

VEEL KANSRIJKE BIOBOUWSTENEN VOOR DE CHEMIE

'GROENE TECHNOLOGIE' ONTWIKKELLEN IS E

Onderzoekers van chemiebedrijven en universiteiten zoeken al enige jaren naar mogelijkheden om uit biomassa bestaande en nieuwe chemicaliën te maken. Hoever zijn ze daarmee? Welke groene bouwstenen zijn voor de chemie het meest kansrijk? Daan van Es van de Wageningen Universiteit en Pieter Bruijninx van de Universiteit Utrecht vertellen over de stand van zaken.

Tekst: Erik te Roller

De inzet van groene grondstoffen is niet nieuw. Tot halverwege de negentiende eeuw maakte de chemie gebruik van grondstoffen uit de landbouw. Daarna kwamen achtereenvolgens steenkool, olie en gas als fossiele grondstoffen op en nam de chemie een hoge vlucht. De groene grondstoffen zijn overigens nooit helemaal van het toneel verdwenen. Op basis van suiker, en ook op basis van plantaardige vetzuren, worden diverse chemicaliën gemaakt, zoals ethanol en melkzuur. In de komende jaren wil de chemische industrie meer groene grondstoffen inzetten om de netto-CO₂-uitstoot te verminderen en minder afhankelijk te zijn van fossiele grondstoffen.

De chemische industrie kan in principe op twee manieren van grondstoffen uit biomassa worden voorzien. Ten eerste door biomassa om te zetten in bestaande bulkchemicaliën, waarmee chemiebedrijven hun bestaande producten kunnen blijven maken. Ten tweede door hoogwaardige verbindingen uit biomassa te isoleren en die chemisch aan te passen tot nieuwe chemische producten. "Maar bio is niet per definitie duurzaam", waarschuwt Daan van Es, senior onderzoeker organische chemie en katalyse van Food & Biobased

Research van de Wageningen Universiteit, een instituut dat onderzoek doet in opdracht van bedrijven en de overheid. "Je moet goed kijken naar wat je per saldo aan CO₂-uitstoot vermijdt. Als je eerst gewassen teelt en oogst, daar suiker uithaalt en die stript tot een eenvoudige koolwaterstof, is het maar de vraag of dat altijd beter is dan een bouwsteen op basis van fossiele grondstoffen te produceren. Als je van de zes koolstofatomen van suiker er slechts twee benut en vier weggooit in de vorm van CO₂ dan is dat niet erg efficiënt. Je moet dat per geval bekijken. Wanneer je met petrochemie bijvoorbeeld kunststoffen voor duurzame toepassingen maakt, is daar niets mis mee."

"Je moet eigenlijk kijken naar de totale efficiëntie van de productie van biobrandstoffen en biobased chemicaliën in een bioraffinaderij", merkt Pieter Bruijninx op. Hij is onderzoeker van de groep Anorganische Chemie & Katalyse van de Universiteit Utrecht. "Wellicht is de CO₂-winst van de productie van de chemicaliën in relatief kleine volumes minimaal of zelfs negatief. Maar de extra waarde die deze chemicaliën opleveren, maakt het mogelijk een groot volume aan biobrandstoffen economisch te produceren, wat wel een flinke CO₂-winst kan opleveren."

BEELD: SHUTTERSTOCK

GIE EN OPEN RACE'

BIOMASSA OMZETTEN IN BESTAANDE BULKCHEMICALIËN

"Het vervangen van fossiele chemicaliën door identieke groene chemicaliën wordt *drop-in replacement* genoemd", zegt Bruijninx. Zijn onderzoeksgroep doet al jaren onderzoek naar katalysatoren voor de chemie en sinds enkele jaren ook naar katalysatoren om bulkchemicaliën uit biomassa te halen. "De groene chemie gaat voornamelijk uit van suikers. Die haal je uit zetmeel afkomstig uit graan- of maïskorrels, of uit de cellulose- en hemicellulose-componenten van niet-eetbare plantendelen, zoals stengels en bladeren. Suikers kun je met micro-organismen of chemische katalyse omzetten in allerlei chemicaliën, zoals ethyleen, butadieen, propaandiol en adipinezuur. De laatste is bijvoorbeeld een grondstof voor nylon 6.6 en nylon 4.6. Voordeel is dat de chemiebedrijven deze stoffen in hun bestaande installaties kunnen verwerken tot hun bestaande producten." Bruijninx verwacht dat de drop-in replacements voor een eerste golf van gedeeltelijke vergroening van de chemie zullen zorgen.

TOP-5

Is er al enige consensus over een top-5 van groene bouwstenen? Bruijninx somt er vijf op: ethanol (basisstof voor onder andere ethyleen en butadieen), furaanverbindingen, levulinezuur, glycerol en biobased polyolen (xylitol, sorbitol, glycerol en propaandiol). Hij zegt er tegelijk bij dat dit een 'persoonlijke' lijst is. "Welke vijf platformchemicaliën de meeste kans maken, blijft voorlopig een open vraag. Als je het weet, kun je meteen aandelen kopen van bedrijven die op deze stoffen inzetten. In werkelijkheid is er sprake van een open race in technologie-ontwikkeling. Heb je eenmaal de technologie in handen om biomassa op efficiënte wijze om te zetten in bepaalde chemicaliën, dan kun je die ook voor het maken verschillende andere chemicaliën gebruiken." Van Es geeft zijn top-5 op basis van suikers: barnsteenzuur, fumaarzuur, melkzuur, isohexides en furaandicarbonzuur. "Als je tot een goede top-5 wilt komen, kun je beter uitgaan van de verschillende soorten biomassa die beschikbaar zijn. Behalve suiker, cellulose en hemicellulose zijn dat ook plantaardige oliën. Onverzadigde vetzu-

ren uit plantaardige oliën worden nu al op grote schaal gebruikt in alkydharsen en verf. Verder loopt er onderzoek naar het omzetten van die vetzuren in zogenoemde lineaire alfa-olefines voor de productie van zeep, wasmiddelen, weekmakers en bepaalde typen polyetheen." Hij ziet daarom met lede ogen aan dat Europa jaarlijks 20 miljoen ton vetzuurmethyl-esters afkomstig van koolzaadolie bijmengt met diesel om er biodiesel van te maken. "Die stoffen verbrand je gewoon, terwijl je daar in principe heel veel hoogwaardige chemicaliën van kunt maken, zoals lineaire alfa-olefines."

Een andere bron van groene grondstoffen is glycerol, dat als bijproduct vrijkomt bij het maken van biodiesel. Glycerol is een bouwsteen voor onder meer acrylzuur en propyleenglycol, dat weer een van de uitgangsstoffen voor polyurethaan is. Van Es ziet ook veel in het telen van algen. "Ze leveren oliën, vetten en koolhydraten op voor de chemie en eiwitten voor voedsel. Maar we hebben nog een lange weg te gaan voordat we ze goed kunnen oogsten en raffineren tot de gewenste producten."

NIEUWE CHEMISCHE BOUWSTENEN UIT BIOMASSA

Een tweede golf van vergroening van de chemie zal volgens Bruijninx komen van nieuwe chemische bouwstenen uit biomassa, dat wil zeggen van hoogwaardige stoffen uit biomassa die na een beperkte chemische aanpassing en tegen relatief geringe energiekosten producten opleveren met nieuwe aantrekkelijke eigenschappen. "Voordeel is dat je gebruik maakt van

alle chemie die de natuur al heeft ingebouwd in die stoffen. Nadeel is dat chemiebedrijven, om deze stoffen te kunnen benutten, andere processen moeten ontwikkelen en nieuwe producten met andere eigenschappen met hun klanten moeten uittesten. Dat kost meer tijd en geld." Een voorbeeld van de tweede golf is Avantium, dat op basis van suiker langs chemi-

sche weg furaandicarbonzuur (FDC) maakt en op basis daarvan de kunststof PEF, een alternatief voor het materiaal van frisdrankflessen PET. Het bedrijf test dit proces uit in een proeffabriek in Geleen en levert de eerste PEF als testmateriaal aan Coca-Cola. Voordeel van PEF is dat koolzuur in de fles beter behouden blijft.

SCHALIEGAS EN BIOBASED CHEMICALS

'Duurzaam is de chemie pas als zij alleen het niet-eetbare deel van planten gebruikt'

Van Es ziet de opkomst van schaliegas vooral als een bedreiging voor de markt van biobrandstoffen en meer als een kans voor *biobased chemicals*. Bruijninx merkt op dat schaliegas behalve methaan ook ethaan en propaan bevat, grondstoffen voor onder andere polyetheen en polypropreen. "Bij het kraken van ethaan en propaan komt echter nauwelijks, of in ieder geval te weinig, butadieen vrij, anders dan bij het kraken van nafta in Europa. Met de opkomst van schaliegas zal het aanbod van butadieen uit fossiel afnemen. De prijs gaat omhoog, waardoor het aantrekkelijker wordt om butadieen uit biomassa te maken. In Utrecht werken we daarom aan een chemisch-katalytische route om ethanol om te zetten in butadieen." De opkomst van schaliegas kan ook tot een geringer aanbod van aromatische verbindingen (benzeen, toluen en xyleen) in de wereld leiden. Er is echter nog geen kant-en-klare oplossing om aromatische verbindingen uit biomassa te winnen. Lignine is hiervoor de aangewezen grondstof. DSM en het Amerikaanse bedrijf Poet nemen komend najaar een fabriek in de staat Iowa in gebruik

die de stengels en bladeren van maïsplanten met behulp van enzymen en micro-organismen via suikers omzet in ethanol. Net als hout en stro bevatten de bladeren en stengels van maïs cellulose, hemicellulose en lignine. DSM zet de eerste twee om in suikers, maar kan met de lignine momenteel niet veel beginnen en zal dit verbranden om er nog wat energie uit te winnen. "Lignine is een complex aromatisch polymeer, waaruit aromatische verbindingen zoals fenol, toluen en xyleen te winnen moeten zijn. Maar het zal nog wel tien tot dertig jaar duren voordat hiervoor een commercieel proces is", stelt Bruijninx. "Duurzaam is de chemie pas als zij alleen gebruik maakt van het niet-eetbare deel van planten, zoals DSM en Poet met hun nieuwe fabriek in de praktijk gaan brengen", concludeert Van Es. "Uiteindelijk vormen groene grondstoffen de enige echt duurzame optie voor de chemie als we onze planeet willen behouden voor toekomstige generaties. Het is technisch allemaal haalbaar, maar kost alleen wat tijd."

VOORBEELDEN VAN GROENE BOUWSTENEN, TUSSENPRODUCTEN EN TOEPASSINGEN *)

BIOMASSA	GROENE BOUWSTEEN	BOUWSTEEN VOOR	TOEPASSING (in combinatie met andere chemicaliën)
suikerriet, bagasse, stro, gras, bietenpulp, hout	suikers	ethyleen en propyleenglycol	polyesters en polyurethanen
bietenpulp, fruitafval, wieren	suikers	adipinezuur	polyamiden
cellulose (hout, gras)	barnsteenzuur	fumaarzuur, maleïnezuur en butaandiol	polyesters, polyolen, polyurethaan, polyamiden, PBS, fijnchemicaliën
cellulose (hout, gras)	hydroxymethylfurfural (HMF)	furaandicarbonzuur	polyesters (PEF - kunststof voor o.a. frisdrankflessen)
cellulose (hout, gras)	levulinezuur	valerolacton, methylterahydrofuraan en ethyllevulinaat	polyamiden, synthetisch rubber, kunststoffen, geneesmiddelen
koolzaadolie, palmolie, algenolie	glycerol	acrylzuur, ethyleen- en propyleenglycol, epichloorhydrine	polyacrylaten, polyesters, polyurethanen, epoxyharsen
koolzaadolie, palmolie, algenolie, tallolie (van naaldbomen)	onverzadigde vetzuren	lineaire alfa-olefinen	LLDPE (kunststof voor verpakkingen), detergents

*) De lijst geeft slecht een aantal voorbeelden en is verre van volledig.