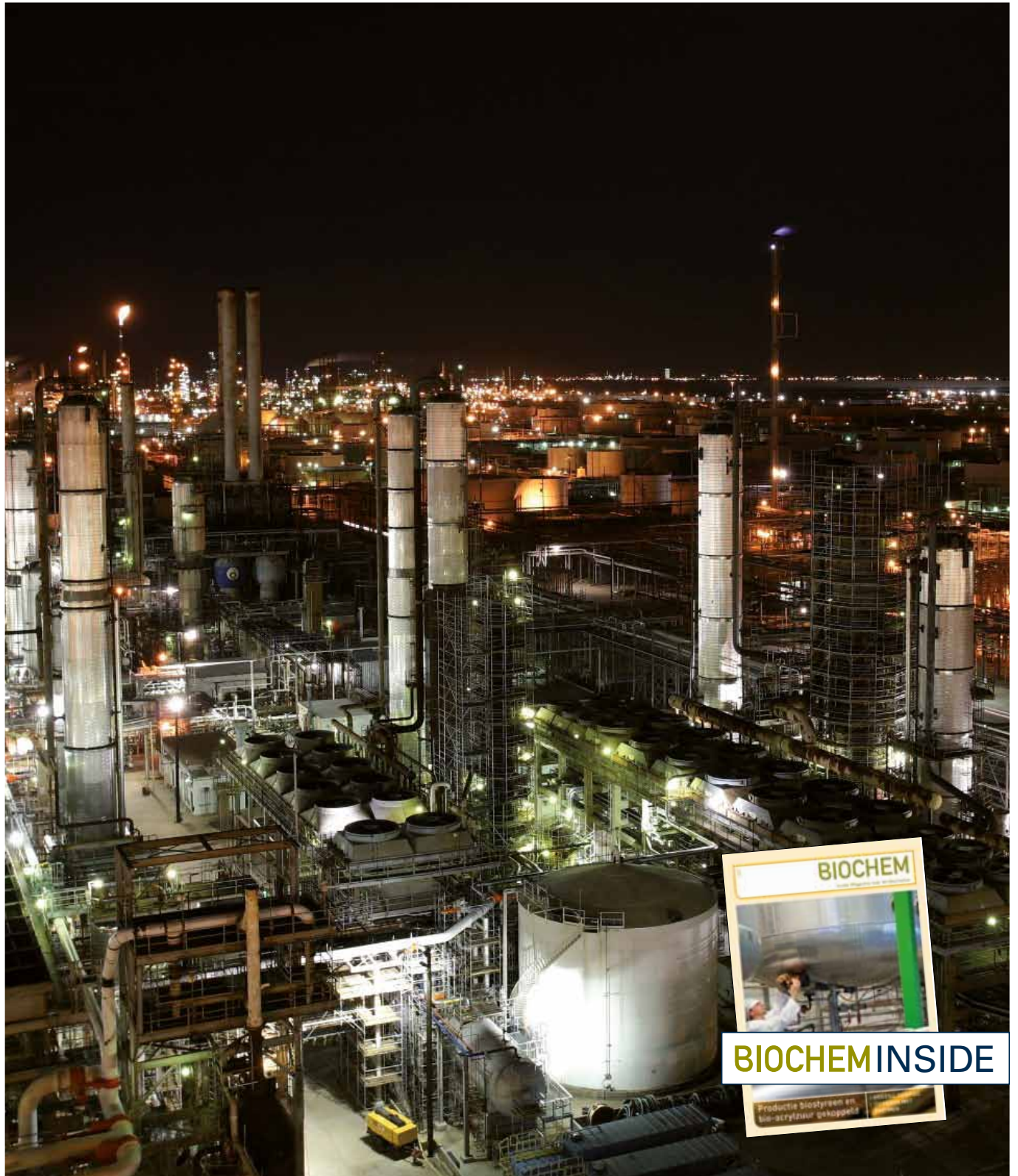


# PETROCHEM

Managementblad voor de olie- en chemische industrie



'Marktleider zijn in de gekozen niches' • Ethaan verdringt nafta • Ambities Antwerps waterbedrijf reiken ver • Thema: Opslag, logistiek en infrastructuur

# Productie biostyreen levert ook bio-acrylzuur op

Onderzoekers van de Universiteit Wageningen en Wageningen UR Food & Biobased Research werken samen met de bedrijven BASF, Synbra, DSM en Stichting GreenICT aan de ontwikkeling van een nieuw proces voor de productie van styreen en (meth)acrylzuur uit plantaardige grondstoffen. Deze stoffen kunnen de basis vormen voor diverse bioplastics.

Els van den Brink Styreen en acrylzuur zijn twee van de meest gebruikte bulkchemicaliën ter wereld. Beide chemicaliën worden op dit moment geproduceerd uit aardolie en dienen als grondstof voor diverse kunststoffen. Producten zijn bijvoorbeeld polystyreen, bekend in de vorm van piepschuim of plastic wegwerpbekertjes, en polyacrylaat, het absorberende materiaal in bijvoorbeeld luiers. Door de monomeren te produceren uit biomassa, ontstaat de mogelijkheid voor een biovariant van deze kunststoffen, waarbij het polymerisatieproces en de uiteindelijke producteigenschappen niet veranderen.

## Bioraffinage

De laatste jaren is er steeds meer aandacht voor de productie van dergelijke chemicaliën door middel van bioraffinage. Naar analogie van aardolieraffinage worden alle reststromen die ontstaan bij de productie van bio-ethanol of biodiesel, benut voor de productie van verschillende chemicaliën.

‘Het bijzondere is dat het gaat om bedrijven uit de complete productieketen.’

Jérôme Le Nôtre, onderzoeker bij de afdeling Valorisatie van plantaardige productieketens van de Universiteit Wageningen, is projectleider van het onderzoeksproject *Acrylic and Styrenic Monomers and Polymers from Biomass* (ACTION). Hij werkt daarin

samen met partners van de Universiteit Wageningen, Wageningen UR Food & Biobased Research en de bedrijven BASF, Synbra, DSM en Stichting GreenICT. Het project is onderdeel van het onderzoeksprogramma Biobased Performance Materials. Le Nôtre heeft het beeld van bioraffinage duidelijk voor ogen. Het is namelijk de bedoeling om styreen en acrylzuur te produceren uit de eiwithoudende reststromen die vrijkomen bij de productie van bio-ethanol. ‘Op die manier leggen we ook geen beslag op de voedselproductie’, stelt Le Nôtre. In een tweede onderzoekslijn kijkt hij naar de mogelijkheid om deze chemicaliën te produceren uit fermenteerbare plantaardige suikers.

## Ketenbenadering

Het idee voor dit project kwam deels vanuit onverwachte hoek, namelijk de ICT-sector. Roel Croes, mede-oprichter van GreenICT, benaderde enkele jaren geleden een aantal onderzoekers uit Wageningen met de vraag of ze een bioplastic konden ontwikkelen voor de productie van plastic glasvezels uit organisch afval. Het ging daarbij om het polymeer polymethylmethacrylaat (PMMA), beter bekend als Perspex of Plexiglas. Het monomeer methacrylzuur is hiervoor een van de grondstoffen. De onderzoekers reageerden enthousiast en gingen met het idee aan de slag. In combinatie met eerder voorbereidend onderzoek leverde dit een paar jaar later een patent op voor de productie van biostyreen en bioacrylzuur uit eiwithoudende reststromen. Dit patent vormt nu de basis voor het ACTION-project. Naast Stichting GreenICT bleken ook de bedrijven BASF, Synbra en DSM interesse te hebben in biostyreen en bio(meth)acrylzuur. ‘Bij de start van ons programma hebben we bedrijven uitgenodigd aan te geven in welke onderwerpen zij interesse hadden’, vertelt Christiaan Bolck, programma manager Biobased Performance Materials. ‘Per onderwerp is daar in kleine groepjes over gesproken. Uiteindelijk heeft dat een aantal concrete projectvoorstellen opgeleverd, waaronder deze. Het bijzondere is dat het gaat om bedrijven uit de complete productieketen. Er zijn bedrijven





FOTO S: BASF

bij die bijvoorbeeld de nodige katalysatoren aanleveren, bedrijven die de polymeren maken en bedrijven die deze polymeren verwerken tot een eindproduct. Daardoor is er een grote kans op een goed eindresultaat.' Zo zijn binnen dit project BASF en DSM specialist op het gebied van de productie van chemicaliën en de daaropvolgende polymerisatie, terwijl Synbra en GreenICT als eindgebruiker geïnteresseerd zijn in de uiteindelijke toepassing van de polymeren, de een in de vorm van isolatieschuim en de ander voor toepassing in optische vezels.

### Enige wereldwijd

Tot nu toe was er wereldwijd weinig aandacht voor de productie van biostyreen en bioacrylzuur. Volgens Le Nôtre is hij met zijn collega's zelfs de enige die werkt aan de ontwikkeling van biostyreen. Op het gebied van bioacrylzuur is er wel meer gaande. Het Amerikaanse bedrijf Genomatica onderzoekt de mogelijkheid om acrylzuur te maken uit biologisch fumaarzuur en het Franse bedrijf Arkema bekijkt of het acrylzuur kan maken uit glycerol, wat ontstaat als bijproduct bij de productie van biodiesel. DOW Chemical en OPX Biotechnologies zijn het meest vergevorderd. Zij kondigden in april 2011 al aan dat ze gezamenlijk bezig zijn met de ontwikkeling van een proeffabriek voor de productie van acrylzuur uit fermenteerbare suikers en streven naar een commerciële productiefaciliteit in 2014-2016.

De reden dat er zo weinig aandacht is voor biostyreen, is in eerste instantie van economische oorsprong, denkt Le Nôtre. 'Vergeleken met de productie van acrylzuur is de productie van styreen uit aardolie groter in omvang en technisch eenvoudiger. Het is daardoor moeilijker om de competitie mee aan te gaan en de risico's zijn groter. Maar ik verwacht dat de biologische routes op de lange termijn rendabel zullen worden.' Daarnaast speelt er ook een technische reden. 'Styreen heeft geen eenvoudige chemische structuur die je gemakkelijk kunt terugvinden in de natuur. Er zijn wel natuurlijke moleculen die net als styreen een aromatische ring bevatten, zoals lignine, maar de omzetting naar styreen is meestal niet eenvoudig. Ik denk dat onze benadering een niche idee is. Wij hebben ontdekt dat de omzetting van het aminozuur fenylalanine naar styreen relatief eenvoudig is en technisch mogelijk. Met de toenemende beschikbaarheid van eiwithoudende reststromen, in combinatie met verbeterde omzettingstappen in onze benadering, moeten we kunnen uitkomen op een rendabel productieproces van biostyreen. De bonus bij onze benadering is dat we daarbij tegelijkertijd acrylzuur produceren: elk molecuul fenylalanine wordt omgezet in een molecuul styreen en een molecuul acrylzuur.'

De hoeveelheid eiwithoudende reststromen die vrijkomen bij de productie van bio-ethanol, is nu nog onvoldoende om de productie van styreen uit aardolie te kunnen evenaren. Maar Le Nôtre verwacht dat dat ☒

op relatief korte termijn zal veranderen. ‘De Europese Unie streeft ernaar om in 2020 tien procent van alle brandstoffen te vervangen door biobrandstof. Daarmee komt zo’n honderd miljoen ton eiwit beschikbaar in de vorm van reststromen. Zelfs als je een deel daarvan zou benutten voor voedingstoepassingen, is er nog steeds ruim voldoende over voor de productie van biostyreen en bioacrylzuur.’

### Toolboxbenadering

Le Nôtre en zijn collega’s staan allereerst voor de uitdaging om de eiwitten uit deze reststromen te isoleren. Van alle aminozuren waaruit deze eiwitten zijn opgebouwd, is alleen het aminozuur fenylalanine van belang voor het vervolproces. De onderzoekers moeten nog een methode vinden om dit aminozuur selectief te isoleren. ‘Hiervoor zijn verschillende mogelijkheden’, vertelt Le Nôtre. ‘In principe kun je dit doen door precipitatie of filtratie. Een aantal collega’s ontwikkelen op dit moment een proces op basis van elektrolyse, waarbij je aminozuren kan scheiden op basis van hun lading. Misschien kunnen we daarvan gebruikmaken. Reactieve extractie is eveneens een optie. Dat houdt in dat we de reactie uitvoeren in het complete aminozuurmengsel, waarbij we het aminozuur fenylalanine selectief omzetten naar een molecuul dat we eenvoudiger kunnen isoleren.’

Na de isolatie kan het betreffende aminozuur via een tweestapsreactie worden omgezet naar styreen en acrylzuur. Deze reactie staat beschreven in het genoemde patent. Opvallend genoeg maken Le Nôtre en zijn collega’s hierbij gebruik van twee verschillende reactieprincipes. De eerste reactiestap gebeurt namelijk enzymatisch, terwijl de tweede stap wordt uitgevoerd met een chemische katalysator. ‘Dat is redelijk uniek’, vindt Bolck. ‘In veel projecten ligt de focus òf bij de biologische katalysatoren òf bij de chemische, terwijl wij hier juist gebruik maken van een combinatie. Dat is typerend voor de werkwijze van het onderzoek in Wageningen. Wij kiezen meer voor een toolboxbenadering, waarbij we uitgaan van een bepaald uitgangsmateriaal en een eindproduct en vervolgens kijken wat de beste tools zijn om daar te komen.’

Overigens staan de katalysatoren nog niet vast. ‘Het kan best zijn dat we uiteindelijk uitkomen op andere katalysatoren’, vertelt Le Nôtre. ‘We hebben nu bepaalde katalysatoren gekozen om aan te tonen dat het principe werkt, maar we weten niet of die ook het meest efficiënt werken, en economisch gezien het meest interessant zijn. Uiteindelijk moeten we toch de competitie aangaan met styreen op oliebasis. Daarom overleggen we regelmatig met onze partners in dit project. BASF levert veel kennis op het gebied van chemische katalysatoren, terwijl DSM veel expertise heeft op het gebied van biobased katalysatoren.’



### Itaconzuur

Een tweede onderzoekslijn richt zich op de productie van dezelfde chemicaliën op basis van plantaardige suikers. In dit geval wordt plantaardig materiaal eerst gefermenteerd, net zoals bij de productie van bio-ethanol. Eindproduct van de fermentatie is in dit geval echter geen bio-ethanol, maar itaconzuur. Bolck vertelt: ‘Itaconzuur is een van de nieuwe biobased bouwstenen. Het Amerikaanse Department of Energy (DOE) heeft dit opgenomen in de top 12 van meest veelbelovende moleculen die kunnen worden gemaakt uit biomassa. Omdat er wereldwijd al zo veel onderzoek gebeurt naar de ontwikkeling van een productieproces voor itaconzuur, hebben wij besloten daarop voort te bouwen.’ Het ACTION-project neemt itaconzuur dus als uitgangsstof voor de productie van acrylzuur en methacrylzuur. De onderzoekers hebben al duidelijke ideeën hoe een dergelijk productieproces moet kunnen werken, maar bewezen is dat nog niet. Bij beide onderzoekslijnen is de belangrijkste uitdaging om het proces in de komende vier jaar op te schalen naar een economisch interessant proces. Le Nôtre hoopt aan het einde van de looptijd van het

**‘Wij hebben ontdekt dat de omzetting van het aminozuur fenylalanine naar styreen relatief eenvoudig is en technisch mogelijk.’**

programma de productie te hebben opgeschaald van grammen naar kilogrammen. Verdere vervolgstappen zijn afhankelijk van de onderzoeksresultaten. ‘Als de partner- en/of andere bedrijven potentie zien en (meer) willen investeren, kan de verdere opschaling heel snel gaan’, verwacht Bolck.

