonstratie van een 'proof of technology' biobased polyisopreen autoband op de International Motor Show in Geneve 2012. In de samenwerking ontwikkelt Genencor het proces om isopreen te maken, waarna Goodyear het isopreen polymeriseert tot polyisopreen en de autoband produceert. De bedrijven willen deze autoband de komende jaren op de markt gaan brengen. Een uitdaging in het aerobe (met zuurstof) fermentatieproces voor biobased isopreen is er voor te zorgen dat de zuurstof volledig door micro-organismen wordt omgezet omdat lage concentraties zuurstof met isopreen een explosief mengsel vormen [96].

Amyris en Michelin

Het Amerikaanse bedrijf Amyris heeft in 2011 een samenwerking opgestart met Michelin. Amyris heeft de ambitie om in 2015 biobased isopreen op commerciële schaal te gaan produceren [97]. Nadere informatie over productievolume en tijdspad wordt vooralsnog niet verstrekt door beide bedrijven.

Ajinomoto en Bridgestone

Het Japanse chemiebedrijf Ajinomoto gaat biobased isopreen produceren voor de bandenfabrikant Bridgestone. De huidige stand van deze ontwikkeling is dat isopreen op labschaal gemaakt wordt door Ajinomoto, waarmee Bidgestone polyisopreen heeft kunnen maken. Ze hebben echter nog geen band kunnen produceren. Beide bedrijven hebben plannen om deze ontwikkeling verder te trekken in 2013 [98, 99], maar informatie over capaciteit en tijdspad wordt vooralsnog niet gegeven.

6.3 Polyisobuteen

6.3.1 Algemene informatie

Polyisobuteen of isobutylrubber wordt gekenmerkt door een zeer lage doorlaatbaarheid (permeabiliteit) van gas en vloeistof. Deze eigenschap maakt isobutylrubber zeer geschikt voor toepassing als binnenband, gasdichte laag aan binnenkant van

autobanden en in speciale toepassingen als beschermende kleding en farmaceutische verpakkingen.

6.3.2 Biobased route

Isobutylrubber kan uit biomassa worden gemaakt door suiker te fermenteren tot isobutanol. Vervolgens wordt het isobutanol via een dehydratatieproces omgezet naar isobuteen.
Polymerisatie van isobuteen resulteert in isobutylrubber (polyisobuteen) [100, 101].

6.3.3 Groene bouwsteen en producenten

Bouwstenen in de productie van isobutylrubber zijn isobutanol en isobuteen. Isobutanol is al beschreven bij de polyesters voor de productie van paraxyleen voor PET, hieronder volgt isobuteen:

Isobuteen (C4)

Isobuteen kan door dehydratatie worden geproduceerd uit isobutanol. De volgende bedrijven zijn actief op het gebied van isobuteen:

Gevo en Lanxess

De ontwikkeling van biobased isobutylrubber betreft een samenwerking tussen de bedrijven Gevo en Lanxess. Het Amerikaanse Gevo levert isobutanol aan Lanxess, de op één na grootste rubberfabrikant ter wereld. Lanxess werkt op zijn beurt aan de ontwikkeling van het dehydratatieproces om isobutanol om te zetten naar isobuteen. Dit proces is succesvol opgeschaald van laboratorium naar een kleine-schaal productiereactor. Testen tonen aan dat het biobased isobutylrubber voldoet aan de strenge eisen die de bandenindustrie stelt aan hun rubberproducten [102].

Global Bioenergies

Het Franse bedrijf Global Bioenergies ontwikkelt een biobased route via een fermentatieproces van suikers uit biomassa naar isobuteen [103]. Global Bioenergies plant het in bedrijf nemen van een pilotfaciliteit met een capaciteit van 10 ton/jaar in 2013. Het bedrijf heeft de ambitie om de productie op te schalen naar demonstratieschaalgrootte in 2015 en naar commerciële schaal in 2017-2018. Daarnaast onderzoekt Global Bioenergies de mogelijkheid om isobuteen te maken uit koolstofmonoxide. Realisatie van een dergelijke route zal verder in de toekomst liggen.

6.4 Polybutadiëen

6.4.1 Algemene informatie

Polybutadiëen of butadiëenrubber wordt gekenmerkt door hoge slijtvastheid en lage rolweerstand maar bezit verminderde grip bij natte omstandigheden. Als rubber wordt het dan ook voornamelijk ingemengd in rubbermengsels voor bandenapplicaties. Verder wordt butadiëen gecopolymeriseerd met acrylonitril en/of styreen om een slagvast materiaal te verkrijgen. Puur polybutadiëen wordt toegepast in golfballen vanwege de veerkracht.

6.4.2 Biobased route

Het monomeer voor polybutadiëen is butadiëen (1,3-butadiëen). Huidige productie is uit petrochemische grondstoffen, maar butadiëen kan ook uit hernieuwbare grondstoffen geproduceerd worden via de volgende routes (zie het schema op pagina 54):

1. Via ethanol naar butadieen
2. Door fermentatie van suikers tot dialcoholen zoals BDO, gevolgd door dehydratatie tot butadiëen
3. Door fermentatie van suiker tot butadiëen

6.4.3 Groene bouwsteen en producenten

Butadiëen

Butadiëen wordt momenteel met een productievolume van ongeveer 11.000 kton geproduceerd uit petrochemische grondstoffen voor toepassing in polymeren (zoals synthetische rubbers) en voor de productie van hexaandiamine en BDO. De volgende bedrijven werken aan biobased butadieen:

Genomatica

Genomatica heeft een biobased route ontwikkeld om butadiëen te produceren via fermentatie van suikers [104] (route 3). De huidige stand van zaken is dat Genomatica in staat is om biobased butadiëen op kilogramschaal te produceren. Het heeft plannen om naast de productie van BDO in de toekomst een commercieel proces te bouwen voor de productie van butadiëen. Nadere bijzonderheden hierover heeft Genomatica nog niet bekend gemaakt [105].

Synthos en Global Bioenergies

De Poolse rubberproducent Synthos is een samenwerking aangegaan met Global Bioenergies voor de ontwikkeling van biobased butadiëen en verdere ontwikkeling naar butadiëenrubber [106]. Informatie over het proces, geplande capaciteit en tijdspad wordt vooralsnog niet gegeven.

6.5 Ontwikkelingen

De huidige biobased ontwikkelingen voor butadiëen maar ook etheen, propeen en styreen maken het mogelijk om in de toekomst ook allerlei andere rubbers en kunststoffen te maken zoals EPDM rubber (etheen-propeen-diëen), SBR (styreen-butadiëen rubber) en ABS (acrylonitril-butadiëen-styreen). Hiervoor zijn echter nog veel investeringen in geld en tijd nodig.

7 Ontwikkelingen & vooruitzichten

Groene bouwstenen maken een enorme groei door. Overheden sturen hierop aan met eisen op het gebied van duurzame productie en CO_2-reductie, maar ook consumenten hebben behoefte aan milieuvriendelijke producten en zijn bereid hiervoor meer te betalen. Met name de zogenaamde drop-ins, bouwstenen die chemisch identiek zijn aan de petrochemische tegenhangers, zijn sterk in opkomst. Een groot voordeel van de nieuwe generatie biobased plastics op basis van groene bouwstenen is dat deze qua performance de competitie met petrochemische plastics goed aankunnen; de eigenschappen zijn soms identiek en in enkele gevallen zelfs beter.

Capaciteit groeit daar waar goedkope biomassa voorhanden is omdat de prijs van ruwe grondstoffen nog steeds één van de belangrijkste factoren is in de economische haalbaarheid van een biobased product. Zo heeft bijvoorbeeld Noord-Amerika maïszetmeel, Zuid-Amerika suikerriet en in Azië groeien beide gewassen. Daarnaast zijn lage lonen en strategische allianties essentieel voor succes. Maar naast deze zogenaamde 1^{e}-generatie gewassen wordt er ook hard gewerkt aan de ontwikkeling van technologie met 2^{e}-generatie biomassa als grondstof voor chemische bouwstenen. Fabrieken worden ontworpen waarbij 1^{e}-generatie wordt geïntegreerd met 2^{e}-generatie (reststromen, veelal lignocellulose) om zo efficiënt mogelijk met de biomassa om te gaan: voorbeelden zijn suiker uit graan en stro, of uit suikerriet en suikerrietbagasse, of uit maïs en maïsstro.

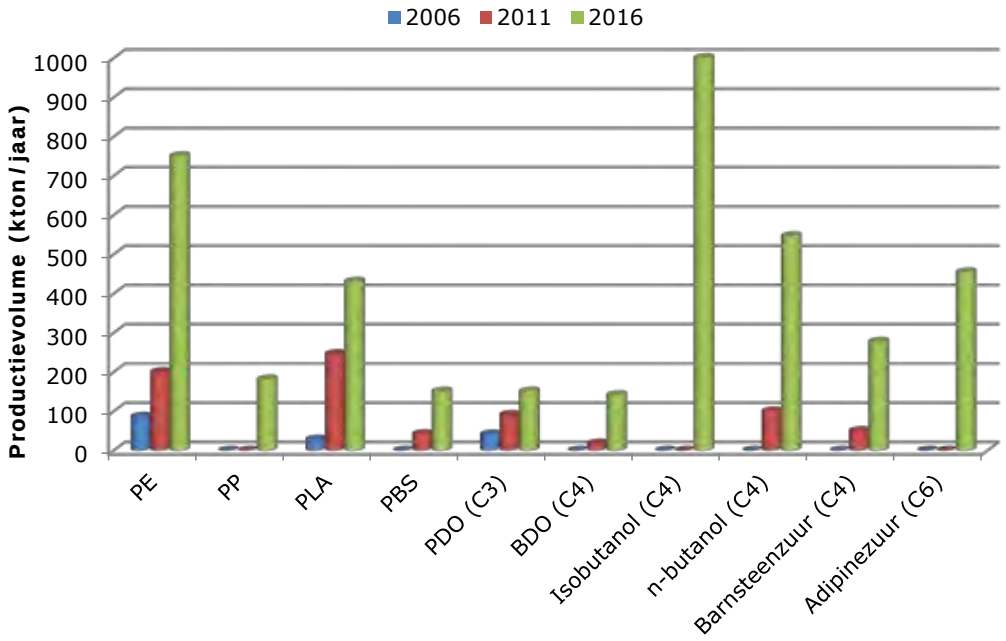
Deze publicatie geeft een overzicht van technologische mogelijkheden voor de productie van chemische bouwstenen uit hernieuwbare grondstoffen. Daarbij is geen onderscheid gemaakt tussen 1^{e}- of 2^{e}-generatie biomassa. De meeste voorbeelden van industriële productie zijn gebaseerd op 1^{e}-generatie grondstoffen omdat 2^{e}-generatie economisch nog niet rendabel is; vaak wordt wel vermeld in persberichten dat 2^{e}-generatie in de R&D-fase zit.

De transitie van petrochemische grondstoffen naar hernieuwbare grondstoffen verloopt in stappen, en bedrijven werken in eerste instantie met zo zuiver mogelijke grondstoffen zoals suiker uit suikerriet en zetmeel uit tarwe of maïs. Als dit succesvol blijkt kan de volgende stap worden genomen, bijvoorbeeld suiker uit lignocellulose als grondstof. Deze suikerstromen zijn echter aanzienlijk minder zuiver waardoor de productie van chemische bouwstenen een grotere uitdaging vormt vergeleken met zuivere grondstofstromen. Daarbij ontstaan ook reststromen zoals lignine waarvoor een toepassing gevonden moet worden om een economisch haalbaar proces te krijgen.

In de tabel hieronder is een samenvatting gemaakt van bedrijven die biobased polymeren of chemische bouwstenen (willen gaan) produceren uit hernieuwbare grondstoffen. Met name de productie van alcoholen zoals ethanol, *n*-butanol en isobutanol gaat enorm groeien, al dan niet meeliftend op de productie van biobrandstoffen. Want naast toepassing als biobrandstof zijn deze componenten belangrijke bouwstenen voor de chemie. Bekendste voorbeeld hierbij is de productie van etheen voor vinylpolymeren zoals PE en PP. Met een verzadigde bioethanolmarkt wordt ook gezocht naar andere mogelijkheden zoals het ombouwen van bioethanolfabrieken naar isobutanol of *n*-butanol.

Bedrijven met (geplande) biobased productie	
Polymeren	
PE	Braskem, Dow Chemical, Mitsui
PP	Braskem, Mitsui, Toyota, Sinopec
PLA	Galactic, NatureWorks, Synbra
PBS	Mitsubishi, Showa Denka, Anqing Hexing, PTT
Polyesters	Avantium (PEF), DuPont (PTT)
Polyurethanen	Cargill, Dow, Bayer, Urethane Soy Systems, BASF, Metabolic Explorer
Polyamides	DSM, DuPont, BASF, Toray, EMS-Grivory, Evonik, Arkema
Chemische bouwstenen	
Azijnzuur (C2)	Wacker Chemie
Ethyleenglycol (C2)	India Glycols
PDO (C3)	DuPont-Tate &Lyle (joint venture)
Melkzuur (C3)	PURAC, Myriant, Galactic, NatureWorks, ADM
Acrylzuur (C3)	Myriant, OPXBio, DOW, Novozymes, Cargill, Arkema
Butadieen (C4)	Genomatica, Global Bioenergies
BDO (C4)	Myriant, Davy Process Technologies, Genomatica, Tate & Lyle, Novamont, Mitsubishi, Beta Renewables
n-Butanol (C4)	Eastman (Tetravitae), Cathay Industrial Biotech, Cobalt Technologies en Rhodia, Cobalt Technologies en Andritz, Green Biologics, Jilin Jian New Energy Group, Butamax (joint venture BP en DuPont)
Isobutanol (C4)	Gevo
Isobuteen (C4)	Lanxess, Global Bioenergies
Barnsteenzuur (C4)	BASF, BioAmber, DSM, Roquette, Mitsui, Myriant, PURAC, Reverdia (DSM & Roquette)
Levulinezuur (C5)	Biofine
Methylmethacrylaat (C5)	MRC (Mitsubishi Rayon), Evonik
Isopreen (C5)	Genencor (DuPont), Amyris, Ajinomoto
Adipinezuur (C6)	DSM, Rennovia, Verdezyne, Bioamber
2,5-FDCA (C6)	Avantium
Tereftaalzuur (C8)	Toray Industries, Virent
BTX	Anellotech

In onderstaand figuur wordt naast de huidige biobased productie (2011) en de situatie in 2006 ook een schatting gemaakt van productievolumes in 2016 voor een aantal polymeren en chemische bouwstenen [2]. Deze grafiek is mede gebaseerd op geverifieerde data van bedrijven zoals vermeld in deze publicatie.



Biobased productie van enkele polymeren en chemische bouwstenen in 2006, 2011 en een schatting voor 2016

Uit deze grafiek blijkt een enorme groei van de vinylpolymeren PE en PP, hoewel dit nog steeds maar een fractie is van de huidige wereldwijde productie van 88.000 kton voor PE en 47.000 kton voor PP. Ook van de relatief nieuwe polymeren PLA en PBS wordt een flinke groei verwacht.

Chemische bouwstenen die chemisch identiek zijn aan de petrochemische tegenhangers kunnen direct worden ingepast in de huidige industriële infrastructuur en op die manier een materiaal geheel of gedeeltelijk biobased maken. Voorbeelden hiervan zijn BDO, *n*-butanol en adipinezuur. Deze bouwstenen worden momenteel in grote volumes uit petrochemische grondstoffen geproduceerd en kunnen vervangen worden door de biobased varianten.

Daarnaast zijn er voorbeelden van nieuwe chemicaliën en materialen uit hernieuwbare grondstoffen met unieke eigenschappen die veelal niet of moeilijk uit petrochemische grondstoffen geproduceerd kunnen worden. Voorbeelden hiervan zijn melkzuur, PDO, isobutanol, barnsteenzuur en furanen. Rondom deze bouwstenen ontstaan nieuwe markten. Met name de bouwstenen die door hun structuur in veel verschillende polymeergroepen kunnen worden ingezet zijn veelbelovend en zullen snel groeien.

8 Referenties

1. Shen, L., J. Haufe, and M.K. Patel, *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics (PRO-BIP)*. 2009, Utrecht University: Utrecht.
2. Kersh, K., *Global biobased chemical capacity springs to scale* 2011, Lux Reserach Inc.
3. Braskem. *Green Products*. 2011; Available from: http://www.braskem.com/site.aspx/green-products.
4. Guderjahn, L. *Bioethanol production in Europe- sustainable and efficient*. in *8th European Bioethanol Technology Meeting*. 2012. Detmold.
5. IEA_Bioenergy_Task_39. *Status of 2nd Generation Biofuels Demonstration Facilities*. 2012; Available from: http://demoplants.bioenergy2020.eu/.
6. DSM. *DSM en POET maken belofte geavanceerde biobrandstoffen werkelijkheid in 2013*. 2012; Available from: http://www.dsm.com/nl_NL/dsmnl/public/home/pages/press-releases/01_12_DSM_en_POET_maken_belofte_geavanceerde_biobrandstoffen_werkelijkheid_in_2013.jsp.
7. De Guzman, D. *Dow, Mitsui JV in sugar polymers*. 2011; Available from: http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2011/07/dow-mitsui-jv-in-sugar-polymer.html.
8. Dow and Mitsui. *Dow and Mitsui to Create Platform for Biopolymers to Serve Packaging, Hygiene & Medical Markets* 2011; Available from: http://www.businesswire.com/news/dow/20110719005368/en.
9. Global_Bioenergies. *Global Bioenergies opens the way to bio-sourced propylene*. 2012; Available from: http://www.global-bioenergies.com/cp/cp_120502_production_isobutene_uk.pdf.
10. Amano, K., et al., *Isopropyl alcohol-producing bacterium having improved productivity by GntR destruction*. 2012, WO2012020833 (A1). p. 90pp.
11. Matsumoto, Y., et al., *Preparation of bacterial transformants highly producing isopropyl alcohol*. 2011, WO2011111638 (A1). p. 51pp.
12. Biotech, C.I. *Biobutanol*. 2012; Available from: http://www.cathaybiotech.com/en/products_Biosol.htm.
13. de Jong, E., et al., *Bio-based Chemicals; Value added products from biorefineries*. 2012, IEA Bioenergy, Task 42 Biorefinery.
14. Cobalt/Rhodia. *Cobalt and Rhodia to jointly develop bagasse based bio n-butanol market in Latin Amerika*. 2011; Available from: http://www.cobalttech.com/news/news-item/cobalt-and-rhodia-to-jointly-develop-bagasse-based-bio-n-butanol-market-in-/.
15. Cobalt, *Cobalt Technologies hits key commercial milestone with pretreatment process demonstration.* 2012.
16. Butamax_Advanced_Biofuels_LLC. *Butamax Advanced Biofuels*. 2012; Available from: http://www.butamax.com/_assets/pdf/butamax_advanced_biofuels_llc_fact_sheet.pdf.
17. Green_Biologics. *GBL raises £4.9 million to deliver bio-butanol for biochemicals and biofuels*. 2010; Available from: http://www.butanol.com/.
18. Solvert. *The next step in sustainable resource management*. 2011; Available from: http://www.solvertltd.co.uk/technology.html.
19. Solvay. *Solvay Indupa, as a responsible and innovative company which respects citizens, adopts an integrated management policy focused on*

sustainable development. 2011; Available from: http://www.solvayplastics.com/sites/solvayplastics/EN/vinyls/Solvay_Indupa/Pages/SustainabilityInnovation.aspx.
20. BioPol. *Production of bio-based PVC in Brazil*. 2010; Available from: http://biopol.free.fr/index.php/production-of-bio-based-pvc-in-brazil/.
21. Van Haveren, J., E.L. Scott, and J. Sanders, *Bulk chemicals from biomass.* Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2008. **2**(1): p. 41-57.
22. BPM. *Bulkchemicaliën styreen en acrylzuur uit plantaardige grondstoffen*. 2011; Available from: http://www.biobasedperformancematerials.nl/nl/1229/9/0/32.
23. Gosselink, R., *Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry*, in *Food and Biobased Research, WUR*. 2011, Wageningen University: Wageningen.
24. Synbra. *BioFoam*. 2012; Available from: http://www.synbratechnology.nl/.
25. Food_and_Biobased_Research. *Groen piepschuim gemaakt uit suikerriet*. 2012; Available from: http://www.wageningenur.nl/nl/show/Groen-piepschuim-gemaakt-uit-suikerriet.htm.
26. De Guzman, D. *Wacker licenses bio-acetic acid process*. 2010; Available from: http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2010/04/wacker-licenses-bio-acetic-aci.html.
27. Huster, W. *Wacker eyes Green polymers production*. 2011; Available from: http://www.sesam-uae.com/sustainablematerials/presentations/02_wacker_huster.pdf.
28. De Guzman, D. *Mitsubishi develops bio-MMA*. 2011; Available from: http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2011/11/mitsubishi-develops-bio-mma.html.
29. Willke, T. and K.D. Vorlop, *Biotechnological production of itaconic acid.* Applied Microbiology and Biotechnology, 2001. **56**(3-4): p. 289-295.
30. Koops, A.J., et al., *Nucleotide sequences coding for cis-aconitic decarboxylase and use thereof*, in *PCT*. 2009.
31. Van Beilen, J.B. and Y. Poirier, *Production of renewable polymers from crop plants.* Plant Journal, 2008. **54**(4): p. 684-701.
32. Lynch, M.D., R.T. Gill, and T. Warnecke-Lipscomb, *Fermentative production of 3-hydroxypropionic acid using metabolically engineered microorganisms*. 2011, GB2473755 (A).
33. Novozymes. *Cargill and Novozymes to enable production of acrylic acid via 3HPA from renewable raw materials* 2008; Available from: http://www.novozymes.com/en/news/news-archive/Pages/44469.aspx.
34. Berry, A., *Production of 3-hydroxypropionic acid by metabolically engineered Escherichia coli*. 2009, WO2009089457 (A1).
35. DOW_OPXBIO. *Dow and OPXBIO Collaborating on Renewable Route to Acrylic Acid*. 2011; Available from: http://www.opxbiotechnologies.com/press/Dow_and_OPXBIO_Collaborating_on_Renewable_Route_to_Acrylic_Acid.php.
36. OPX_Biotechnologies. *OPXBIO Achieves Key Production Milestone for BioAcrylic*. 2012; Available from: http://www.opxbiotechnologies.com/press/opxbio-milestone-for-bioacrylic.php.

37. Myriant. *Myriant Develops Proprietary Process to Produce Bio-Acrylic Acid*. 2012; Available from: http://www.myriant.com/media/press-releases/myriant-develops-proprietary-process-to-produce-bio-acrylic-acid.cfm.
38. Ozmeral, C., et al., *Catalytic dehydration of lactic acid and lactic acid esters*. 2012, WO2012033845 (A2).
39. Arkema. *Arkema to lead research project on «biobased acrylics» in Lorraine region of France* 2010; Available from: http://www.arkema.com/group/en/press/pr_detail.page?p_filepath=/templatedata/Content/Press_Release/data/en/2010/100308_arkema_to_lead_research_project_on_biobased_acrylics_in_lorraine_region_of_france_.xml.
40. de Jong, E., et al., *Furandicarboxylic acid (FDCA), a versatile building block for a very interesting class of polyesters*, in *Biobased Monomers, polymers and materials*, P. Smith, Editor. 2012, American Chemical Society.
41. Bolck, C.H., J. Ravenstijn, and K. Molenveld, *Biobased Plastics 2012*. Groene Grondstoffen, ed. P.F.H. Harmsen. 2011.
42. Bos, H., P. Harmsen, and B. Annevelink, *Task 2.1.2 Market and consumers; carbohydrates*, in *Star Colibri. D 2.1 Background information and biorefinery status, potential and sustainability*. 2010.
43. De Guzman, D. *Development of bio-paraxylene and PTA on the rise*. 2012; Available from: http://www.icis.com/Articles/2012/03/12/9539959/development-of-bio-paraxylene-and-pta-on-the-rise.html.
44. Dongen, v. *The role of bioabased polymers at the Coca-Cola company*. 2011; Available from: http://www.sari-energy.org/PageFiles/What_We_Do/activities/worldbiofuelsmarkets/Presentations/BioBasedChemicalsCongress/Cees_van_Dongen.pdf
45. Limited, I.G. *MEG / DEG / TEG* 2012; Available from: http://www.indiaglycols.com/product_groups/monoethylene_glycol.htm.
46. Gevo. *Isobutanol*. 2012; Available from: http://www.gevo.com/about/company-overview/.
47. Bos, H.L. and J.P.M. Sanders, *Raw material demand and sourcing options for the development of a biobased chemical industry in Europe part 1: Estimation of maximum demand.* Submitted.
48. Sudolsky, D. *Anellotech biobased chemicals*. March 2011; Available from: http://www.sari-energy.org/PageFiles/What_We_Do/activities/worldbiofuelsmarkets/Presentations/BioBasedChemicalsCongress/David_Sudolsky.pdf.
49. Anellotech. *BTX*. 2012; Available from: http://www.anellotech.com/tech.html.
50. Toray_Industries. *Toray and Gevo Sign Bio-Paraxylene Offtake Agreement for the World's 1st Pilot-scale Fully Renewable, Bio-based Polyethylene Terephthalate (PET) Production*. 2012; Available from: http://www.toray.com/news/rd/nr120627.html.
51. Coca-Cola. *The Coca-Cola Company Announces Partnerships to Develop Commercial Solutions for Plastic Bottles Made Entirely From Plants*. 2011; Available from: http://www.thecoca-colacompany.com/dynamic/press_center/2011/12/plantbottle-partnerships.html.
52. DuPont. *Sorona® renewably sourced fiber*. 2011; Available from: http://www2.dupont.com/Sorona_Consumer/en_US/About_Sorona/About_Sorona/Renewably_Sourced.html.

53. METabolic-EXplorer. *METabolic EXplorer, announces launch of construction work on its first PDO manufacturing plant in Malaysia*. 2010; Available from: http://www.metabolic-explorer.com/images/dynmetex/biblio/fichiers/CPMETEX2010/PR_METabolic_EXplorer_1st_PDO_manufacturing_plant_in_Malaysia_021110.pdf.
54. Swicofill. *Polytrimethyleneterephthalate PTT*. 2012; Available from: http://www.swicofil.com/ptt.html.
55. Technology, C. *PTT Poly Canada, Canada*. Available from: http://www.chemicals-technology.com/projects/ptt/.
56. Myriant. *Partnerships for Commercial Manufacturing*. 2012; Available from: http://www.myriant.com/partnerships.htm.
57. Myriant. *Succinic acid*. 2012; Available from: http://www.myriant.com/succinicpage.htm.
58. Bioamber. *BioAmber and Mitsui & Co. to Build and Operate Plants Producing Succinic Acid and BDO*. 2011; Available from: http://www.bio-amber.com/bioamber/en/news/article?id=490.
59. DSM and Roquette. *Biogebaseerd barnsteenzuur*. 2012; Available from: http://www.dsm.com/nl_NL/dsmnl/public/home/pages/dsm_bio_based_products_services.jsp.
60. De Guzman, D. *Chemical industry awaits for bio-succinic acid potenial*. 2012; Available from: http://www.icis.com/Articles/Article.aspx?liArticleID=9527521&PrinterFriendly=true.
61. CSM. *BASF and CSM announce joint production development of biobased Succinic Acid*. Press release 2009 30 September 2009]; Joint Media Release]. Available from: http://www.csm.nl/_sana_/handlers/downloadfile.ashx?fileID=07556eed-e9d6-43c8-97c5-ab758fcd3a1f.
62. Girisuta, B., *Levulinic acid from lignocellulosic biomass (PhD-thesis)*. 2007, University of Groningen: Groningen.
63. Biofine. *Biofine technology*. 2011; Available from: http://www.biofinetechnology.com/.
64. Davy_Process_Technologies. *Myriant Technologies and Davy Process Technology join forces to integrate the Myriant bio-based Succinic Acid and Davy Butanediol technologies to offer a renewable and biobased Butanediol product*. 2011; Available from: http://www.davyprotech.com/pdfs/Myriant-Davy%20announcement.pdf.
65. Genomatica. *BDO*. Available from: http://www.genomatica.com/products/bdo/.
66. Bioamber. *NatureWorks and BioAmber Form Joint Venture to Commercialize New Bio-based Polymers. Two industry-leading companies join forces to expand the range of low carbon-footprint, high-performance, bio-based polymers*. 2012; Available from: http://www.bio-amber.com/bioamber/en/news/article?id=507.
67. Metabolix. *Metabolix Grants a patent license to NatureWorks LLC for New Biopolymer Blends*. 2012; Available from: http://ir.metabolix.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=657175.
68. de Jong, E. *Biomass conversion into YXY (furan) building blocks for polyester applications*. in *7th Conference on renewable resources and biorefineries* 2011. Brugge, Belgium.

69. Avantium. *Avantium raises EUR 30 Million to advance YXY Technology*. 2011; Available from: http://www.yxy.com/Avantium-raises-EUR-30-Million-to-advance-YXY-Technology/.
70. Bolck, C., *Bioplastics*, in *Serie Groene Grondstoffen*. 2006: Wageningen.
71. BE-Basic. Available from: http://www.be-basic.org/home.html.
72. Eerhart, A., M. Patel, and F. APC. *LCA of furanic based biofuels and biopolymers*. in *7th International conference on renewable resources and biorefineries*. 2011. Brugge, Belgium.
73. Jim Jem, K., J.F. van der Pol, and S. de Vos, *Microbial lactic acid, its polymer poly(lactic acid), and their industrial applications*, in *Plastics from bacteria: natural functions and applications*, G.Q. Chen, Editor. 2010, Springer-Verlag.
74. NNFCC, *Lactic acid factsheet*. 2011.
75. Galactic. *Loopla: The best end-of life option for PLA*. 2009; Available from: http://www.loopla.org/default.htm.
76. CSM. *CSM announces strategic transformation*. 2012; Available from: http://www.csmglobal.com/Corporate/Press/Press_Releases/CSM_announces_strategic_transformation.aspx.
77. Arkema. *Rilsan*. 2011; Available from: http://www.arkema.com/sites/group/en/products/detailed_sheets/technical_polymers/rilsan/home.page.
78. DSM. *Stanyl*. 2011; Available from: http://www.dsm.com/le/en_US/stanyl/html/innovations.htm.
79. DuPont. *Zytel*. 2011; Available from: http://www2.dupont.com/Plastics/en_US/Products/Zytel/zytelrs/index.html.
80. Sturzel, A., *Greenline, biobased polyamides from EMS-Grivory*. 2011.
81. Evonik. *TEGOLON® ECO 10-10 the first fully vegetable-based Nylon-10,10*. 2011; Available from: http://root.evonik.com/en/media/search/pages/news-details.aspx?newsid=24139.
82. Ligthard, R. *EcoPaXX the green performer*. 2011.
83. Werpy, T. and G. Petersen, *Volume I-Results of screening for potential candidates from sugars and syntehsis gas*, in *Top value added chemicals from biomass*. 2004, PNNL and NREL.
84. Qian, Z.-G., X.-X. Xia, and S.Y. Lee, *Metabolic engineering of Escherichia coli for the production of putrescine: A four carbon diamine.* Biotechnology and Bioengineering, 2009. **104**(4): p. 651-662.
85. BioAmber. 2011; Available from: http://www.bio-amber.com/bioamber/en/products/c6_chemicals.
86. Chai, C. *Verdezyne opens pilot plant for production of adipic acid*. 2011; Available from: http://urethaneblog.typepad.com/my_weblog/2011/12/bio-adipic-acid-plant-opens.html.
87. Verdezyne. *Verdezyne announces issuance of US patent on method for producing biobased adipic acid*. 2012; Available from: http://verdezyne.com/verdezyne/News/documents/AdipicAcidPR81512FINAL.pdf.
88. Picataggio, S. and T. Beardslee, *Genetic engineering of microorganisms for fermentative preparation of adipic acid*. 2011. p. 242pp.
89. De Guzman, D. *Green chemicals: DSM adds adipic acid to biobased chemicals portfolio*. 2011; Available

from: http://www.icis.com/Articles/2011/10/10/9498186/green-chemicals-dsm-adds-adipic-acid-to-bio-based-chemicals.html.
90. Rennovia. *Production of biobased chemicals from renewable feedstocks- an American opportunity*. 2011; Available from: http://www.rennovia.com/LinkClick.aspx?fileticket=_G2xXL0-Yes%3d&tabid=62.
91. Blaauw, R. and J. Van Haveren, *Fatty acid based polyols as building blocks for polyurethanes*. 2009, Food and Biobased Research, Wageningen UR: Wageningen.
92. Cargill. *The BioOH experience*. 2012; Available from: http://www.experiencebioh.com/.
93. The_Urethane_Blog. *Bayer Polyol Investments at South Charleston*. 2011; Available from: http://urethaneblog.typepad.com/my_weblog/2011/07/bayer-polyol-investments-at-south-charleston.html.
94. DuPont. Available from: http://www2.dupont.com/home/en-us/index.html.
95. Genencor. Available from: http://www.genencor.com/?gclid=CIqCwrCZ3LACFcwNtAodMRilwQ.
96. Morgan, M. *Biomaterials: the potential of bio-isoprene*. 2011; Available from: http://www.chemweek.com/chem_ideas/Guest-Author/Biomaterials-The-Potential-for-Bio-Isoprene_39990.html.
97. Amyris. Available from: www.amyris.com.
98. *Ajinomoto Co., Inc. and Bridgestone Corp. Jointly developing synthetic rubber from biomass *1 Pioneering new field with world's most advanced fermentation technology*. 2012; Available from: http://www.ajinomoto.com/about/press/g2012_05_31_2.html.
99. Bridgestone. Available from: www.bridgestone.com.
100. Bomgardner, M., *Making rubber from renewables.* Chemical and engineering news, 2011. **89**(50): p. 18-19.
101. Biopol. *Development of biobased isobutene for rubber industry*. 2011.
102. Lanxess. *Biobased butyl rubber successfully produced in tests* 2011; Available from: http://corporate.lanxess.com/en/corporate/about-lanxess/company-news/detail/18252/.
103. Global_Bioenergies. *Global Bioenergies on track with the development schedule of its bio-isobutene production process*. 2012; Available from: http://www.global-bioenergies.com/cp/cp_120502_production_isobutene_uk.pdf.
104. Burk, M.J., et al., *Engineered metabolic pathways for the biosynthesis of butadiene*. 2012. p. WO2012106516A1.
105. Genomatica. *Butadiene*. Available from: http://www.genomatica.com/news/press-releases/genomatica-produces-bio-based-butadiene-planned-to-be-second-commercial-pro/.
106. *Synthos completes equity investment in bio-isobutene company Global Bioenergies* 2011; Available from: http://www.greencarcongress.com/2011/09/synthos-20110921.html.

Index

1,10-decaandiamine 47
1,2-dichloorethaan 18
1,4-butaandiamine 45, 47
1,4-butaandiol 32, 33, 37, 39
1,6-hexaandiamine 48
11-amino-undecaanzuur 45, 48
2,5-FDCA 39, 41, 42, 60
2,5-furaandicarbonzuur 39
2-buteen 15
3-HPA 24, 25
5-hydroxymethylfurfural 37, 39

A

ABE-fermentatie 15, 17
ABS 58
aceton 15, 17
acrylaatverf 24
acrylglas 22
acrylzuur 24, 25, 26
additiepolymerisatie 24
adipinezuur 33, 45, 48, 49, 52, 61
ADM 43, 60
Ajinomoto 55, 60
AmberWorks 39
Amyris 55, 60
Andritz 17, 60
Anellotech 30, 60
ARD 36
Arkema 26, 45, 48, 60
Avantium 31, 41, 60
azijnzuur 22

B

barnsteenzuur 25, 33, 35, 36, 37, 38, 47, 49, 52, 62
BASF 19, 37, 45, 48, 51, 60
BDO 32, 33, 35, 37, 38, 39, 49, 51, 57, 60, 61
benzeen 19, 29, 30, 48
Beta Renewables 38, 60
Bioamber 36, 38, 39, 60
biodiesel 26
Biofine 37, 60
Braskem 14, 17, 18, 60
Bridgestone 55
BTX 19, 29, 30, 31, 60
butadieen 19, 35, 47, 57
Butamax 17, 60

C

caprolactam 45, 48
Cargill 25, 30, 43, 51, 52, 60
castorolie 45, 47, 48, 51
Cathay 16, 60
cis-1,4-isopreen 53
coatings 16, 21, 23, 24, 25, 41, 49, 51, 52
Cobalt 17, 60
Coca-Cola 30, 31
CSM 36, 37, 44

D

Davy Process Technologies 37, 38, 60
dimerisatie 15, 19
DOW 14, 25, 60
DSM 13, 19, 36, 45, 47, 48, 60
DuPont 17, 32, 33, 38, 45, 48, 52, 55, 60

E

eiwitten 19
EMS-Grivory 47, 60
EPS 19

etheen 11, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 21, 22, 27, 29, 30, 58, 60
etheenoxide 27, 29
ethyleenglycol 27, 29, 30, 31, 32, 39
EVA 21
Evonik 23, 24, 47, 60

F
fructose 41
furfural 37

G
Galactic 43, 60
Genencor 33, 55, 60
Genomatica 38, 57, 60
Gevo 30, 31, 56, 60
gistfermentatie 13, 30
Global Bioenergies 16, 56, 58, 60
glycerol 24, 26, 27, 29, 51
Goodyear 55
Green Biologics 17, 60

H
HDPE 11, 79
hexaandiamine 45, 47, 57
high density PE 11
HMF 37, 39, 41, 42
hout 7, 21, 30
Huntsman 52
hydrogenolyse 27
hydroxyzuur 25, 27

I
India Glycols 30, 60
isobutanol 16, 29, 30, 31, 56, 60, 62
isobuteen 29, 56
isobutylrubber 55, 56
isocyanaat 49, 52
isopreen 53, 55
isopreenrubber 53
isopropanol 15, 16
itaconzuur 23, 24

L
lactide 43
lacton 27
Lanxess 56, 60
latex 21, 24, 53
LDPE 11, 79
levulinezuur 35, 37
lignine 8, 19, 21, 59
lignocellulose 13, 14, 17, 21, 30, 36, 37, 38, 41, 42, 43, 59
lijm 21, 41
LLDPE 11, 79
low density PE 11
Lucite 23

M
maisstengels 30
maleinezuur 23
maleinezuuranhydride 35, 37, 38
melkzuur 8, 24, 25, 26, 33, 36, 42, 43, 44, 62
Merquinsa 51
Metabolic Explorer 33, 60
methacrylzuur 23, 24
methylmethacrylaat 22, 23, 24
Michelin 55
Mitsubishi 23, 38, 60
Mitsui 14, 16, 36, 60
Myriant 25, 36, 38, 60

N
nafta 11
NatureWorks 39, 43, 60
natuurrubber 53
n-butanol 15, 16, 17, 30, 60, 61

NOP 49, 51
Novamont 38, 60
Novozymes 25, 60
nylon 45

O
OPX Biotechnologies 25

P
PAA 24, 25, 26
paraxyleen 29, 31, 56
PBF 39, 40, 41, 79
PBS 32, 33, 35, 38, 39, 60, 61, 79
PBT 32
PDO 32, 33, 49, 51, 60, 62
PE 11, 13, 14, 15, 18, 60, 61, 79
PEF 39, 40, 41, 42, 60, 79
perspex 22
PET 27, 29, 30, 31, 32, 39, 42, 56, 79
PHA 8, 39
piepschuim 19, 21
PLA 21, 24, 33, 39, 42, 43, 44, 60, 61
plexiglas 22
PMMA 22, 23, 79
POET 13
polyacrylaten 11
polyamide 45, 47, 48
polybutyleenfuraandicarboxylaat 39
polybutyleensuccinaat 33, 79
polybutyleentereftalaat 32
polycarbonaat 39
polycondensatie 27, 40, 45
polyester 27, 32, 33, 42
polyesterpolyolen 52
polyetheen 11, 79
polyetherpolyolen 51, 52
polyethyleenfuraandicarboxylaat 39, 79
polyethyleentereftalaat 27, 79
polyhydroxyalkanoaten 39
polyisobuteen 53, 56
polyisopreen 53, 55
polymethylmethacrylaat 22, 79
polyolefinen 11
polyolen 49, 51
polypropeen 11, 33
polystyreen 11, 19, 39, 42
polytrimethyleentereftalaat 32
polyurethanen 9, 30, 49, 51, 52
polyvinylacetaat 11, 22
polyvinylalcohol 22
polyvinylchloride 11, 18, 79
PP 13, 15, 16, 17, 18, 33, 60, 61, 79
PROESA 38
propaan 15
propeen 15, 16, 24, 25, 26, 47, 58
PTT 32, 33, 60, 79
Purac 36, 37, 43, 44
PVA 21, 22, 79
PVC 13, 18, 79
pyrolyse 8, 19, 29, 30

R
raapzaad 26
radicaalpolymerisatie 22, 23
Rennovia 48, 60
Reverdia 36, 37, 60
Rhodia 17, 60
ringopeningpolymerisatie 27, 42, 43, 45, 48
ringstructuur 19, 41
Roquette 36, 60

S
sebacinezuur 45, 47, 48
Shell 33, 41
Solvay Indupa 18
sorbitol 27, 29, 49, 52
stro 30, 59

styreen 19, 21, 57, 58
sucrose 49, 52
suikerriet 14, 17, 18, 30, 43, 59
suikerrietbagasse 17, 30, 59
switchgrass 24, 30
Synbra 19, 21, 42, 43, 60
Synthos 58

T
tapioca 43
Tate & Lyle 33
Teijin 43
tempex 19
tereftaalzuur 27, 29, 30, 31, 32, 33, 39, 41
THF 37, 38
tolueen 19, 29, 30
Toray 31, 45, 60
TPS 39

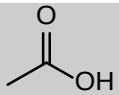
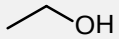
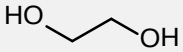
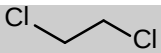
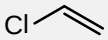
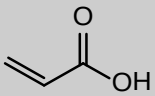
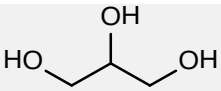
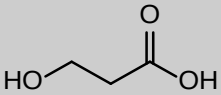
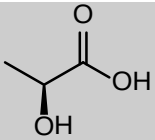
U
Urethane Soy System 51

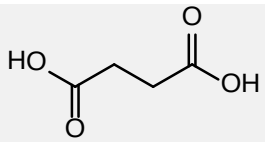
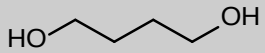
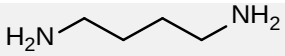
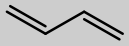
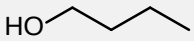
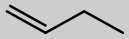
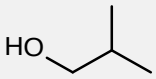
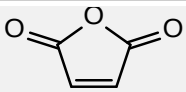
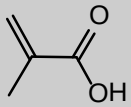
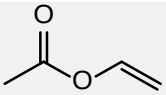
V
Verdezyne 48, 60
vetzuur 47, 51
vinylacetaat 21, 22
vinylbenzeen 19
vinylpolymeren 11
Virent 31, 60

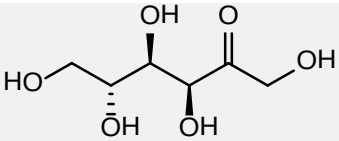
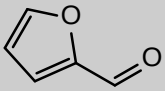
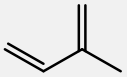
W
Wacker Chemie 22, 60
Wageningen UR 16, 19, 37

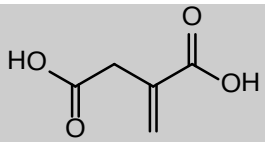
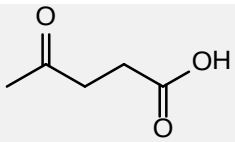
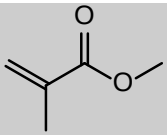
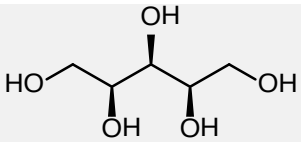
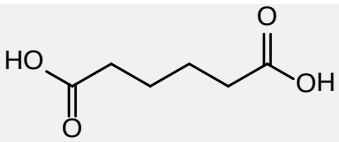
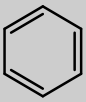
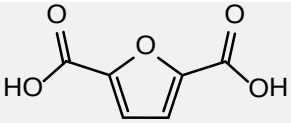
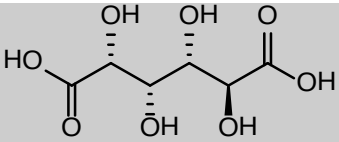
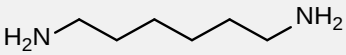
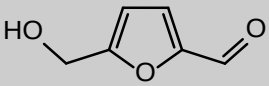
X
xyleen 19, 29, 30, 31
xylitol 27, 29

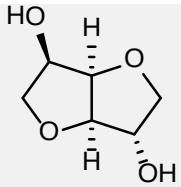
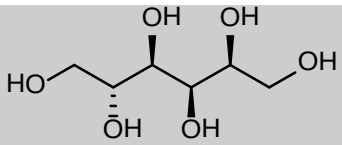
Structuur chemische bouwstenen

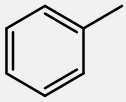
Bouwsteen	Alternatieve naam	Structuur	Toepassing
		C2	
Azijnzuur	Ethaanzuur		Vinylpolymeren
Ethanol			Vinylpolymeren Polyesters
Etheen	Ethyleen		Vinylpolymeren
Ethyleenglycol (MEG)	1,2-ethaandiol		Polyesters
1,2-dichloorethaan			Vinylpolymeren
Vinylchloride	Ethyleenchloride, chlooretheen		Vinylpolymeren
		C3	
Aceton			Vinylpolymeren
Acrylzuur			Vinylpolymeren
Glycerol	glycerine		Polyesters
3-HPA	3-hydroxy-propionzuur		Vinylpolymeren
Isopropanol	2-propanol		Vinylpolymeren
Melkzuur			Polyesters
PDO	1,3-propaandiol		Polyesters Polyurethanen
Propaan			Vinylpolymeren
Propeen	Propyleen		Vinylpolymeren

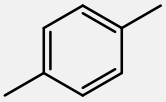
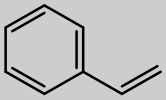
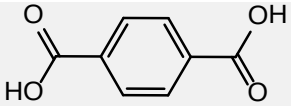
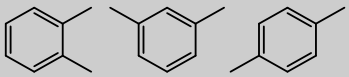
C4			
Barnsteenzuur	1,4-butaandizuur		Polyesters Polyurethanen Polyamides
BDO	1,4-butaandiol		Polyesters
Butaandiamine	1,4-butaan-diamine		Polyamides
Butadieen	1,3-butadieen		Polyesters Synthetisch rubber
n-Butanol	1-butanol		Vinylpolymeren
1-Buteen	butyleen		Vinylpolymeren
Isobutanol	2-methyl-1-propanol		Vinylpolymeren Polyesters Synthetisch rubber
Isobuteen	2-methylpropeen		Synthetisch rubber
Maleinezuur-anhydride			Polyesters
Methacrylzuur			Vinylpolymeren
Vinylacetaat			Vinylpolymeren

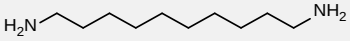
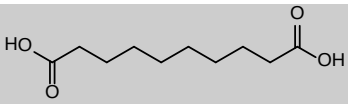
C5			
Fructose			Polyesters
Furfural			Polyesters
Isopreen	2-methyl-1,3-butadieen		Synthetisch rubber

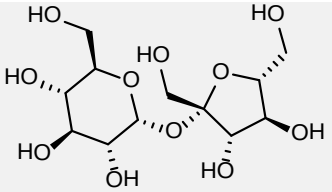
Itaconzuur	2-methyleen-barnsteenzuur		Vinylpolymeren
Levulinezuur			Polyesters Polyamides
Methylmethacrylaat			Vinylpolymeren
Xylitol			Polyesters
C6			
Adipinezuur	hexaan-1,6-dizuur		Polyurethanen Polyamides
Benzeen			Vinylpolymeren
2,5-FDCA	2,5-furaandicar-bonzuur		Polyesters
Glucaarzuur			Polyurethanen Polyamides
Hexaandiamine	1,6-hexaandiamine		Polyamides
HMF	5-hydroxymethyl-furfural		Polyesters

Isosorbide			Polyesters Polyurethanen
Sorbitol			Polyesters Polyurethanen

C7			
Tolueen			Vinylpolymeren

C8			
Para-xyleen	1,4-dimethyl-benzeen		Vinylpolymeren Polyesters
Styreen			Vinylpolymeren
Tereftaalzuur	Benzeen-1,4-dicarbonzuur		Polyesters
Xyleen (mengsel)	1,2-, 1,3-, 1,4-dimethyl-benzeen		Vinylpolymeren

C10			
Decaandiamine	1,10-decaandiamine		Polyamides
Sebacinezuur	1,10-decaandizuur		Polyamides

C12			
Sucrose	Sacharose		Polyurethanen

Lijst van afkortingen polymeren

PE	Polyetheen
HDPE	High density polyetheen
LDPE	Low density polyetheen
LLDPE	Linear low density polyetheen
PP	Polypropeen
PVC	Polyvinylchloride
PS	Polystyreen
PVA	Polyvinylacetaat
PMMA	Polymethylmethacrylaat
PAA	Polyacrylzuur
PET	Polyethyleentereftalaat
PTT	Polytrimethyleentereftalaat
PBT	Polybutyleentereftalaat
PBS	Polybutyleensuccinaat
PEF	Polyethyleenfuraandicarboxylaat
PBF	Polybutyleenfuraandicarboxylaat
PLA	Polymelkzuur
PA	Polyamide
PU	Polyurethaan

Colofon

Chemische bouwstenen voor biobased plastics
Biobased routes en marktontwikkeling

Paulien Harmsen en Martijn Hackmann

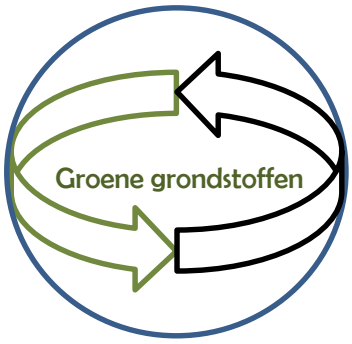
Met dank aan Harriëtte Bos, Jacco van Haveren, Rolf Blaauw, Karin Molenveld

2012
© Wageningen UR Food & Biobased Research
ISBN 978-94-6173-482-2

Druk: Propress, Wageningen

Wageningen UR Food & Biobased Research
Bornse Weilanden 9
Postbus 17
6700 AA Wageningen
Internet: www.fbr.wur.nl
E-mail: info.fbr@wur.nl

Deze publicatie is mede mogelijk gemaakt door het beleidsondersteunend onderzoeksthema Biobased Economy (BO-12.05-002), gefinancierd door het Ministerie van Economische zaken, Landbouw & Innovatie. Het is de zestiende in een reeks publicaties over het gebruik van agrogrondstoffen en nevenstromen in veilige en gezonde producten voor consumenten- en industriële markten (zie ook www.groenegrondstoffen.nl en www.biobasedeconomy.nl).



BioBased Economy