

Dr. A. Heeres (Hanzehogeschool Groningen, Syncom)

Prof. H.J. Heeres (Rijksuniversiteit Groningen)

# Biobased opportuniteiten voor de Eemsmondregio



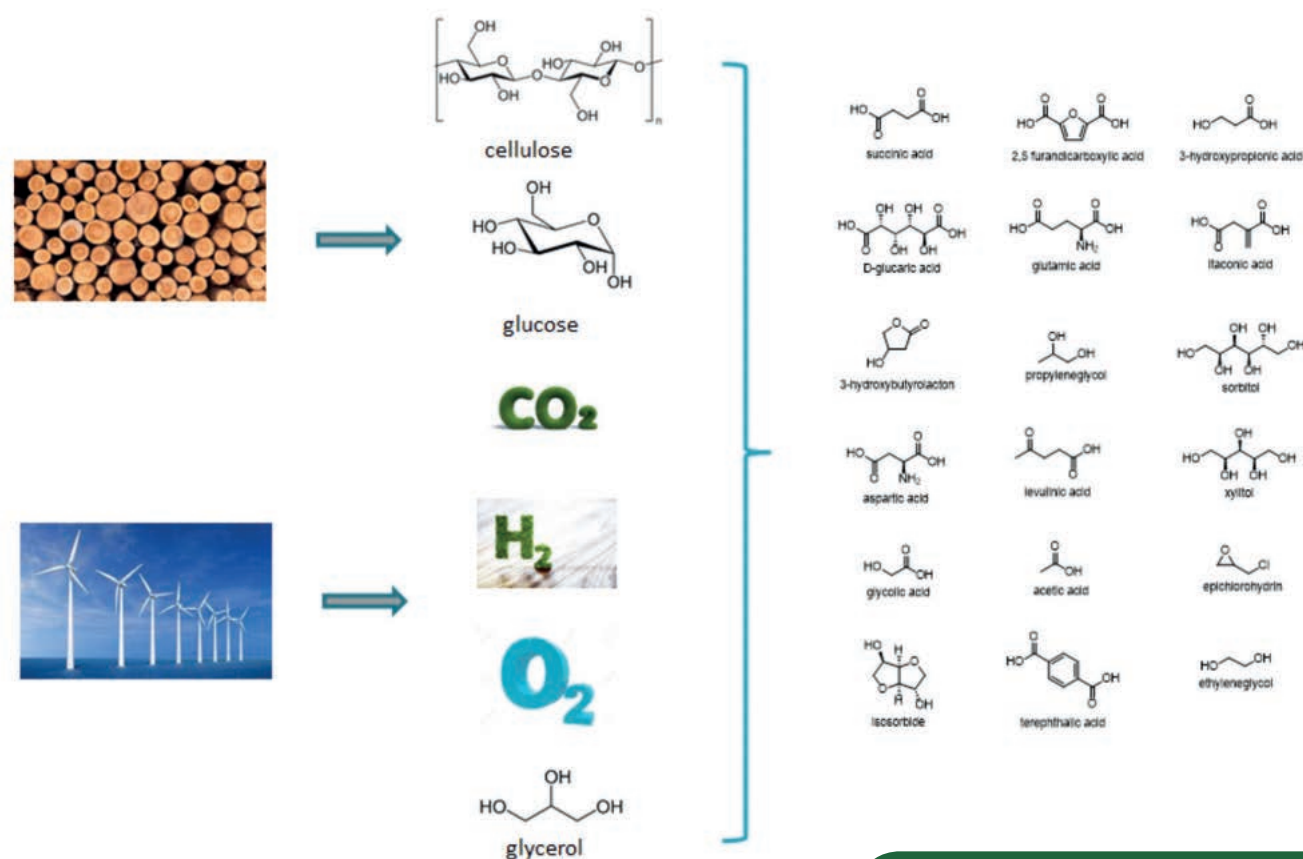




|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| Inleiding                                                             | 4  |
| Managementsamenvatting                                                | 6  |
| Gehanteerde methodologie                                              | 8  |
| 1. Epichloorhydrine uit glycerol                                      | 10 |
| 2. 1,2-Propaandiol/propyleenglycol uit glycerol/glucose               | 16 |
| 3. 1,3-Propaandiol uit glycerol/glucose                               | 26 |
| 4. Ethyleenglycol uit glycerol/glucose/cellulose                      | 30 |
| 5. Synthese van sorbitol uit glucose/cellulose                        | 38 |
| 6. Synthese van D-gluconic acid                                       | 44 |
| 7. Synthese van isosorbide                                            | 46 |
| 8. Levulinezuur uit glucose, cellulose en furfural (furfuryl alcohol) | 52 |
| 9. Synthese van polyglucuronaten                                      | 60 |
| 10. Aromaten (BTX) uit glycerol                                       | 62 |
| 11. Conclusies                                                        | 64 |

# Inleiding

De chemische sector in Nederland wordt zich meer en meer bewust van de kansen die een biobased en circulaire transitie bieden. De koppeling van chemie aan bijvoorbeeld agro en groene energie/elektriciteit geeft tal van mogelijkheden die nog lang niet allemaal geëxploiteerd zijn. De Eemshavens regio is bij uitstek geschikt om een belangrijke rol in dit proces te kunnen spelen. Het agrarische achterland (biomassa), een goed toegankelijke zeehaven, een sterk en innovatief industriepark, voldoende energie (centrales, windenergie) en de aanwezigheid van goede kennisinstellingen in de nabijheid maakt het aantrekkelijk voor expansie in de gewenste richting. Door pilotplants op het gebied van ontsluiting van houtachtige materialen naar bijvoorbeeld glucose (Avantium) en omzetting van groene elektriciteit naar  $H_2$  en  $O_2$  (Nouryon-Gasunie), de aanwezigheid van (schone) glycerol (DGR/Musim Mas) en de kennis en infrastructuur die er aanwezig is om syngas om te zetten in groene methanol (RWE/BioMCN), worden de mogelijkheden voor verdere groene chemie enorm uitgebreid en kan op termijn een breed scala van duurzame producten voor de chemische industrie en consumentenmarkt geproduceerd worden (zie Figuur 1).



**Figuur 1.** Mogelijkheden voor verduurzaming van het Chemiecluster Delfzijl. (er is niet gestreefd naar volledigheid)

In het vorige rapport<sup>(1)</sup> betreffende de biobased opportuniteiten staan de mogelijkheden beschreven voor Eemshavens regio om biomassastromen, bij voorkeur komend uit onze regio, te valoriseren naar hoogwaardige materialen met de op het chemiecluster aanwezige reagentia<sup>(2)</sup>.

Het bevatte een inventarisatie van mogelijkheden die er, op grond van een uitgebreide literatuurstudie, liggen voor chemische omzettingen van biomassa/uit biomassa afkomstige stromen en een eerste selectie van de meest veelbelovende opties om nieuwe activiteiten in de biobased economie op het chemiecluster te implementeren.

In dit rapport is een verdere verfijning aangebracht betreffende de mogelijkheden die er voor het chemiecluster liggen en nader onderzoek en/of acquisitie vereisen. De opties zijn gebaseerd op grond van het rapport en discussies die met stakeholders van het chemiecluster zijn gevoerd.

## De opties die nader onderzocht zijn bestaan uit:

- Epichloorhydrine uit glycerol
- 1,2-propaandiol uit glycerol en glucose/cellulose
- 1,3-propaandiol uit glycerol en glucose
- Ethyleenglycol uit glycerol en glucose/cellulose
- Sorbitol uit glucose/cellulose
- Gluconic acid uit glucose
- Isosorbide uit sorbitol (glucose)/cellulose
- Levulinezuur uit glucose/cellulose/furfural (C-5 suikers)
- Polyglucuronaten uit cellulose/zetmeel
- Aromaten uit glycerol

Op grond van een literatuurstudie en uitwerking van de gevonden resultaten zijn in het huidige rapport de opties gerankt op aantrekkelijkheid voor het chemiecluster. Hierbij is gekeken naar concurrerende routes (petrochemisch, alternatieve biobased routes), de status van de processen (labschaal, pilot, commerciële productie), marktperspectieven, investeringskosten, operationele kosten en geschiktheid voor het chemiecluster.

## Het eventuele vervolgtraject voor de uitgewerkte opties kan bestaan uit:

- implementatie van de optie door bestaande bedrijven op het chemiecluster;
- acquisitie van nieuwe bedrijven die de optie uitoefenen en hiervoor gebruik gaan maken van de op het chemiecluster aanwezige reagentia;
- verder onderzoek om processen te optimaliseren en op te schalen tot TRL 9.

<sup>(1)</sup>Biobased opportuniteiten voor de Eemshavens regio/chemiecluster Delfzijl, Heeres & Heeres, 2017.

<sup>(2)</sup>Het rapport besteedt geen aandacht aan chemische conversies van groene grondstoffen middels reagentia die niet in de Eemshavens regio/ Chemie Park Delfzijl aanwezig zijn. Tevens is er niet gekeken naar elektrochemische conversies en fermentatieve omzettingen van biobased grondstoffen.



# Managementsamenvatting

Vergroening van de Eemsmondregio biedt uitstekende kansen voor de toekomst van de chemie locatie Delfzijl en onze regio. In dit rapport zijn de mogelijkheden voor modificaties van biomassa en hiervan gemakkelijk af te leiden producten met in de Eemsmondregio aanwezige reagentia verder uitgewerkt. Hierbij is uitgegaan van de kracht van het chemiecluster. Een mooi voorbeeld van een recent behaald succes is de komst van Avantium dat houtachtige materialen met de op het chemiecluster aanwezige zoutzuur omzet naar glucose. Het huidige rapport is chemisch van opzet en zal voor “leken in dit veld” uitdagend zijn. Het rapport is een uitgewerkte versie van een aantal proposities en mogelijkheden voor modificaties van biomassa met op het chemiecluster aanwezige reagentia. Voor alle proposities is gestart met een marktonderzoek (volumes, prijzen, huidige routes voor synthese, spelers in het veld) gevolgd door de huidige status van de beoogde omzetting. De aantrekkelijkheid van de onderzochte opties voor het chemiecluster is weergegeven in onderstaande tabel.

|    | Topic                                 | Ranking | TRL | Opmerkingen          |
|----|---------------------------------------|---------|-----|----------------------|
| 1  | Isosorbide uit glucose/sorbitol       | 77      | 9   | Acquisitie           |
| 2  | Isosorbide uit cellulose              | 73,5    | 3-4 | Onderzoek/acquisitie |
| 3  | Epichloorhydrine uit glycerol         | 71,5    | 9   | Acquisitie           |
| 4  | 1,2-propaandiol uit glycerol          | 70      | 4-5 | Onderzoek/acquisitie |
| 5  | Aromaten (BTX) uit glycerol           | 66,5    | 4-5 | Onderzoek/acquisitie |
| 6  | Ethyleenglycol uit cellulose          | 66,5    | 5-6 | Onderzoek/acquisitie |
| 7  | Synthese van levulinezuur uit glucose | 64      | 6-7 | Onderzoek/acquisitie |
| 8  | Ethyleenglycol uit glucose            | 64      | 5-6 | Onderzoek/acquisitie |
|    |                                       |         |     |                      |
| 9  | Sorbitol uit glucose                  | 59,5    | 9   |                      |
| 10 | Levulinezuur uit cellulose            | 57,5    | 6-7 |                      |
| 11 | Alkyl levulinaten uit furfural        | 57,5    | 5-6 |                      |
| 12 | Gluconic acid uit glucose             | 48,5    | 9   |                      |
| 13 | Sorbitol uit cellulose                | 46      | 4   |                      |
| 14 | 1,2-propaandiol uit glucose/cellulose | 45      | 3   |                      |
| 15 | Synthese van polyglucuronaten         | 41,5    | 3-4 |                      |
| 16 | 1,3-propaandiol uit glycerol          | 37,5    | 3   |                      |
| 17 | 1,3-propaandiol uit glucose           | 24      | 1-2 |                      |

Tabel 1. Ranking van de meest aantrekkelijke proposities voor omzettingen van uit biomassa afkomstige chemicaliën middels in Delfzijl aanwezige reagentia)

De opties met een threshold > 60 worden gezien als kansrijk voor het chemiecluster. Opties met een TRL van 9 zijn chemische omzettingen die reeds elders op commerciële schaal plaatsvinden en uitstekend in de Eemsmond passen. Hiervoor zou een acquisitietraject gestart moeten worden bij bedrijven (wereldwijd) die reeds actief zijn in de synthese van de desbetreffende chemische verbinding (isosorbide en epichloorhydrine) om de goede propositie die Delfzijl biedt voor groene synthese hiervan onder de aandacht te brengen. In de desbetreffende hoofdstukken staat een lijst van bedrijven die deze verbindingen op commerciële schaal produceren.

Voor kansrijke opties waarvan nog geen commerciële productie plaatsvindt is verder onderzoek nodig om dit naar een hoger niveau te brengen. Dit kan bewerkstelligd door onderzoeksprojecten te starten op te starten waarbij de in onze regio aanwezige kennisinstellingen (RUG, Hanze, BERNN) uitstekend een rol in kunnen spelen. Dit zou opgezet kunnen worden met de binnen het chemiecluster aanwezige bedrijven maar ook hiervoor is het kansrijk om te onderzoeken of in dit veld actieve spelers (wereldwijd) mogelijk geïnteresseerd zijn om dit type onderzoeksprojecten (samen) op te pakken. Hierbij kan (op termijn) gebruik gemaakt worden van de onderzoeksmogelijkheden/faciliteiten die er in onze regio aanwezig zijn/komen (ZAP faciliteiten en Chemport Industry Campus). Indien dit soort trajecten succesvol kunnen worden afgesloten is de uiteindelijke commerciële productie in Delfzijl een zeer interessante optie.

De beoogde verbindingen die uitstekend bij Delfzijl passen zijn isosorbide, epichloorhydrine, 1,2-propaandiol, ethyleenglycol en bioaromaten. In alle gevallen zijn dit intermediären voor verdere omzettingen naar een breed scala aan materialen en chemicaliën. Productie van deze verbindingen op de chemiesite kan resulteren in follow-upactiviteiten (nieuwe chemische omzettingen) in het cluster of een koppeling met het chemiecluster in Emmen waar het een rol kan spelen de synthese van nieuwe en huidige polymeren/kunststoffen (isosorbide, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol).

In eerste instantie is er voor elk van de opties een literatuursearch gedaan in de databases SciFinder en Reaxys en zijn de meest recente artikelen en octrooien betreffende alle onderzochte opties opgevraagd en gescreend. Verder is op internet gezocht naar relevante marktgegevens en marktontwikkelingen en, indien aanwezig, de huidige status van de onderzochte optie (labschaal, pilotschaal, commerciële productie).

De op bovengenoemde wijze verkregen gegevens zijn vervolgens op een aantal criteria gerangschikt. De gehanteerde criteria zijn:

TRL's (Technology Readiness Levels) – Deze geven aan in welk stadium van ontwikkeling zich een proces bevindt. In Figuur 2 staan de definities van de verschillende TRL's.



## Technology Readiness Levels

- TRL 0: Idea.** Unproven concept, no testing has been performed.
- TRL 1: Basic research.** Principles postulated and observed but no experimental proof available.
- TRL 2: Technology formulation.** Concept and application have been formulated.
- TRL 3: Applied research.** First laboratory tests completed; proof of concept.
- TRL 4: Small scale prototype** built in a laboratory environment ("ugly" prototype).
- TRL 5: Large scale prototype** tested in intended environment.
- TRL 6: Prototype system** tested in intended environment close to expected performance.
- TRL 7: Demonstration system** operating in operational environment at pre-commercial scale.
- TRL 8: First of a kind commercial system.** Manufacturing issues solved.
- TRL 9: Full commercial application,** technology available for consumers.

Tabel 1. Beschrijving van de verschillende TRL's van bijvoorbeeld industriële chemische processen

Indien een proces zich op een hogere TRL bewezen heeft is het risico voor commerciële implementatie kleiner en daarom aantrekkelijker voor bijvoorbeeld de Eemsmondregio. In ons rekenmodel is de contributie van het TRL ingeschaald op 15%.

**Variabele kosten** – De ingeschatte kosten voor grond- en hulpstoffen die gemaakt moeten worden om de gewenste chemische omzetting te bewerkstelligen. Hierbij moet o.a. gedacht worden aan de opbrengst van de omzetting (bij voorkeur uit een techno-economische evaluatie). De bijdrage van de variabele kosten zijn in ons rankingmodel ingeschaald op 25%.

**Investeringskosten** – De geschatte bijdrage van de kosten die nodig zijn voor de bouw van een commerciële productie-unit. Dit is afhankelijk van de complexiteit van het chemische proces. De contributie hiervan is ingeschaald op 20%.

**Geschiktheid voor de Eemsmondregio** – Hierbij is met name gekeken naar de aanwezige infrastructuur en grondstoffen/chemicaliën die op het chemiecluster aanwezig zijn om de gewenste omzetting te bewerkstelligen. De bijdrage hiervan is 10%.

**Marktperspectieven** – Is de markt aantrekkelijk (marktgroei, barriers of entry, volume, etc.) en is de beoogde biobased chemische omzetting concurrerend ten opzichte van huidige petrochemische routes en andere bijvoorbeeld biobased routes? De bijdrage hiervan is ingeschaald op 30%.

|                       | Contributie | Ranking | Totaal                             |
|-----------------------|-------------|---------|------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | A       | 0,15A                              |
| Variabele kosten      | 25%         | B       | 0,25B                              |
| Investeringskosten    | 20%         | C       | 0,2C                               |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | D       | 0,1D                               |
| Marktperspectieven    | 30%         | E       | 0,3E                               |
| Totaal                | 100%        | F       | 0,15A + 0,25B + 0,2C + 0,1D + 0,3E |

De waarden voor A-E liggen tussen 0 en 100. Indien bijvoorbeeld het marktperspectief voor een omzetting erg gunstig is heeft dit een waarde van 100 (F = 100). Aan het eind de studie zijn alle onderzochte en gerankte routes samengevat. Proposities met een waarde F > 60 zijn als kansrijk voor Delfzijl geïdentificeerd. Voor deze routes zijn aanbevelingen gedaan betreffende mogelijk te volgen acquisitietrajecten alsmede nog benodigde onderzoekstrajecten die nodig zijn voor commerciële exploitatie.

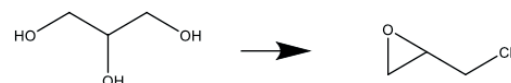
De in het rapport gehanteerde volgorde voor de onderzochte opties is willekeurig geweest. Voor de meest kansrijke katalytische omzettingen (glycerol naar 1,2-propaandiol en van suikers naar ethyleenglycol) is verder onderzoek verricht naar de performance van de katalysator op reactor- en procesniveau. Dit is samengevat in een factsheet die aan het eind van de desbetreffende onderdelen is weergegeven.

# 1. Epichloorhydrine uit glycerol

## Markt en applicaties van epichloorhydrine

Epichloorhydrine is een bulkverbinding voor de chemische industrie met tal van toepassingen in kleefstoffen, papier, textiel, verven/coatings, waterzuivering, plastics (windturbines) en rubbers.

Het marktvolume voor epichloorhydrine bedraagt in 2018 ongeveer 2000 kton en de prijs zit in de range euro 1500-2000 per ton. Grote spelers zijn Dow Chemical, Solvay en het Chinese bedrijf Shandong Haili Chemical Industry. Ruwweg 75% van het marktaandeel komt van de 10 grootste bedrijven die actief zijn in dit veld.



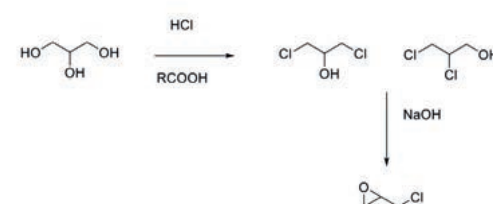
Traditioneel wordt epichloorhydrine gesynthetiseerd uit propyleen, afkomstig uit de petrochemische industrie. Reactie van propyleen met chloor resulteert in de vorming van allylchloride dat, middels een zogenaamde hypochlorering, vervolgens wordt omgezet in een 3:1 mengsel van 1,3-dichlorohydrine en 2,3-dichlorohydrine. Na reactie met alkali wordt vervolgens het gewenste epichloorhydrine gevormd. Nadelen van bovengenoemd proces zijn een grote hoeveelheid bijproducten die tijdens de reactie gevormd worden (HCl, organische chloorverbindingen) en grote hoeveelheden water

## Productie van epichloorhydrine uit glycerol (glycerol to epichloorhydrine = GTE)

De synthese van epichloorhydrine uit glycerol is een vrij oud proces dat reeds in het midden van de vorige eeuw ontwikkeld is. In de eerste stap wordt met behulp van HCl en een katalytische hoeveelheid van een carbonzuur (azijnzuur, hexaanzuur) de gezuiverde glycerol omgezet tot een mengsel van 1,3-dichlorohydrin en 2,3-dichlorohydrin (ratio 30-50 : 1). In de tweede stap wordt door een vervolgreactie met loog het epoxide gevormd dat na opwerken het gewenste epichloorhydrine vormt (zie Figuur 3).

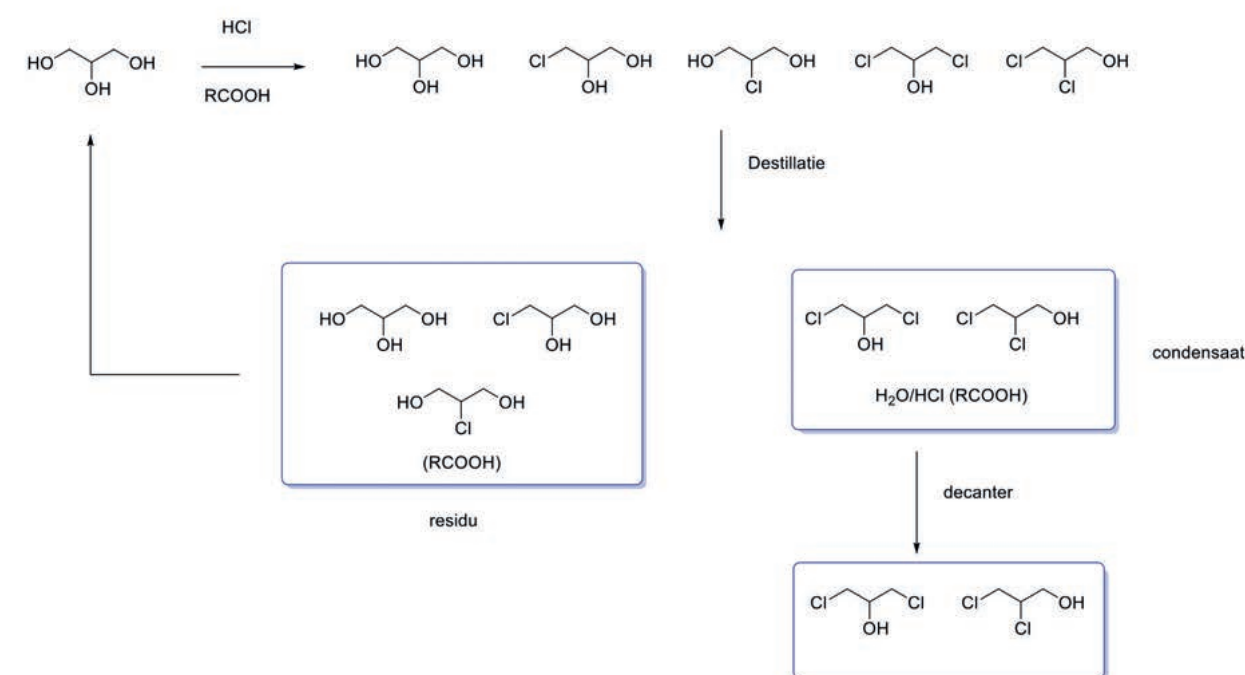
die nodig zijn voor de synthese en de opwerking. Door de sterk fluctuerende prijzen van propyleen en de brandbare en giftige uitgangsstoffen (propyleen en chloor) is er in de afgelopen decennia veel onderzoek verricht naar alternatieve routes voor de synthese van epichloorhydrine.

Door de sterke toename van het gebruik van biodiesel is de markt overspoeld met een surplus aan glycerol en daarom ontstond er een sterke interesse in het gebruik van glycerol als grondstof voor (fijn)chemie, waaronder ook epichloorhydrine. De syntheseroute voor epichloorhydrine uit glycerol bleek dermate attractief dat op dit moment een aantal bedrijven zoals Dow Chemical Company, Solvay, Samsung Fine Chemical maar ook een groot aantal kleine Chinese bedrijven zijn overgestapt naar de alternatieve route die start met uit de natuur afkomstig glycerol (TRL = 9).



**Figuur 3.** Twee-staps synthese van epichloorhydrine uit glycerol

In de afgelopen jaren is het proces verder geoptimaliseerd. In de meeste gevallen wordt voor de eerste stap van het proces een semi-batch proces gebruikt waarin gasvormig HCl door een oplossing van glycerol wordt gebubbeld (383 K, pHCl = 760 kPa). Om de vorming van trichloropropaan te voorkomen en tevens de chlorering van glycerol te versnellen worden organische zuren zoals azijnzuur, hexaanzuur of dizuren zoals malonzuur en adipinezuur gebruikt (ongeveer 8%)<sup>(3)</sup>. Hogere omzetting naar 1,3-dichlorohydrine en 2,3-dichlorohydrine (ratio 30-50 : 1) kunnen worden bereikt door de reactie onder HCl-druk uit te voeren. Na afloop van de reactie wordt een mengsel van producten verkregen dat bestaat uit de uitgangsstof glycerol, monochloorhydrines, dichloorhydrines, water, HCl en de katalysator. Door gerichte destillatie kunnen de vluchtige dichloorhydrines, tezamen met HCl en water van de overige componenten worden gescheiden (zie Figuur 4). Het verkregen condensaat wordt dan overgebracht naar een decanter waarin de beide dichloorhydrines van de zure waterlaag worden gescheiden. Het residu dat overblijft na de destillatie van het ruwe reactiemengsel en de uitgangsstof glycerol wordt, tezamen met de monochloorhydrines, weer teruggeleid naar de reactor voor de chlorering naar de gewenste dichloorhydrines.



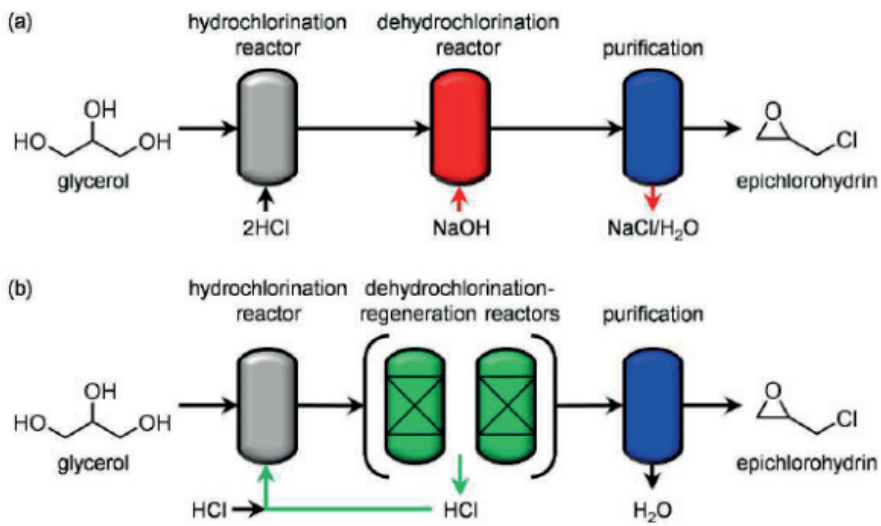
**Figuur 4.** Synthese van 1,3-dichlorohydrin en 2,3-dichlorohydrin (ratio 30-50 : 1)

<sup>(3)</sup>a) B.M. Bell, J.R. Briggs, R.M. Campbell, S.M. Chambers, P.D. Gaarenstroom, J.G. Hippler, B.D. Hook, K. Kearns, J.M. Kenney, W.J. Kruper, D.J. Schreck, C.N. Theriault, C.P. Wolfe, Clean, 2008, 757-661. b) P. Kraft, P. Gilbeau, B. Gosselin, S. Claessens, 2013, US 8,415,509 B2. c) S.-J. Wang, D. S.-H. Wong, S.-H. Huang, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2017, 50-61. d) E. Santacesaria, R. Tesser, M. di Serio, L. Casale, D. Verdi, Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 964-970. e) P.Tesser, E. Santacesaria, M. di Serio, G. di Nuzzi, V. Fiandri, Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 6456-6565.



In de tweede stap wordt het mengsel van de beide dichloorhydrines met behulp van loog omgezet in epichloorhydrine. Het meest efficiënte proces om dit uit te voeren is om in een zogenaamde reactieve destillatiekolom onder vacuüm (30 kPa) de beide reactanten aan de kolom toe te voegen en stoom vanuit de onderkant van de kolom te injecteren. Het systeem zorgt ervoor dat de ongewenste hydrolyse van epichloorhydrine beperkt blijft. Onder de gekozen condities komt uit de destillatie/ reactie een mengsel van water/epichloorhydrine (1 : 2,5) dat in een decanter gescheiden wordt. De epichloorhydrine wordt vervolgens met behulp van molecular sieves gedroogd en resulteert uiteindelijk in epichloorhydrine met een hoge zuiverheid (> 99,9%). De gerapporteerde opbrengsten aan epichloorhydrine uit glycerol liggen tussen de 73-80%.

Recentelijk zijn een aantal nieuwe mogelijkheden beschreven die mogelijk (op termijn) interessant zijn voor de commerciële productie van epichloorhydrine. Lari en medewerkers claimen dat het gebruik van heterogene hydrotalcite oxides van aluminium en magnesium een goed alternatief is voor het gebruik van loog (NaOH) in de omzetting van dichloorhydrines naar epichloorhydrine (stap 2 van het GTE-proces, zie Figuur 5). De hydrotalcite vangt de HCl af en door calcineren bij hoge temperatuur komt dit vervolgens weer vrij en kan het opnieuw in het proces worden gebruikt. Op deze manier wordt de vorming van grote hoeveelheden NaCl (gevormd uit HCl en NaOH) voorkomen. De selectiviteit en opbrengst van het proces moeten echter nog significant verbeterd worden om commercieel aantrekkelijk te zijn<sup>(4)</sup>. Het concept is alleen getest op labschaal.



**Figuur 5.** Reactie-regeneratie van hydrotalcite in het GTE-proces

<sup>(4)</sup> a) G.M. Lari, G. Pastore, C. Mondelli, J. Perez-Ramirez, Green Chem., 2018, 148-159. b) G.M. Lari, G. Pastore, M. Haus, Y. Ding, S. Papadokonstantakis, C. Mondelli, J. Perez-Ramirez, Energy Environ. Sci., 2018, 1012-1029.

Pembere en medewerkers claimen dat onder invloed van laserlicht en gebruik van goud katalysatoren de chlorering van glycerol in water resulteert in een volledige omzetting (100% selectiviteit) naar de gewenste dichloorhydrines. De reactie is op kleine schaal uitgevoerd (0,1 ml glycerol) en de opbrengst van de synthese is (nog) niet experimenteel vastgesteld<sup>(5)</sup>.

Een uitgebreide techno-economische analyse van het proces is gepubliceerd door Almena en Martin<sup>(6)</sup>. Voor een productie van 26,5 kt/y epichloorhydrine zijn de volgende bestanddelen nodig: glycerol (41,5 kton/year), HCl (29 kt/year) en NaOH (15,9 kt/year) en is gebaseerd op een procesopbrengst van 63% epichloorhydrine uit glycerol. Helaas zijn de kosten voor de katalysator (azijnzuur) niet in de berekening meegenomen. De productiekosten voor de synthese van epichloorhydrine middels het beschreven proces en gebaseerd op een productie van 26,5 kt/year bedragen dan 1280 €/ton.

#### Relevantie voor de Eemsmondregio

|                              | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|------------------------------|-------------|---------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>TRL</b>                   | 15%         | 90      | 13,5   | TRL = 9                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>Variabele kosten</b>      | 25%         | 60      | 15     | <ul style="list-style-type: none"><li>Geen standaardequipment</li><li>63% proces yield, veel HCl/NaOH-verbruik, zoutvorming</li><li>Kan het met ruwe glycerol?</li></ul>                                                                                                                           |
| <b>Investeringskosten</b>    | 20%         | 60      | 12     | <ul style="list-style-type: none"><li>Tweestapsproces, veel scheidingen</li><li>Redelijk standaardequipment</li><li>Kosten benodigde reagentia vrij laag</li></ul>                                                                                                                                 |
| <b>Geschiktheid Delfzijl</b> | 10%         | 100     | 10     | <ul style="list-style-type: none"><li>Alle reagentia en utilities in Delfzijl aanwezig</li></ul>                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Marktperspectieven</b>    | 30%         | 70      | 21     | <ul style="list-style-type: none"><li>Bij een niet al te lage olieprijs is het proces concurrerend met de petro-chemische route uit propeen</li><li>Veel concurrentie/marktpartijen</li><li>Ontwikkeling glycerol prijs onzeker</li><li>Voldoende mogelijkheden voor verdere omzettingen</li></ul> |
| <b>Totaal</b>                | 100%        | 66,5    | 71,5   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |

<sup>(5)</sup>A.M. Pembere, M. Yang, Z. Luo, Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 25840-25845. <sup>(6)</sup>A. Almena, M. Martin, Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 3226-3238.

### Aanbevelingen

In het verleden heeft AKZO uitgebreid gekeken naar grootschalige synthese van epichlorohydrine in Delfzijl. Ondanks dat alle utilities aanwezig zijn is uiteindelijk toch gekozen om geen faciliteit op het chemiecluster neer te zetten. Het verdient zeker aanbeveling om de mogelijkheden die het chemiecluster biedt voor grootschalige synthese van epichlorohydrine onder de aandacht te brengen van huidige producenten van deze chemische verbinding. Hiertoe zou contact gelegd kunnen worden met de volgende bedrijven:

- Dow Chemical Company
- Solvay Chemical SA
- Shandong Halli Chemical Industry Co. Ltd.
- Spolchemie AS
- NAMA Chemicals
- Aditya Birla Chemicals
- Kashima Chemical Co. Ltd.
- Tianjin Bohai Chemical Industry Group Co. Ltd.
- Sumitomo Chemical Co. Ltd.
- Hanwha Chemical Co. Ltd.
- Tianjin Bohai Chemical Industry I&E Corp.
- Zhonghai Fine Chemical Co. Ltd.
- Triplex Chemical Corp.
- Sinopec Baling Petrochemical Co. Ltd.
- Shandong Yuexin Chemical Co. Ltd.
- Lotte Fine Chemical

Verdere ontwikkelingen die plaatsvinden betreffende het werk van Lari (hydrotalcite, o.a. vermindering zoutlast/gebruik NaOH) en Pembere (goudkatalysatoren, hogere selectiviteit) moeten in de gaten gehouden worden. Wel verdient het de aanbeveling om te onderzoeken of de reactie ook kan plaatsvinden met het veel goedkopere ruwe glycerol dat rechtstreeks is verkregen uit de biodieselsproductie en geen verdere zuivering heeft ondergaan.



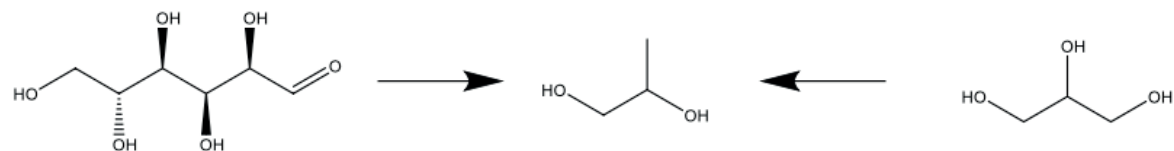


## 2. 1,2-Propaandiol/propyleenglycol uit glycerol/glucose

### Markt en applicaties van 1,2-propaandiol

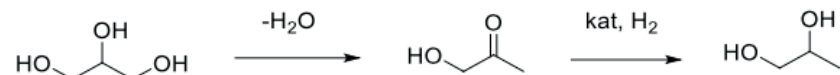
De verbinding 1,2-propaandiol, ook wel propyleenglycol genoemd, wordt toegepast als monomeer in de polyesterindustrie (27%), als antivriesmiddel, in verven (4%), cosmetica en voeding (samen 21%) en detergentia (15%). De wereldproductie bedraagt ongeveer 2560 kton per jaar (2018) met een CAGR<sup>(7)</sup> van 4.5%. De prijs voor 1,2-propaandiol is in de range van USD 1000-2000 per ton. De grootste producenten van propyleenglycol zijn Dow Chemical, Eastman Chemical, Lyondell Chemical, Global Bio-Chem Technology Group, Ineos Oxide, Archer Daniels Midland, SKS Chemical Group,

Arrow Chemical Group, BASF en Huntsman. Het meest gangbare proces voor de synthese van 1,2-propaandiol bestaat uit de hydrolyse van propyleenoxide, afkomstig uit de petrochemie. Bekende processen voor de vorming van propyleenoxide uit propeen zijn het styreen monomeer, het anthraquinone, het ter-butyl alcohol, cumene en chlorohydrine proces. Door de toename van de glycerol uit de biodieselindustrie is er in toenemende mate interesse ontstaan naar het gebruik van deze groene grondstof voor de synthese van propyleenglycol (TRL = 6).



### Synthese van 1,2-propaandiol/propyleenglycol uit glycerol

De conversie van glycerol naar propyleenglycol wordt in de meeste gevallen uitgevoerd door in een batch, een continue-flow of een trickle batch reactor, de uitgangsstof glycerol met behulp van een metallische katalysator te hydrogenen. Belangrijk in het proces is dat de selectiviteit hoog is en specifiek één van de primaire alcoholen gedehydrateerd (vorming van acetol) en gereduceerd wordt (zie Figuur 6). De hydrogenering kan ook uitgevoerd worden door bijvoorbeeld in situ H<sub>2</sub> uit mierenzuur te vormen<sup>(8)</sup> en via een katalytische transfer hydrogenering. In dit laatste geval wordt 2-propanol als waterstofdonor gebruikt.



**Figuur 6.** Dehydratatie en hydrogenering van glycerol naar propyleenglycol

<sup>(7)</sup>CAGR = Compound Annual Growth Rate

<sup>(8)</sup>E.S. Vasiliadou, A.A. Lemonidou, WIRE's Energy Environ., 2015, 486-520.

Doordat heterogene katalysatoren gemakkelijk te scheiden zijn uit het reactiemengsel heeft dit vanuit economisch oogpunt in het algemeen de voorkeur. Verder blijkt uit de vele aanwezige literatuur dat de bereidingswijze van de katalysator<sup>(9)</sup> en de wijze van activering<sup>(10)</sup> in het algemeen sterk van invloed zijn op de opbrengst en selectiviteit van de omzetting van glycerol naar propyleenglycol<sup>(11)</sup>.

Van de vele katalysatoren<sup>(12)</sup> die in de loop der jaren voor de gewenste omzetting getest zijn geven met name de Cu-gebaseerde katalysatoren met silica-/aluminiumbinders hoge opbrengsten aan 1,2-propyleenglycol (80-100%)<sup>(13)</sup>.

In een techno-economische studie van Guillen-Gosalbez en medewerkers<sup>(14)</sup> zijn 4 scenario's onderzocht:

- De petrochemische route (uit propyleenoxide)
- Katalytische hydrogenering onder hoge druk (isotherme condities)
- Hydrogenering bij "ambient pressure" (niet isotherme condities)
- Transferhydrogenering bij hoge druk

Hoewel in de studie een groot aantal aannames en onzekerheden zitten zijn de katalytische, hydrogenering onder hoge druk en bij "ambient pressure" vanuit economisch perspectief het meest aantrekkelijk.

Om uit de aanwezige literatuur (open en patent) een goede selectie te kunnen maken van de commercieel meest geschikte katalysator voor de synthese is in eerste instantie een selectie gemaakt waarin de gepubliceerde processen getoetst zijn op 1) opbrengst van de omzetting (conversie,

selectiviteit, (recycling van de katalysator)), 2) TRL, 3) prijs van de katalysator, 4) complexiteit en 5) in de Eemsmond/Delfzijl aanwezige reagentia.

In totaal zijn meer dan 30 routes geanalyseerd. Van de top 6 vielen vervolgens nog twee processen af omdat deze niet voldeden aan een later gestelde eis dat de opbrengst van het proces > 95% moet zijn om commercieel interessant te zijn <sup>(15)</sup>. In tabel 2 staat een analyse van de vier meest aantrekkelijke proposities weergegeven.

<sup>(9)</sup>Impregnation, adsorption, ion exchange, sol-gel, precipitation, hydrothermal treatment, solid fusion, carbon microsphere-templating,

<sup>(10)</sup>Calcination, reduction,

<sup>(11)</sup>M.R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, C. Xy, Catalysis Reviews, 2016, 309-336.

<sup>(12)</sup>Noble metal-based catalysts, transition metal-based catalysts, mixed metal catalyst.

<sup>(13)</sup>a) M.L. Dieuzeide, M. Jobbagy, N. Amadeo, Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 2527-2533. b) J. Henkelmann, M. Becker, J. Burkle, P. Wahl, G. Theis, S. Maurer, US 2009/0216050, 2009. c) J. Henkelmann, R. Prochazka, O. Bey, S. Maurer, J. Steiner, H. Urtel, G. Theis, P. Wahl, P. Maier, G. Mehrl, US2010/0240934, 2010. d) M.R. Nanda, Z. Yuan, H. Shui, C. Xu, Catalyst, 2017, 196. e) I.C. Freitas, R.L. Manfro, M.M.V.M. Souza, Appl. Cat. B Environ., 2018, 31-41. f) F. Cai, X. Song, Y. Wu, J. Zhang, G. Xiao, ACS Sustainable Chem. Eng., 2018, 110-118. g) J. Sepúlveda, D. Manuale, L. Santiago, N. Carrara, G. T. C. Vera, M. Goncalves, W. Carvalho, D. Mandelli, Quim Nova, 2017, 371-377. h) S. Sato, M. Akiyama, K. Unui, M. Yokota, Chem. Lett., 2009, 560-561. i) S. Panyad, S. Jongpatiwut, T. Sreethawong, T. Rirksomboon, S. Osuwan, Cat. Today, 2011, 59-64. j) Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, Chem. Mater., 2008, 5090-5099. k) T. Li, C. Fu, J. Qi, J. Pan, S. Chen, J. Lin, Reac. Kinet. Mech. Cat., 2013, 117-131. l) A. Wolosiak-Hnat, E. Milchert, G. Lewandowski, Org. Process. Res. Dev., 2013, 701-713. m) K.T. Li, C-H. Wang, H-C. Wang, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2015, 79-84. o) J. Henckelman, R. Prochazka, O. Bey, S. Maurer, J. Steiner, H. Urtel, G. Theis, P. Wahl, US 8,293,951, 2012. p) O. Franke, A. Stankiowak, US7,812,200, 2010

<sup>(14)</sup>A. Gonzalez-Garay, M. Gonzalez-Miquel, G. Guillen-Gosalbez, ACS Sustainable Chem. Eng., 2017, 5723-5732.

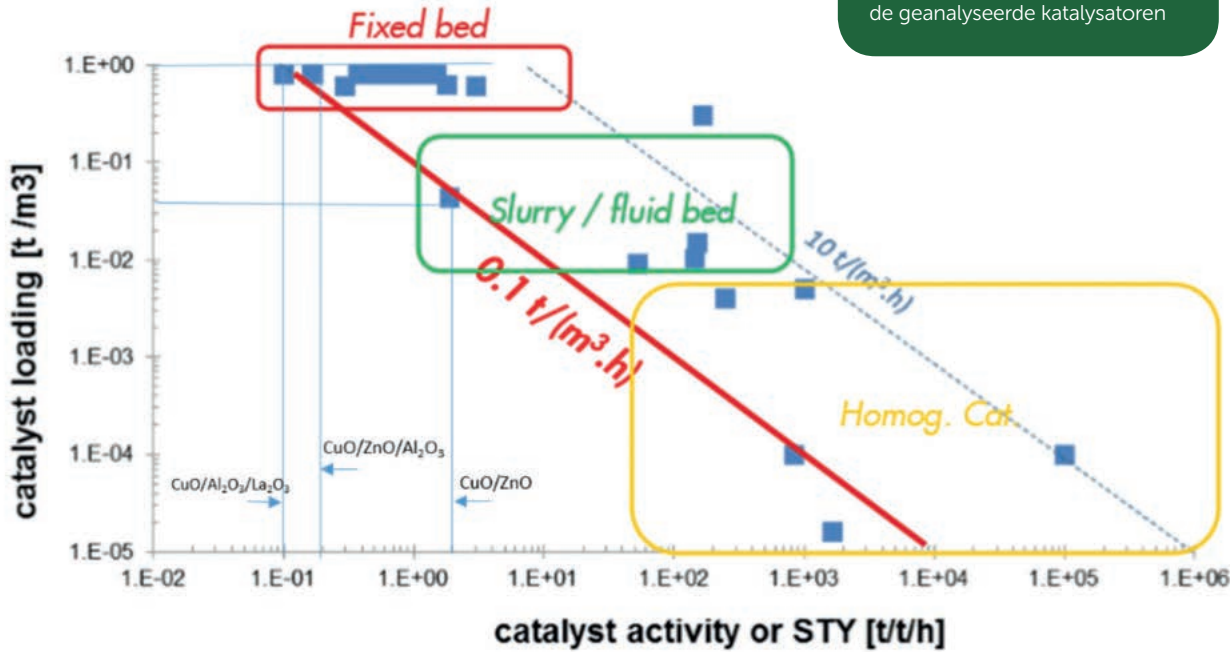
<sup>(15)</sup>Erik Bastiaanse, CSO ChemCom, persoonlijke mededeling.

| Company                   | BASF                                                                          | Clariant                                                       | BASF                                                             | BASF                                                               |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Bron                      | US2010/0240934 (Ref 14c)                                                      | US7,812,200 (Ref 14p)                                          | US 2009/0216050 (Ref 14b)                                        | US 8,293,951 (Ref. 14o)                                            |
| Batch/continu             | Continu                                                                       | Batch                                                          | Continu                                                          | Continu                                                            |
| Reactor                   | 2 x packed bed in series                                                      | Stirred tank                                                   | 2 packed beds with re-cycle in series (first trickle bed)        | 3 packed beds in series with recycle (100 ml, 75 en 70 ml cat)     |
| Conditions                |                                                                               |                                                                |                                                                  |                                                                    |
| Temperatuur               | 200 (1), 175 (2)                                                              | 200                                                            | 170-190                                                          | 173 (1) 180 (2) 185 (3)                                            |
| Pressure                  | 200 bar                                                                       | 50                                                             | 200                                                              | 200                                                                |
| Workup included?          | No                                                                            | No                                                             | No                                                               | No                                                                 |
| Glycerol feed composition | 9:1 glycerol water (mass)                                                     | pure                                                           | 9:1 glycerol water                                               | 9:1 glycerol/water                                                 |
| Cat type                  | CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | CuO/ZnO                                                        | CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> extrudates                | CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Feed (rate)               | 110 kg/h (glycerol/water)                                                     | 3750 g                                                         | 44.4 kg/h                                                        | 81.1 g/h                                                           |
| Cat intake                | 540 (1) + 120 (2) L<br>Assume bulk density cat is 1.3 kg/l (methanol cat). So | 150 g                                                          | Given is the cat space velocity<br>0.4 kg/l.h<br>Assume 1.3 kg/l | Given is a cat space velocity per reactor, mind recycle            |
| Cat performance           |                                                                               |                                                                |                                                                  |                                                                    |
| Reactor level             |                                                                               |                                                                |                                                                  |                                                                    |
| Activity                  | 93% conv(1), 99% conv(2)                                                      | 100% conversion<br>Average:<br>3750/(150.12) = 2.08 kg/kgcat.h | -                                                                | 75, 95, 99.6 (1,2,3,)                                              |
| Selectivity               | No data                                                                       | 97.7 PDO                                                       | -                                                                | 98, 98, 97 (1,2,3,)                                                |
| Stability                 | No data                                                                       | No data                                                        | -                                                                | No data                                                            |
| Process level             |                                                                               |                                                                |                                                                  |                                                                    |
| Activity                  | 99% conversion<br>100*0.99*0.9/(858.1) 0.10 kg/kgcat.h                        | -                                                              | 100% conversion<br>0.4 kg/(1.3*1)= 0.31 kg/kgcat.h               | 99.6 % conversion<br>+81.1*0.9*0.996/(245*1.3)= 0.22 kg/kgcat.h    |
| Selectivity               | No data                                                                       | -                                                              | 98.5                                                             | 97.4                                                               |
| Stability                 |                                                                               |                                                                | 253 h on stream, no deactivation                                 | No data                                                            |
| TRL                       | Pilot (5)                                                                     | Large batch (3)                                                | Pilot (5)                                                        | Bench scale unit (4)                                               |

Alle boven genoemde processen voldoen aan de industriële standaarden voor wat betreft de belading en de activiteit van de katalysator<sup>(16)</sup> (zie Figuur 7).

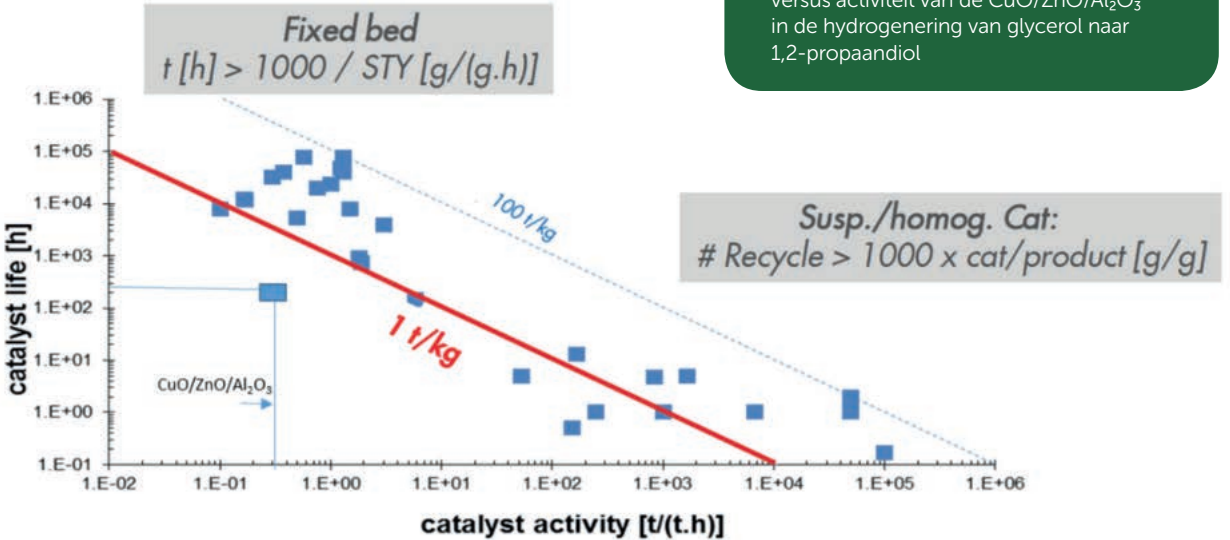
Tabel 1. Analyse van de vier meest aantrekkelijke proposities voor de synthese van 1,2-propaandiol uit glycerol

<sup>(16)</sup>J.-P. Lange, Catal. Sci. Technol., 2016, 4759.



Figuur 7. Belading en activiteit van de geanalyseerde katalysatoren

Voor alleen het katalysatorsysteem CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is er gekeken naar de stabiliteit van de katalysator in de tijd. Uit Figuur 8 blijkt dat, vergeleken met de industriële standaard, ook deze katalysator nog niet afdoende getest is op de levensduur en dat minstens 3250 uur het proces doorlopen moet worden om goed uitsluitsel te geven betreffende dit aspect. Voor alle kansrijke katalysatoren geldt dat dit aspect onvoldoende geanalyseerd is om het proces op te schalen naar een volgende fase.



Figuur 5. Levensduur (catalyst life) versus activiteit van de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in de hydrogenering van glycerol naar 1,2-propaandiol



Bogza en medewerkers hebben vrij recent een conceptueel design gepubliceerd van een plant waarin glycerol wordt omgezet in propyleenglycol<sup>(17)</sup>. De plant is gebaseerd op een katalytische hydrogenering onder hoge druk (20 bar H<sub>2</sub>) en temperatuur (T = 240<sup>o</sup> C) waarbij een Cu-chromaatkatalysator gebruikt wordt voor de omzetting. De conversie van glycerol en de selectiviteit naar propyleenglycol is suboptimaal (93% conversie, 72% selectiviteit). Bij een jaarlijkse productie van 14500 ton/jaar aan propyleenglycol bedragen de totale jaarlijkse kosten voor de plant 2.701.000 USD/jaar. De studie is echter verre van volledig en neemt bijvoorbeeld niet de prijzen mee van grondstoffen.

In de onderstaande tabel staat de aantrekkelijkheid van de omzetting van glycerol naar propyleenglycol voor de Eemsmondregio weergegeven.

Relevantie voor de Eemsmondregio

|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------------|-------------|---------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 40      | 6      | TRL = 5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Variabele kosten      | 25%         | 80      | 20     | <ul style="list-style-type: none"><li>Hoge proces opbrengst, 98%</li><li>Kan de reactie ook met ruwe glycerol?</li><li>Katalytische performance niet goed uitgezocht</li></ul>                                                                                                                                              |
| Investeringskosten    | 20%         | 70      | 14     | <ul style="list-style-type: none"><li>Hogedrukproces, katalytisch</li><li>Meerdere zuiveringen nodig</li></ul>                                                                                                                                                                                                              |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 90      | 9      | <ul style="list-style-type: none"><li>Alle reagentia en utilities in Delfzijl aanwezig</li></ul>                                                                                                                                                                                                                            |
| Marktperspectieven    | 30%         | 70      | 21     | <ul style="list-style-type: none"><li>Bij een niet al te lage olieprijs is het proces concurrerend met de petrochemische route uit propeen/propeenoxide</li><li>Weinig concurrentie, proces nog niet op de markt</li><li>Ontwikkeling glycerolprijs onzeker</li><li>Weinig mogelijkheden voor verdere omzettingen</li></ul> |
| Totaal                | 100%        |         | 70     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |

Aanbevelingen

De aanwezigheid van alle gewenste chemicaliën maakt de synthese van propyleenglycol uit glycerol erg aantrekkelijk. Het op het chemiecluster gevestigde ChemCom heeft vergaande interesse om dit project te vercommercialiseren. Op dit moment lijkt de business case, door de vrij lage olieprijs, niet helemaal rendabel om een grote investering te rechtvaardigen. Ook in dit geval verdient het aanbeveling om bedrijven die reeds actief zijn in de productie van propyleenglycol te benaderen en deze te wijzen op de mogelijkheden die er liggen in Noord- Nederland. Door elektrolyse van water kan vrij eenvoudig groene H<sub>2</sub> worden gesynthetiseerd. De verwachting is dat dit op termijn grootschalig in onze regio zal worden uitgevoerd; hiermee kan volledig “groene propyleenglycol” gesynthetiseerd worden.

De op het chemiecluster aanwezige glycerol (zuiver, gedestilleerd) en H<sub>2</sub> kunnen ook aantrekkelijk zijn om te inventariseren of er bedrijven die actief zijn in de commerciële productie van propyleenglycol geïnteresseerd zijn in een groen alternatief dat de synthese van propyleenglycol ontkoppelt van de petrochemie. Bedrijven die benaderd zouden kunnen worden zijn:

- Dow Chemical
  - Eastman Chemical
  - Lyondell Chemical
  - Global Bio-Chem Technology Group
  - Ineos Oxide
  - Archer Daniels Midland
  - SKS Chemical Group
  - Arrow Chemical Group
- BASF
  - Huntsman
  - Dupont Tate &Lyle Bio Products Company
  - Temix International
  - ADEKA Corporation
  - Chaoyang Inc
  - Manali Petrochemiclas Limited
  - HaiKe Chemical Group

Om het proces op te schalen naar commerciële productie (TRL 8-9) is verder onderzoek naar de stabiliteit van de katalysator in de tijd noodzakelijk. De huidige geteste katalysatoren voldoen (nog) niet aan de eisen die hieraan gesteld moeten worden, hetgeen verder onderzoek rechtvaardigt. Tevens moet onderzocht worden of het goedkopere ruwe glycerol, dat rechtstreeks verkregen wordt uit de biodieselproductie, ook als grondstof voor de synthese van propyleenglycol kan dienen.

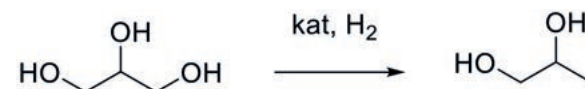
De omzetting van glycerol naar 1,2-propaandiol wordt in de volgende factsheet samengevat.

<sup>(17)</sup> a) E. Zaharia, C.S. Sorin Bildea, G. Bogza, Chim. Riv., 2013, 430-434.

## Factsheet: glycerol naar PDO

### Typische condities:

pure glycerol of verdund met 10% water, 150-230°C, 50-200 bar waterstof.



### Typische katalysatoren:

heterogene katalysatoren, vaak CuO-gebaseerd (gemodificeerde methanolkatalysatoren), Ni-katalysatoren en diverse andere.

### Performance reactorniveau

Veel exploratief heterogeen katalyse-onderzoek in batch opstellingen. Goede activiteit en uitstekende selectiviteit gevonden voor CuO-ge dragen systemen. Aantal studies met name in patenten op continue schaal met gebruik van deze CuO-ge dragen katalysatoren. Gebruik van slurry of gepakt bed reactoren. Cascades met recycle per reactor voor warmtemanagement (exotherme reacties) gebruikt.

### Performance procesniveau

Geen experimentele studies aanwezig in een geïntegreerde unit met reactor en work-up sectie. Wel data beschikbaar voor de reactorsectie, bijv. voor cascade van verschillende typen reactoren in patenten. Procesmodel (massa, energie) en techno-economische evaluaties gerapporteerd.

### Katalysatorperformance (best)

Activiteit: 0.31 kg/kg cat.h (continue, cascade packed bed reactoren)  
2.08 kg/kgcat.h (batch, average)  
Selectiviteit: 97.4% bij 99.6% conversie (cascade packed bed reactoren)  
97.7 bij 100% conversie (batch)

### TRL

Hoogste level is 5 (pilot scale) voor reactor sectie inclusief reactor recycles, exclusief product work-up. Gerapporteerd door BASF, schaal 110 kg/h input.

### Geschied voor Eemsmond

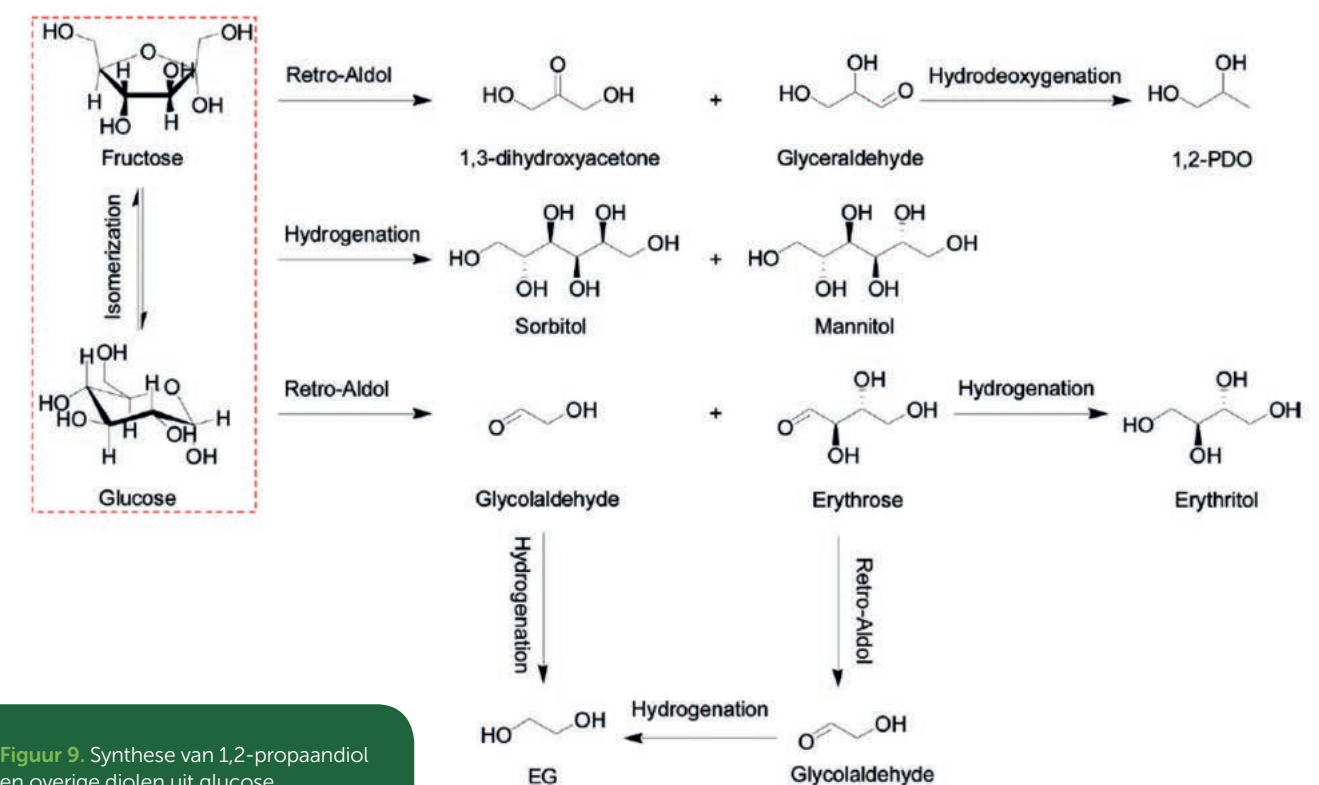
Voedingen als (gezuiverde) glycerol en waterstof zijn beschikbaar.

### Benodigde research

- Ontwikkeling en testen katalysatoren met stabiliteit > 3200 h.
- Product work-up sectie (scheidingen) met destillatie aantonen.

## Synthese van 1,2-propaandiol uit glucose/cellulose

Een alternatief voor de synthese van 1,2-propaandiol uit glycerol is om als uitgangsstof glucose te gebruiken (TRL = 3). Glucose is eenvoudig te verkrijgen uit cellulose, zetmeel en eventueel zelfs sucrose en ligt qua kostprijs (€400-500/ton) onder de prijs voor gezuiverd glycerol (€500-600/ton). Een belangrijk nadeel is dat de selectiviteit van de vorming van 1,2-propaandiol uit glucose veel slechter is dan de vorming uit glycerol. Om een hoge selectiviteit te bewerkstelligen moet de glucose eerst in situ omgezet worden in fructose en dit moet vervolgens selectief een retro-aldolreactie geven tot 1,3-dihydroxyaceton en glyceraldehyde (2 x C3-producten). Beide intermediären kunnen dan onder reductieve omstandigheden (kat, H<sub>2</sub>) worden omgezet naar het gewenste 1,2-propaandiol. In de open en patentliteratuur staan veel pogingen beschreven om met behulp van verschillende katalysatoren en reactieomstandigheden de omzetting selectief te laten verlopen maar in de beste gevallen wordt tot nu toe een selectiviteit gerapporteerd van ruwweg 60-65% aan 1,2-propaandiol<sup>(18)</sup>. Nevenproducten zijn andere glycolen (o.a. ethyleenglycol, erythritol) die vaak niet eenvoudig van 1,2-propaandiol te scheiden zijn (zie Figuur 9).



Figuur 9. Synthese van 1,2-propaandiol en overige diolen uit glucose

<sup>(18)</sup>a) C. Liu, C. Zhang, S. Sun, K. Liu, S. Hao, J. Xu, Y. Zhu, Y. Li, ACS Catal., 2015, 4612-4622. b) Y. Hirano, K. Sagai, Y. Kiyta, Appl. Catal. A: Gen., 2015, 1-7. c) Y. Hirano, K. Sagai, K. Sagata, Y. Kita, Bull. Chem. Soc. Jpn, 2016, 1026-1033. d) P. Yazdani, B. Wang, Y. Du, S. Kawi, A. Borgna, Catal. Sci. Technol., 2017, 4680-4690. e) P.A. Lazaridis, S. Karakoulia, A. Delimitis, S.M. Coman, V.I. Parvulescu, K.S. Triantafylidis, Cat. Today, 2015, 281-290. f) C. Liu, C. Zhang, S. Hao, S. Sun, K. Liu, J. Xu, Y. Zhu, Y. Li, Cat. Today, 2016, 116-127. g) K. Fabocovicova, M. Lucas, P. Claus, ChemSusChem, 2016, 2804-2815. h) R. Ooms, M. Dusselier, J.A. Geboers, B. op de Beeck, R. Verhaeven, E. Gobechiya, J.A. Martens, A. Redl, B.F. Sels, Green Chem., 2014, 695-707. i) S. Tronci, B. Pittau, RCS Advances, 2015, 23086-23093. j) Z. Tan, G. Miao, C. Liu, H. Luo, L. Bao, L. Kong, Y. Sun, RSC Adv., 2016, 62747-62753. M. Hronec, WO2010/119351, 2010. k) E. van der Heide, G.S. Wagle, WO2014/161852, 2014.



Pogingen om 1,2-propaandiol rechtstreeks uit cellulose te synthetiseren geven in het algemeen een nog lagere opbrengst dan gevonden voor de synthese van de gewenste verbinding uit glucose. Onder zure condities moet cellulose eerst in situ depolymeriseren tot glucose en dat heeft een negatief effect op de overall opbrengst<sup>(19)</sup>. Desondanks claimen Liu en medewerkers een opbrengst van 41% aan 1,2-propaandiol uit cellulose bij gebruik van een Ru/C en 50% WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalysator<sup>(20)</sup>. In onderstaande tabel staat de aantrekkelijkheid van de omzetting van glucose naar propyleenglycol voor de Eemsmondregio weergegeven.

Relevantie voor de Eemsmondregio

|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                                                                                     |
|-----------------------|-------------|---------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 30      | 4,5    | TRL = 5                                                                                                                                                         |
| Variabele kosten      | 25%         | 50      | 12,5   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Matige opbrengst 60-65%</li><li>• Lastig te zuiveren van nevenproducten</li><li>• Goedkope voeding</li></ul>            |
| Investeringskosten    | 20%         | 60      | 10     | <ul style="list-style-type: none"><li>• Hogedrukproces, katalytisch</li><li>• Zuivering middels destillatie van nevenproducten</li></ul>                        |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 60      | 6      | <ul style="list-style-type: none"><li>• Glucose/cellulose niet op grote schaal in Delfzijl aanwezig</li><li>• Katalysator moet van elders komen</li></ul>       |
| Marktperspectieven    | 30%         | 40      | 12     | <ul style="list-style-type: none"><li>• Het proces uit glucose/cellulose is niet concurrerend met de petrochemische route en/of de route uit glycerol</li></ul> |
| Totaal                | 100%        |         | 45     |                                                                                                                                                                 |

Aanbevelingen

Ondanks de lagere kosten voor de uitgangsstof glucose vergeleken met glycerol weegt dit voordeel niet op tegen de veel lagere opbrengsten aan propyleenglycol die worden verkregen bij de synthese van propyleenglycol uit glucose. Met name de zuivering van het eindproduct is erg lastig en resulteert in een significante stijging van de productiekosten. Vanuit dit economisch perspectief wordt dan ook geadviseerd om hier geen onderzoeksactiviteiten aan uit te voeren.

<sup>(19)</sup> W. Trahanovsky, R.C. Holtan, K.W. Quasdorf, N.K. Olson, A.E. Hurd, J.A. Marshall, US2011/0137095, 2011.  
<sup>(20)</sup> a) Y. Liu, C. Luo, C. H. Liu, Angew. Chem., Int. Ed. 2012, 3249–3253.

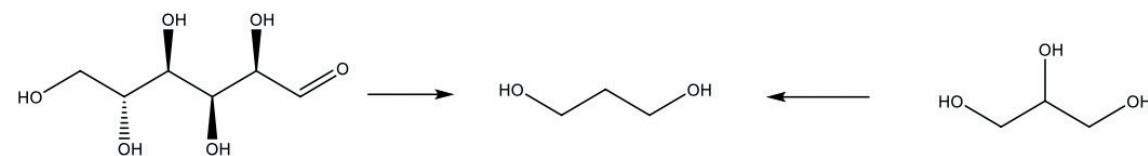




### 3. 1,3-Propaandiol uit glycerol/glucose

#### Markt en applicaties van 1,3-propaandiol

De verbinding 1,3-propaandiol (PDO) wordt toegepast als monomeer in de synthese van de polyester polytrimethylene tereftalaat (PTT) en een aantal polyurethanen. De wereldproductie bedraagt ongeveer 500 kton en zal stijgen naar 621 kton in 2021. De verbinding wordt op grote schaal geproduceerd door Shell (uit ethyleenoxide) en Dupont (uit acroleïne). In het afgelopen decennium is er veel onderzoek naar biotechnologische (fermentatieve) synthese van 1,3-propaandiol uit glucose uitgevoerd en dit heeft geresulteerd in commerciële productie door o.a. DuPont, Tate & Lyle en Metabolic Explorer.



#### Markt en applicaties van 1,3-propaandiol

Synthetische routes voor 1,3-propaandiol uit glycerol (katalytische hydrogenering) staan beperkt beschreven in de literatuur (TRL = 3). De opbrengsten/selectiviteit van het proces (65-70%) zijn alleen acceptabel indien dure edelmetalkatalysatoren gebruikt worden. Een verder nadeel is dat na de reactie de 1,3-propaandiol nog gezuiverd moet worden van nevenproducten (propyleenglycol, 1-propanol en 2-propanol). Gezien de beperkte levensduur van de tot nu toe geteste katalysatoren zijn de kosten voor productie veel te hoog en

kan het op dit moment niet concurreren met de biotechnologische productie<sup>(21)</sup>. Daarmee is bovenstaande chemo-katalytische route voor de Eemsdelta/Chemie Park Delfzijl op dit moment minder interessant. Alternatieve chemische routes vanuit groene ethyleenoxide (Shell- proces, uit bioethanol) en acroleïne (uit glycerol) lijken op het eerste gezicht ook niet te kunnen concurreren met de huidige fermentatieve route. In onderstaande tabel staat de aantrekkelijkheid van de chemische omzetting van glycerol naar 1,3-propaandiol voor de Eemsmondregio weergegeven.

#### Relevantie voor de Eemsmondregio

|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-----------------------|-------------|---------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 30      | 4,5    | TRL = 3                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Variable kosten       | 25%         | 60      | 15     | <ul style="list-style-type: none"> <li>Opbrengst 65-70%, lastig te zuiveren van nevenproducten</li> <li>Goedkope voeding</li> </ul>                                                                                                                                                       |
| Investeringskosten    | 20%         | 80      | 8      | <ul style="list-style-type: none"> <li>Standaardequipment, wel onder druk</li> <li>Hoge kosten voor benodigde katalysatoren (kostprijs + snelle deactivering)</li> <li>Zuivering nodig (middels destillatie van nevenproducten)</li> </ul>                                                |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 100     | 8      | <ul style="list-style-type: none"> <li>Alle reagentia (behalve katalysatoren) en utilities in Delfzijl aanwezig</li> </ul>                                                                                                                                                                |
| Marktperspectieven    | 30%         | 10      | 3      | <ul style="list-style-type: none"> <li>De matige selectiviteit van het proces in combinatie met het gebruik van dure, niet stabiele katalysatoren, maken het proces niet concurrerend met de petrochemische route en/of de fermentatieve route van 1,3-propaandiol uit glucose</li> </ul> |
| Totaal                | 100%        |         | 37,5   |                                                                                                                                                                                                                                                                                           |

#### Aanbevelingen

De synthese van "groene" 1,3-propaandiol kan commercieel worden bewerkstelligd door een fermentatief proces uit glucose. De route is erg selectief en resulteert in dermate hoge opbrengsten aan 1,3-propaandiol dat chemisch-katalytische alternatieven uit glycerol niet concurrerend zijn. Er wordt een slechte selectiviteit naar het gewenste product verkregen en een verdere zuivering middels destillatie is noodzakelijk. Hoewel 1,3-propaandiol een interessant monomeer is voor de vergroening van het chemiecluster Emmen heeft het geen additioneel voordeel om dit chemo-katalytische proces in Delfzijl te implementeren. Ook vanuit onderzoek oogpunt heeft de beoogde conversie geen prioriteit.

<sup>(21)</sup> G.M. Lari, G. Pastore, M. Haus, Y. Ding, S. Papadokonstantakis, C. Mondeli, J. Perez-Ramirez, Energy. Environ. Sci., 2018, 1012-1029. b) R. Arundhtaki, T. Mizugaki, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, ChemSusChem., 2013, 1345-1347.



Synthese van 1,3-propaandiol uit glucose

De chemische synthese van 1,3-propaandiol uit glucose is erg lastig. In de literatuur wordt dit in vrijwel alle gevallen alleen genoemd als nevenproduct in de synthese van ethyleenglycol en 1,2-propyleenglycol uit glucose. De fermentatieve route voor de synthese is erg succesvol en door verschillende bedrijven opgeschaald naar commerciële productie. Deze route is concurrerend met de petrochemische route voor synthese. Omdat deze route geen gebruik maakt van de in de Eemsmond/ Delfzijl aanwezige chemicaliën is de route minder interessant voor implementatie op het chemiecluster.

Relevantie voor de Eemsmondregio

|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                                                                                                              |
|-----------------------|-------------|---------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 20      | 3      | TRL = 2-3                                                                                                                                                                                |
| Variabele kosten      | 25%         | 25      | 6      | <ul style="list-style-type: none"><li>Opbrengst laag</li></ul>                                                                                                                           |
| Investeringskosten    | 20%         | 35      | 7      | <ul style="list-style-type: none"><li>Standaard equipment, wel onder druk.</li><li>Lage opbrengsten, zuivering middels destillatie van nevenproducten</li><li>Goedkope voeding</li></ul> |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 50      | 5      | <ul style="list-style-type: none"><li>Alle reagentia (behalve katalysatoren) en utilities in Delfzijl aanwezig (glucose nog niet in bulk)</li></ul>                                      |
| Marktperspectieven    | 30%         | 10      | 3      | <ul style="list-style-type: none"><li>Niet concurrerend met de petrochemische route en/of de fermentatieve route van 1,3-propaandiol uit glycerol</li></ul>                              |
| Totaal                | 100%        |         | 24     |                                                                                                                                                                                          |

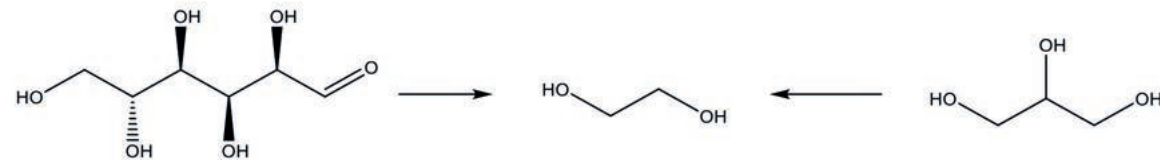
Aanbevelingen

Zie synthese van 1,3-propaandiol uit glycerol.





## 4. Ethyleenglycol uit glycerol/ glucose/cellulose



### Synthese van 1,2-propaandiol/propyleenglycol uit glycerol

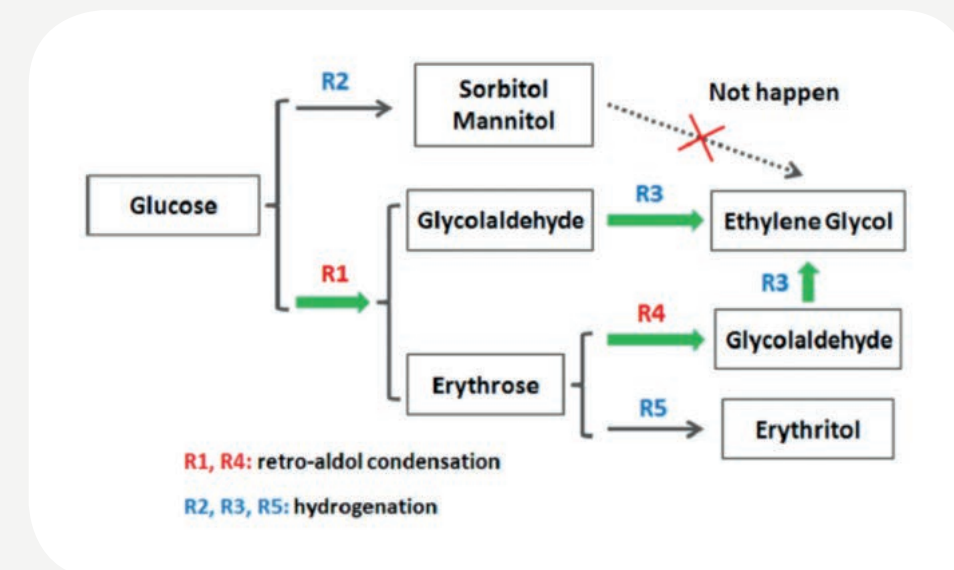
Ethyleenglycol wordt toegepast als antivriesmiddel en als monomeer voor de polyestersindustrie, met name voor de synthese van PET (polyethyleen tereftalaat), een polyester dat veel gebruikt wordt in de verpakking- en textielindustrie. Het volume bedraagt ongeveer 25 miljoen ton per jaar en daarmee is ethyleenglycol één van de meest geproduceerde verbindingen wereldwijd. Ethyleenglycol wordt op dit moment veelal uit ethyleen gesynthetiseerd. Na epoxidatie en hydrolyse wordt de gewenste verbinding gevormd.

De voor het proces benodigde ethyleen kan afkomstig zijn uit de petrochemie (bijv. Shell) maar ook worden gesynthetiseerd uit bio-ethanol (Braskem).

Vanuit het oogpunt van atom efficiency is de route voor ethyleenglycol vanuit glycerol niet erg aantrekkelijk, omdat een derde gedeelte van het molecuul niet omgezet wordt naar de gewenste verbinding. Voor de chemische omzetting van glycerol naar ethyleenglycol zijn verschillende metaalkatalysatoren geclaimd (vaak Ru-gebaseerde katalysatoren). Over het algemeen zijn de opbrengsten vrij laag en zijn vrij extreme condities (hydrogeneren bij  $T > 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) nodig om een redelijke selectiviteit te bewerkstelligen<sup>(22)</sup>. Een belangrijk nevenproduct dat onder de gebruikte condities vaak gevormd wordt is 1,2-propaandiol. In het algemeen verschuift de selectiviteit naar ethyleenglycol bij hogere reactietemperaturen. Om bovengenoemde redenen is de focus verlegd naar de synthese van ethyleenglycol uit cellulose en glucose.

### Synthese van ethyleenglycol uit glucose

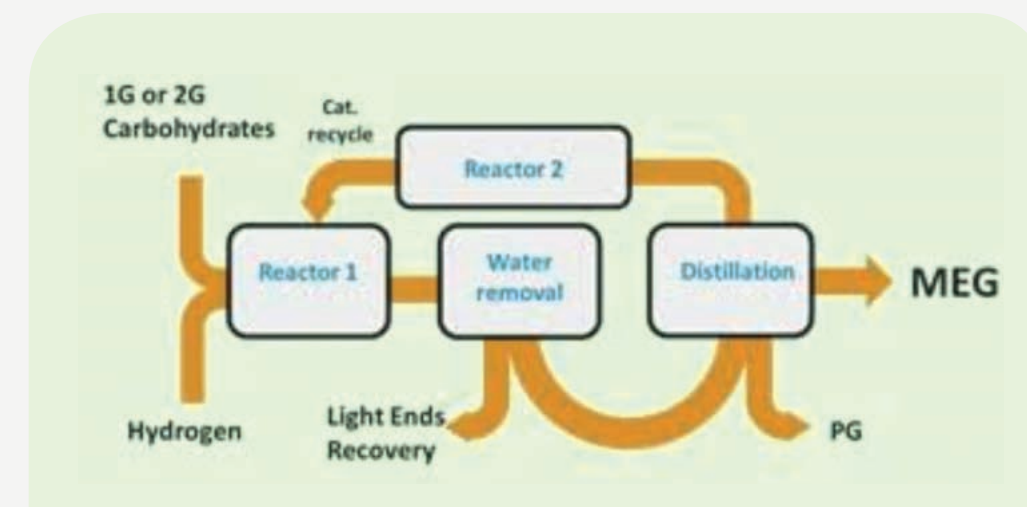
De synthese van ethyleenglycol uit glucose is uitgebreid beschreven in de open en patent- literatuur en wordt gezien als een alternatief voor de petrochemische route (TRL = 5). Via een retro-aldolreactie wordt katalytisch (vaak worden wolframaatgebaseerde katalysatoren zoals Ni-W<sub>2</sub>/AC en ammonium tungstate gebruikt) uit glucose (C<sub>6</sub>) drie eenheden glyceraldehyde (3 x C<sub>2</sub>) gevormd die vervolgens in situ middels een hydrogeneringskatalysator (bijvoorbeeld Rh/C) omgezet worden naar ethyleenglycol<sup>(23)</sup>.



Figuur 10.  
Reactiemechanisme  
voor de synthese van  
ethyleenglycol uit glucose

Nevenreacties zijn de vorming van sorbitol (uit glucose) en erythritol (C<sub>4</sub>, uit erythrose, ontstaan uit een enkele retro-aldolreactie van glucose (C<sub>6</sub>) naar erythrose (C<sub>4</sub>). In veel gevallen wordt een semi-continue reactor gebruikt waarin de glucoseoplossing langzaam aan het

reactiemedium (water + H<sub>2</sub> + katalysator) wordt toegevoegd. Het bedrijf Avantium beschrijft het gebruik van een continue stirred tank reactor waarin de H<sub>2</sub> wordt door geborrelt. Het bedrijf beoogt de installatie van een pilotplant in Delfzijl (Mekongproces).



Figuur 11.  
Mekongproces van  
Avantium

In het proces wordt per ton glucose 700 kg ethyleenglycol en 120 kg propyleenglycol gevormd. De lichtere componenten worden afgevangen en de zwaardere polyolen (erythritol etc.) worden opnieuw ingezet in de katalytische hydrogenering (reactor 2, zie figuur 11). Volgens Avantium is het proces competitief met de synthese van ethyleenglycol uit etheen. Middels bovenstaand proces kunnen ook eventueel sucrose of C<sub>5</sub>-suikers als feedstock gebruikt worden voor de omzetting naar ethyleenglycol.

<sup>(22)</sup>A. Alias, R. Awang, Oil Palm Bull., 2010, 17-21.

<sup>(23)</sup>a) G. Zhao, M. Zheng, R. Sun, Z. Tai, J. Pang, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, AIChEJ, 2017, 2072-2080. b) R. Ooms, M. Dusselier, J.A. Geboers, B. Op de Beeck, R. Verhaeven, E. Gobechiya, J.A. Martens, A. Redl, B.F. Sels, Green Chem., 2014, 695-707. c) G. Zhao, M. Zheng, Y. Zhang, A. Wang, T. Zhang, Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 9566-9572. d) D.J. Schreck, R. Chrisman, B. Albin, N.A. Clinton, M. Bradford, US9,399,610, 2016. e) D.J. Schreck, R. Chrisman, B. Albin, N.A. Clinton, US2015/0329449. e) Y. Kita, Y. Hirano, US 2016/0326093, 2016. f) M. Hronec, WO2010/119351, 2010. g) E. van der Heide, C. Wagle, WO2014/161853, 2014. h) J.P.A.M.J.G. Lange, P. Huizenga, WO2014/173973, 2014. i) J.C. van der Waal, G.J.M. Gruter, WO2016/114661, 2016.



Relevantie voor de Eemsmondregio

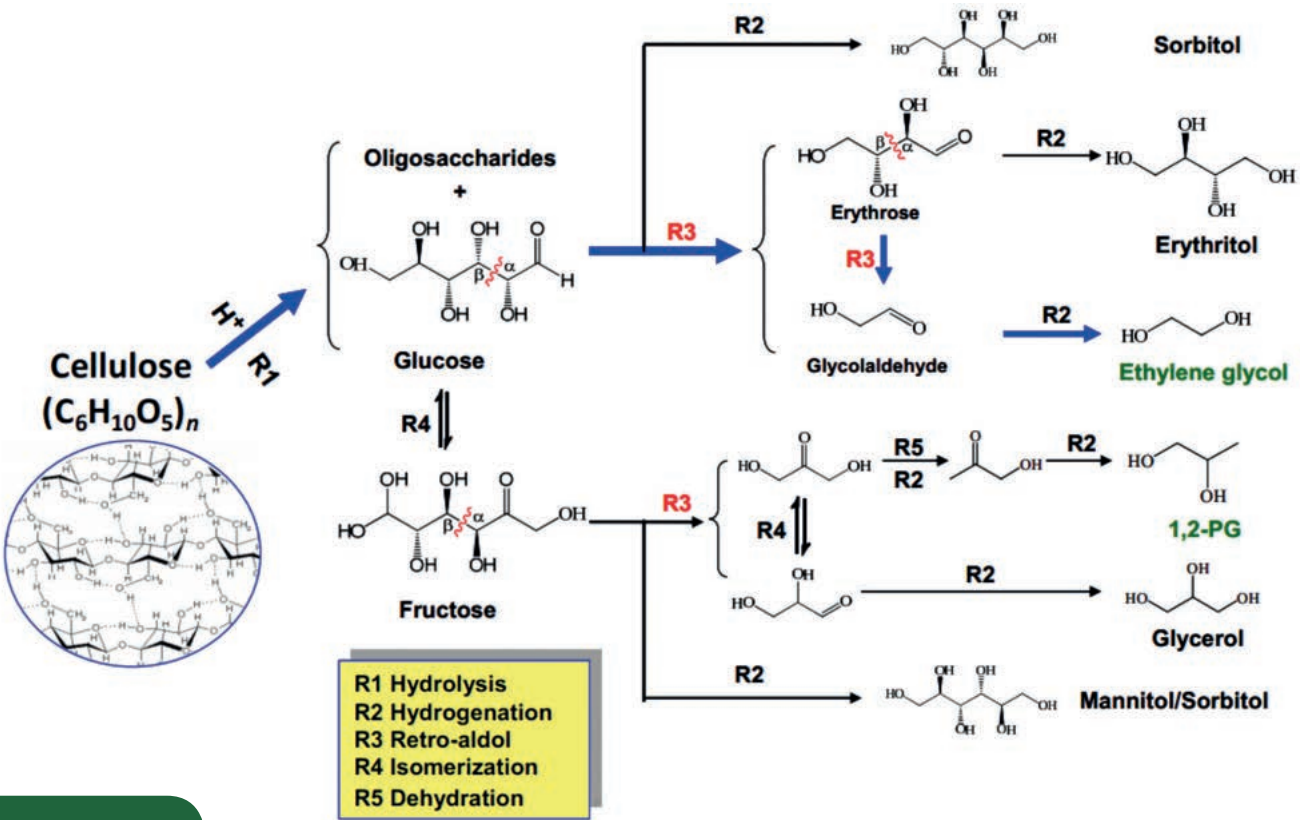
|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                                                                                                                               |
|-----------------------|-------------|---------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 50      | 7,5    | TRL = 5-6                                                                                                                                                                                                 |
| Variabele kosten      | 25%         | 70      | 17,5   | <ul style="list-style-type: none"><li>Opbrengst 70%</li><li>vrij lastig te zuiveren van nevenproducten</li><li>Complexe katalysatoren</li></ul>                                                           |
| Investeringskosten    | 20%         | 60      | 12     | <ul style="list-style-type: none"><li>Standaard equipment, wel onder druk</li></ul>                                                                                                                       |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 60      | 6      | <ul style="list-style-type: none"><li>Alle reagentia en utilities in Delfzijl aanwezig (glucose nog niet bulk)</li><li>Sluit goed aan bij chemiecluster Emmen (ethyleenglycolgebaseerde esters)</li></ul> |
| Marktperspectieven    | 30%         | 70      | 21     | <ul style="list-style-type: none"><li>Grote vraag vanuit met name de verpakkingsindustrie naar duurzame ethyleenglycol</li><li>Weinig mogelijkheden tot verdere omzettingen</li></ul>                     |
| Totaal                | 100%        |         | 64     |                                                                                                                                                                                                           |

Aanbevelingen

Het bedrijf Avantium is in Delfzijl actief bezig om een pilotplantfaciliteit op te zetten om de synthese van ethyleenglycol uit glucose te optimaliseren. Dit zogenaamde Mekongproces bouwt voort op een verdere downstream processing van glucose dat Avantium met het Zambeziproces in Delfzijl uit houtachtige materialen maakt. Het verdient aanbeveling om Avantium in de synthese van ethyleenglycol uit glucose zoveel mogelijk te faciliteren daar dit de kans op een grootschalige productie-unit van glucose in het chemiecluster verder vergroot. Benodigde onderzoeksinspanningen in dit veld kunnen het best met Avantium worden afgestemd.

Synthese van ethyleenglycol uit cellulose

De synthese van ethyleenglycol uit cellulose kreeg een enorme stimulans door een studie van Zhang uit 2008 waarin cellulose met behulp van een Ni-W2C/AC-katalysator omgezet werd tot ethyleenglycol in een opbrengst van 61%<sup>(24)</sup>. Een voordeel van het gebruik van cellulose als grondstof voor ethyleenproductie is dat dit beduidend goedkoper is dan glucose. Tijdens het proces spelen hydrolyse van cellulose, retro-aldolreacties en hydrogenering een belangrijke rol en naast de gebruikte katalysator zijn de reactiecondities erg belangrijk om een goede selectiviteit naar ethyleenglycol te bewerkstelligen (zie figuur 12).



Figuur 9. Omzetting van cellulose naar ethyleenglycol

<sup>(24)</sup> N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, J. G. Chen. Angew. Chem. Int. Ed., 8510-8513.

In de loop der jaren zijn er verschillende studies verschenen waarin het oorspronkelijke systeem verder verfijnd is voor wat betreft de selectiviteit naar ethyleenglycol en de stabiliteit van de katalysator gedurende het proces<sup>(25)</sup>. Om uit de aanwezige literatuur (open en patent) een goede selectie te kunnen maken is ook in dit voorbeeld een selectie gemaakt waarin de gepubliceerde processen getoetst zijn op 1) opbrengst van de omzetting (conversie, selectiviteit, (recycling van de katalysator)), 2) TRL, 3) prijs van de katalysator (stabiliteit), 4) complexiteit en 5) in de Eemsmond/Delfzijl aanwezige reagentia. Op dit moment zijn er nog geen commerciële processen waarin op grote schaal ethyleenglycol uit cellulose wordt gesynthetiseerd. Nadelen van het proces zijn de lage concentraties cellulose in de reactor waardoor veel water nodig is, de vrij drastische reactiecondities (40-100 bar H<sub>2</sub>, T = 200-250 °C) en de uiteindelijke zuivering van ethyleenglycol tot waardes die gewenst zijn voor bijvoorbeeld de synthese van polyesters/polyurethanen.

<sup>(25)</sup> a) M. Zheng, J. Pang, R. Sun, A. Wang, T. Zhang, ACS Cat., 2017, 1939-1954. b) Y. Zhang, A. Wang, T. Zhang, Chem. Commun., 2010, 862-864. c) Z. Tai, Y. Zhang, A. Wang, M. Zheng, T. Zhang, Chem. Commun., 2012, 7052-7054. d) Y. Liu, C. Luo, H. Liu, Angew. Chem., 2012, 3303-3307. e) I.G. Baek, S.J. You, E.D. Park, Biores. Technol., 2012, 684-690. f) Y. Cao, J. Wang, M. Kang, Y. Zhu, J. Mol. Cat. A. Chem., 2014, 46-53. g) M-Y. Zheng, A-Q Wang, N. Ji, J-F. Pang, X-D. Wang, T. Zhang, ChemSusChem, 2010, 63-66. h) Z. Xiao, Q. Zhang, T. Chen, X. Wang, Y. Fan, Q. Ge, R. Zhai, R. Son, J. Ji, J. Mao, Fuel, 2018, 332-334. i) M-Q Li, Y-L. Ma, Y-G. Sun, Z. Song, RSC Adv., 2018, 10907-10913. j) S. Yu, X. Cao, S. Liu, Q. Wu, RSC Adv., 24857-24865. k) L.S. Ribeiro, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereiro, Biores. Technol., 2018, 402-409. l) G. Yu, A. Wang, J. Pang, M. Zheng, J. Yin, T. Zhang, Appl. Cat. A. Gen., 2015, 65-70. m) J. Pang, M. Zheng, R. Sun, L. Song, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, Biores. Technol., 2015, 424-429. n) E. Girard, D. Delcroix, A. Cabiach, Catal. Sci. Technol., 2016, 5534-5545. o) M. Hamdy, M. Eissa, S. Keshk, Green Chem., 2017, 5144-5152. p) Y. Li, Y. Liao, X. Cao, T. Wang, L. Ma, J. Long, Q. Liu, Y. Xua, Biomass Bioenergy, 2015, 148-161. q) K. Zhang, S. Wu, H. Yang, H.M. Yin, G. Liu, RCS Adv., 2016, 77499-77525. r) G.F. Leal, S.F. Maya, D.M. Meira, D.H. Barrett, E. Texeira Nero, A.A.D.S. Curvelo, V. Texeira da Silva, C.B. Rodella, RSC Adv., 87756-87785. s) R. Sun, T. Wang, M. Zheng, W. Deng, J. Pang, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, ACS Cat., 2015, 874-883. t) R. Sun, M. Zheng, J. Pang, X. Liu, J. Wang, X. Pan, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, ACS Cat., 2016, 191-201. u) M. Zheng, J. Pang, R. Sun, A. Wang, T. Zhang, ACS Cat., 2017, 1939-1954. v) T. Deng, H. Liu, J. Mol. Catal. A. Chem., 2013, 388-396. w) T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, Y. Shu, H. Wang, X. Wang, J. Chen., WO2010/045766. 2010. x) T.N. Kalnes, J.Q. Chen, J.A. Kocal, T. Zhang, A. Wang, M. Zheng, J. Pang, US2011/0313212, 2011. y) W.S. Trahanovsky, R.C. Holtan, K.W. Quasdorf, N.K. Olson, A.A. Hurd, J.A. Marshall, US2011/0137085, 2011. z) D.J. Schreck, R. Chrisman, B. Albin, N.A. Clinton, M. Bradford, US2015/0329449, 2015.

Relevantie voor de Eemsmondregio

|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|-----------------------|-------------|---------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 60      | 9      | TRL = 3                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Variabele kosten      | 25%         | 70      | 17,5   | <ul style="list-style-type: none"><li>Opbrengst 65-70%, lastig te zuiveren van nevenproducten</li><li>Goedkope voeding</li></ul>                                                                                                                                                         |
| Investeringskosten    | 20%         | 70      | 14     | <ul style="list-style-type: none"><li>Standaardequipment, wel onder druk</li><li>Hoge kosten voor benodigde katalysatoren (kostprijs + snelle deactivering)</li><li>Zuivering nodig (middels destillatie van nevenproducten)</li></ul>                                                   |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 80      | 8      | <ul style="list-style-type: none"><li>Alle reagentia (behalve katalysatoren) en utilities in Delfzijl aanwezig</li></ul>                                                                                                                                                                 |
| Marktperspectieven    | 30%         | 60      | 18     | <ul style="list-style-type: none"><li>De matige selectiviteit van het proces in combinatie met het gebruik van dure, niet stabiele katalysatoren, maken het proces niet concurrerend met de petrochemische route en/of de fermentatieve route van 1,3-propaan-diol uit glucose</li></ul> |
| Totaal                | 100%        |         | 66,5   |                                                                                                                                                                                                                                                                                          |

Aanbevelingen

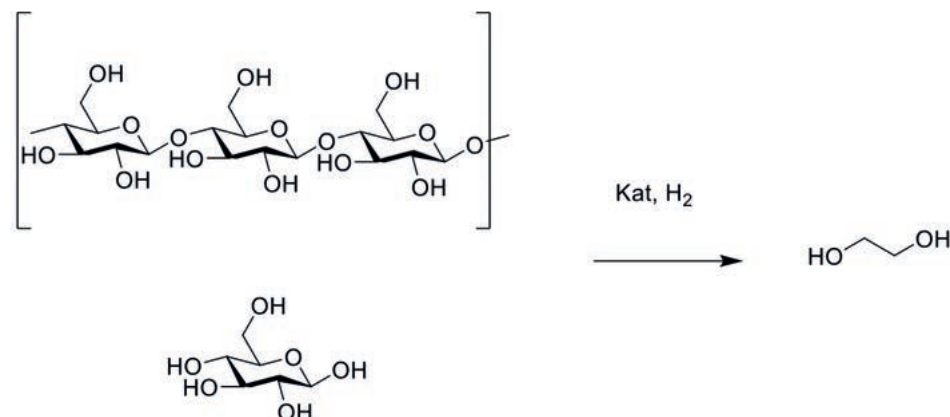
De synthese van ethyleenglycol uit cellulose lijkt attractiever dan de synthese uit glucose. Vanuit de markt bestaat er veel interesse voor groene ethyleenglycol en dit geldt ook voor een aantal spelers die actief zijn in Emmen (Cumapol, Morssinkhof, etc). Op dit moment wordt veel onderzoek verricht naar optimalisatie van de synthese en zuivering van het eindproduct. Gezien de uitgebreide expertise die er in dit type katalytische conversies aanwezig is bij met name de Rijksuniversiteit Groningen kan dit een onderwerp zijn om binnen onze regio verder te onderzoeken. Gebaseerd op het huidige literatuuronderzoek is de huidige stand van zaken reeds goed in kaart gebracht en kunnen onderzoekslijnen gedefinieerd worden. In een eventueel onderzoeksproject moet ook de economische haalbaarheid verder onderzocht worden.

De omzetting van glucose/cellulose naar 1,2-propaandiol wordt in de volgende factsheet samengevat.



## Factsheet: Suikers naar ethyleneglycol (EG)

### Reactie:



### Typische voedingen:

glucose, cellulose, starch, lignocellulosic biomassa

### Typische condities:

water, suiker (vaak 10 wt%), 120-300°C, meer specifiek 200-250°, 40-100 bar waterstof

### Typische katalysatoren:

heterogene katalysatoren, mogelijk gedurende reactie gedeeltelijk homogeen, typically Ni/W gebaseerd op H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> in combinatie met een hydrogenerings katalysator (Ru/C, Raney/Ni)

### Performance reactorniveau

Veel exploratief heterogeen katalyse onderzoek in kleine batch opstellingen en semi batch (met gedoseerde glucose voeding). Beste gerapporteerd systemen zijn Ni/W on support (MSN or SBA-15): ca 75 wt% yield of EG voor zowel cellulose als glucose. Er weinig studies naar stabiliteit van de katalysator, alleen wat incidentele batch recycle proeven in batch. Indicatie dat het een belangrijk issue is, behoorlijke reductie in activiteit. Weinig data in kleine continue reactoren. Patent van Avantium met data voor een continue reactor (CISTR): voor glucose 60% EG selectiviteit bij volledige conversie.

### Performance procesniveau

Geen experimentele studies gerapporteerd voor pilot scale continue reactoren en geïntegreerde (pilot) unit met reactor en work-up sectie. Overall massabalans voor een proces gerapporteerd door Avantium: 70 wt% EG yield op glucose.

### Katalysator performance (best)

Activiteit: 0,23 kg/kgcat.h (batch, average voor cellulose) see next page)  
Selectiviteit: max. 75 % bij 100% conversie, rest voornamelijk 1,2-propanediol

### TRL

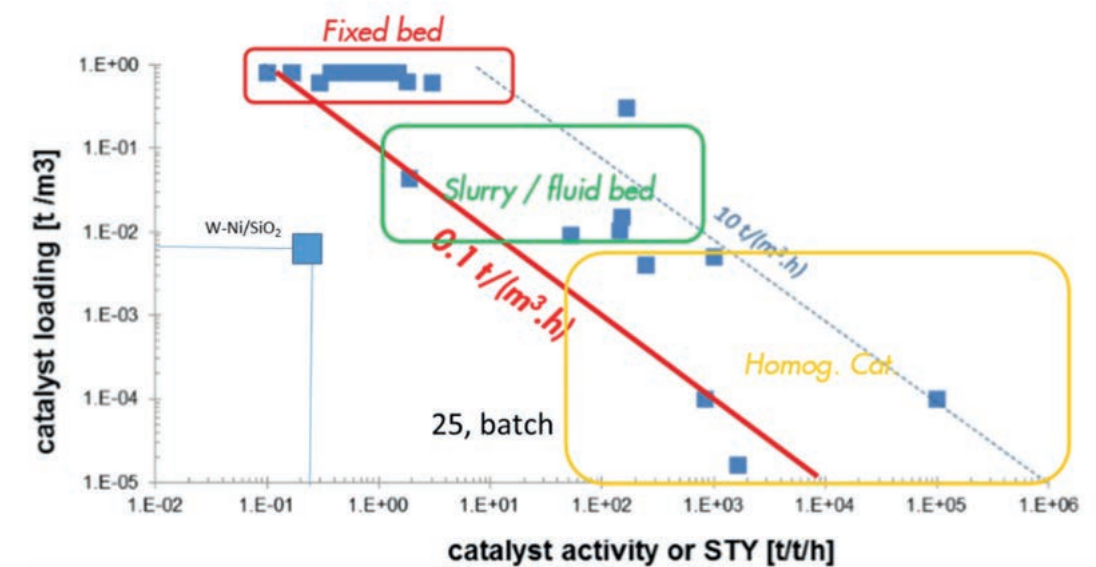
Hoogste level is 3-4, kleine schaal lab proeven zonder integratie met scheidingen. Avantium bouwt een pilot unit in Delfzijl (announcement maart 2018), investering 15-20 miljoen euro.

### Geschikt voor Eemsmond:

Waterstof is beschikbaar, glucose en/of cellulose zijn aan te voeren

### Benodigde research:

- Ontwikkeling en testen katalysatoren voor met name stabiliteits bepaling en verbetering
- Product work-up sectie (scheidingen met destillatie) en kat recycle aantonen



# 5. Synthese van sorbitol uit glucose/cellulose

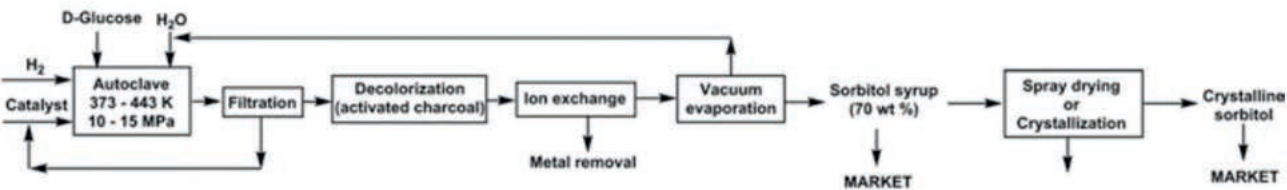
## Markt en applicaties van sorbitol

Sorbitol is een in de natuur voorkomend suiker maar wordt op grote schaal gesynthetiseerd uit de grondstof D-glucose (TRL = 9). De wereldmarkt bedroeg in 2013 ruwweg 1830 kton en zal naar verwachting toenemen tot ongeveer 2237 kt in 2020 (USD 3.9 miljard, CAGR 3.6%). Grote spelers zijn Roquette, Cargill and Archer Daniels Midland (ADM) die tezamen een marktaandeel van 70% bezitten. De marktprijs van sorbitol is ongeveer 1750 USD/ton. In het algemeen wordt sorbitol verkocht als een waterige siroop (70%) en vindt

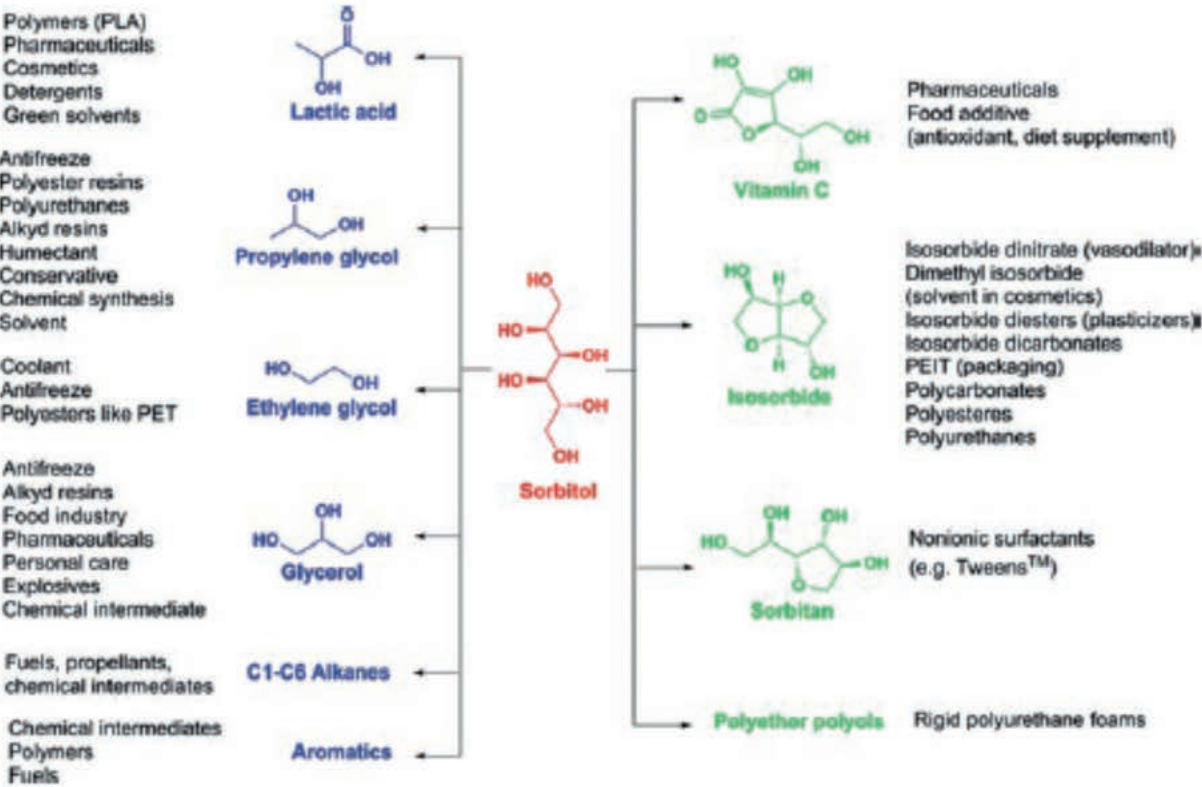
het tal van applicaties in cosmetica en personal care (33%), voeding (29%), chemische industrie (24%) en farmaceutische industrie (6%). Naast directe toepassingen wordt sorbitol ook gebruikt voor verdere omzettingen naar vitamine C, tal van sorbitan esters en isosorbide (zie Figuur 13) en heeft het potentie voor de synthese van glycolen, lactic acid, alkanen, aromaten en biofuels/H<sub>2</sub>. Sorbitol is niet te synthetiseren uit petrochemische producten en wordt gezien als één van de belangrijkste building blocks afkomstig uit biomassa/renewables.

## Mogelijke productiemethoden voor D-sorbitol

De commerciële productie van D-sorbitol bestaat uit een katalytische hydrogenering van D-glucose met meestal Ni-bevattende katalysatoren. Een schematische weergave voor de synthese en zuivering staat weergegeven in Figuur 14.



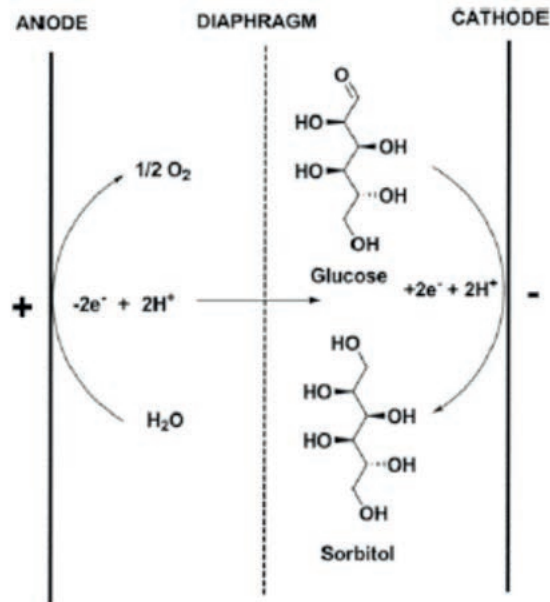
Figuur 14. Productie van sorbitol uit glucose



Figuur 13. Platform van verbindingen gesynthetiseerd uit sorbitol

Hoewel op commerciële schaal sorbitol alleen uit D-glucose gesynthetiseerd wordt zijn alternatieven lignocellulose, cellulose en zetmeel. Het idee is om simultaan de glucose bevattende polysacchariden te hydrolyseren en te hydrogenen. Met name cellulose is hierin van groot belang omdat het in grote hoeveelheden in de natuur voorkomt, een homogeen polysaccharide is en niet concurreert met de voedselketen.

De bacterie Zymomonas mobilis is in staat om mengsels van glucose en fructose, bijvoorbeeld verkregen uit sucrose middels het enzym invertase, om te zetten naar sorbitol (uit fructose) en D-gluconic acid (uit D-glucose). Ook zet deze bacterie fructose om in equivalente hoeveelheden D-sorbitol en D-gluconic acid.



Figuur 15. Elektrochemische synthese van sorbitol en D-gluconic acid uit glucose



Katalytische hydrogenering van D-glucose naar sorbitol.

Een standaard commercieel (semi) batch proces voor de hydrogenering van glucose naar sorbitol gebruikt vaak een 30-60% glucose- oplossing in water dat bij T = 373-334 K, pH 7-9 onder H<sub>2</sub> atmosfeer (30-150 bar) met behulp van Raney Ni katalysatoren wordt omgezet<sup>(26)</sup>. Een nadeel van de goedkope Raney Ni- katalysatoren is dat deze in de loop van de tijd deactiveren ("sintering") en gedeeltelijk in het reactiemedium oplossen ("leaching"). Om dit te voorkomen zijn een groot aantal onderzoeken uitgevoerd naar toevoeging van aantal verschillende additieven aan de katalysatoren (meestal "metal promoters")<sup>(27)</sup> en immobilisatie van Raney Ni op verschillende dragers<sup>(28)</sup>. Een andere benadering is het vervangen van dit type Ni-katalysatoren door duurdere Ru-gebaseerde katalysatoren. Deze koppelen een hoge stabiliteit aan een hoge selectiviteit in de omzetting van glucose naar sorbitol<sup>(29)</sup>. Als alternatief worden ook Pt-gebaseerde katalysatoren toegepast voor de gewenste conversie<sup>(30)</sup>. In het algemeen geven Ru-gebaseerde katalysatoren betere resultaten. Niet geheel duidelijk is of de commerciële producenten van sorbitol deze katalysatoren reeds in hun productieproces hebben geïmplementeerd.

Voor een commerciële productie van glucose naar sorbitol is de beschikbaarheid van grote hoeveelheden glucose van groot belang voor commerciële productie. Het feit dat dit op dit moment niet in Eemsmond/ Delfzijl voorradig is en tevens de volwassenheid van de markt maken de productie van sorbitol in Delfzijl minder aantrekkelijk.

Relevantie voor de Eemsmondregio

|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                                                                                                                                    |
|-----------------------|-------------|---------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 100     | 10     | TRL = 9                                                                                                                                                                                                        |
| Variabele kosten      | 25%         | 90      | 22,5   | <ul style="list-style-type: none"><li>Opbrengst hoog</li></ul>                                                                                                                                                 |
| Investeringskosten    | 20%         | 70      | 14     | <ul style="list-style-type: none"><li>Standaard equipment, wel onder druk</li></ul>                                                                                                                            |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 70      | 7      | <ul style="list-style-type: none"><li>Alle reagentia en utilities in Delfzijl aanwezig</li></ul>                                                                                                               |
| Marktperspectieven    | 30%         | 20      | 6      | <ul style="list-style-type: none"><li>Toetreding tot deze volwassen markt is niet eenvoudig, volumes waar- schijnlijk te groot voor chemiecluster</li><li>Veel mogelijkheden tot verdere omzettingen</li></ul> |
| Totaal                | 100%        |         | 59,5   |                                                                                                                                                                                                                |

Aanbevelingen

Op dit moment vindt er (nog) geen grootschalige productie van glucose op het chemiecluster plaats. Indien dit op grote schaal zou plaatsvinden moet er ook voldoende H<sub>2</sub> aanwezig zijn (uit bijvoorbeeld elektrolyse H<sub>2</sub>O) om de omzetting te bewerkstelligen. Op termijn kan dit een interessante propositie zijn voor Noord- Nederland. Vanuit onderzoeksoogpunt is het standaardproces voor de synthese van sorbitol vrijwel uitontwikkeld. Wel zijn er mogelijkheden om te kijken naar een simultane elektrochemische omzetting van glucose naar sorbitol en gluconzuur. Met name indien de gevormde sorbitol bijvoorbeeld in situ omgezet kan worden naar isosorbide zou dit op termijn interessant kunnen zijn voor het chemiecluster.

Katalytische hydrogenering van cellulose naar sorbitol

De grote beschikbaarheid van cellulose en het feit dat deze bron niet concurreert met de voedselketen maakt dit polysaccharide erg aantrekkelijk voor chemische modificaties. In eerste instantie is veel onderzoek verricht naar de synthese van sorbitol uit cellulose door combinaties van minerale zuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) met een hydrogeneringskatalysator (Ru/C, Pt/C). Hierbij vindt in situ een depolymerisatie en hydrogenering plaats. In het algemeen wordt de reactie uitgevoerd onder H<sub>2</sub>-atmosfeer maar in de open literatuur staan ook zogenaamde transferhydrogeneringscondities beschreven waarin bijvoorbeeld 2-propanol als waterstofdonor wordt gebruikt<sup>(31)</sup>.

<sup>(26)</sup> P.H. Brahme, L.K. Doralswamy, Ind. Eng. Chem. Res., 1976, 130-138.  
<sup>(27)</sup> a) A. Romero, A Nieto-Marquez, E. Alonso, Appl. Cat. A: Gen., 2017, 49-59. b) R. Rodiansono, S. Shimazu, Bull. Chem. React. Eng. Cat., 2013, 40-46. c) J. Zhang, S. Wu, Y. Liu, B. Li, Cat. Commun., 2013, 23-26.  
<sup>(28)</sup> a) J. Zhang, J-B. Li, S-B Wu, Y. Liu, Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 11799-11815. b) E. Haidegger, I. Peter, I. Gemes, J. Karolyi, Ind. Eng. Chem. Res., 1968, 107-110. c) Z. Tan, G. Miao, C. Lio, H. Luo, L. Bao, L. Kong, Y. Sun, RSC Adv., 2016, 62747-62754.  
<sup>(29)</sup> a) A. Aho, S. Roggan, K. Eranen, T. Salmi, D.Y. Murzin, Catal. Sci Technol., 2015, 953-960. b) A. Aho, S. Roggan, O.A. Simakova, T. Salmi, D.Y. Murzin, Catal Today, 195-202. c) P.A. Lazaridis, S. Karakoulia, A. Delimitis, S.M. Coman, V.I. Parvulescu, K.S. Triantafyllidis, Catal. Today, 2015, 281-291. d) S. Wang, W. Wei, Y. Zhao, H. Li, H. Li, Catal. Today, 2014, 258-268. e) A.A. Dabbawala, D.K. Mishra, J-S. Hwang, Catal. Today, 2016, 163-174. f) R.R. Broekhuis, B.M. Budhlall, A.F. Nordquist, Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 5146-5155. g) T. Kilpio. A. Aho, D. Murzin, T. Salmi, Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 7690-7703. h) V.N. Sapunov, M.Y. Grigoryev, E.M. Sulman, M.B. Konyaeva, V.G. Matveeva, J. Phys. Chem. A, 2013, 4073-4083. i) X. Tan, G. Wang, Z. Zhu, C. Ren, J. Zhou, H. Lv, X. Zhang, L.W. Chung, L. Zhang, X. Zhang, Org. Lett., 2016, 1518-1521. j) D. Gericke, D. Ott, V.G. Matveeva, E. Sulman, A. Aho, D.Y. Muzrin, S. Roggan, L. Danilova, V. Hessel, P. Loeb, D. Kralisch, RSC Adv 2015, 15898-15908.  
<sup>(30)</sup> a) X. Zhang, L.J. Durndell, M.A. Isaacs, C.M.A. Parlett, A.F. Lee, K. Wilson, ACS Catal., 2016, 7409-7417. b) A. Tathod, E.S. Sanil, P.L. Dhepe, J. Mol. Catal, A, 2014, 388-398.

<sup>(31)</sup> a ) Y. Li, Y. Liao, X. Cao, T. Wang, L. Ma, J. Long, Q. Liu, Y. Xua, Biomass Bioenergy, 2015, 148-161. b) A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Tanksale, A. Fukuoka, J. Beltramini, ChemCatChem., 2014, 1349-1357.

Door optredende corrosie en de grote hoeveelheden waterafval die gevormd worden na de neutralisatie van minerale zuren heeft het onderzoek zich vrij snel verplaatst naar heterogene katalysatoren die heeft het onderzoek zich vrij snel verplaatst naar heterogene katalysatoren die “hydrogeneren” koppelen aan “depolymerisatie” middels een zure binder<sup>(32)</sup>. Om het contact tussen het onoplosbare kristallijne cellulose met deze katalysatoren te verbeteren is de kristalliniteit van cellulose verminderd door fysische methoden zoals bijvoorbeeld “ball-milling”<sup>(33)</sup>.

De opbrengst van de synthese van sorbitol uit cellulose is te laag (< 70%), en dit geldt ook voor de selectiviteit van de hydrogenolyse (< 80%) om op dit moment te kunnen concurreren met de commerciële route vanuit glucose. Een ander nadeel is dat na de reactie de verkregen ruwe sorbitol nog gezuiverd moet worden van bijvoorbeeld mannitol, xylitol en kleinere diolen zoals ethyleenglycol en propyleenglycol<sup>(34)</sup> en de gebruikte katalysator vaak vrij deactiveert door complexatie met zogenaamd “recalcitrant” cellulose. Om dit laatste te voorkomen is de aanpak zoals beschreven door Hilgert en medewerkers een interessant alternatief. Hierbij wordt de cellulose in eerste instantie via een mechanokatalytische depolymerisatie (ball milling van met zuur (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) geïmpregneerd cellulose) omgezet tot wateroplosbare oligosacchariden die vervolgens met een Ru/C onder de zure condities worden omgezet in sorbitol<sup>(35)</sup>.

Recentelijk is ook de synthese van sorbitol uit levoglucosan, sucrose en cellobiose beschreven . De synthese uit levoglucosan heeft, omdat het middels thermochemische conversies (pyrolyse) uit cellulose/lignocellulose gevormd kan worden, het voordeel dat een zure of een enzymatische hydrolysestap vermeden wordt. De opbrengsten zijn echter te laag om economisch aantrekkelijk te zijn.

Aanbevelingen

Op dit moment is de synthese van sorbitol vanuit cellulose niet commercieel aantrekkelijk.

Relevantie voor de Eemsmondregio

|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                                                                                                                                  |
|-----------------------|-------------|---------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 30      | 4,5    | TRL = 3-4                                                                                                                                                                                                    |
| Variabele kosten      | 25%         | 70      | 17,5   | <ul style="list-style-type: none"><li>Opbrengst 70-75%</li><li>Lastig te zuiveren van nevenproducten</li></ul>                                                                                               |
| Investeringskosten    | 20%         | 50      | 10     | <ul style="list-style-type: none"><li>Standaard equipment, wel onder druk</li><li>Vrij hoge zuiveringskoste.</li></ul>                                                                                       |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 80      | 8      | <ul style="list-style-type: none"><li>Vrijwel alle reagentia en utilities in Delfzijl aanwezig. Cellulose kan via de haven worden aangevoerd</li></ul>                                                       |
| Marktperspectieven    | 30%         | 20      | 6      | <ul style="list-style-type: none"><li>Toetreding tot deze volwassen markt is niet eenvoudig, volumes waarschijnlijk te groot voor chemiecluster</li><li>Veel mogelijkheden tot verdere omzettingen</li></ul> |
| Totaal                | 100%        |         | 46     |                                                                                                                                                                                                              |

<sup>(32)</sup> a) A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Fukuoka, Acc. Chem. Res., 2018, 761-768. b) P.A. Lazaridis, S.A. Karakoulia, C. Teodorescu, N. Apostol, D. Macovei, A. Panteli, A. Delimitis, S.M. Coman, V.I. Parvulescu, K.S. Triantafyllidis, Appl. Cat B.: Environmental 2017, 1-14. c) Y. Liao, Q. Liu, T. Wang, J. Long, L. Ma, Q. Zhang, Green Chem., 2014, 3305-3312. d) W. Zhu, H. Yang, J. Chen, C. Chen, L. Guo, H. Gan, X. Zhao, Z. Hou, Green Chem., 2014, 1534-1542. e) G. Liang, L. He, H. Cheng, W. Li, X. Li, C. Zhang, Y. Yu, F. Zhao, J. Catal., 2014, 468-476.

<sup>(33)</sup> a) L.S. Robeiro, J.J. Delgado, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira, ChemCatChem., 2017, 888-899. b) Y. Liao, Q. Liu, T. Wang, J. Long, Q. Zhang, L. Ma, Y. Liu, Y. Li, Energy Fuels, 2014, 5778-5784.

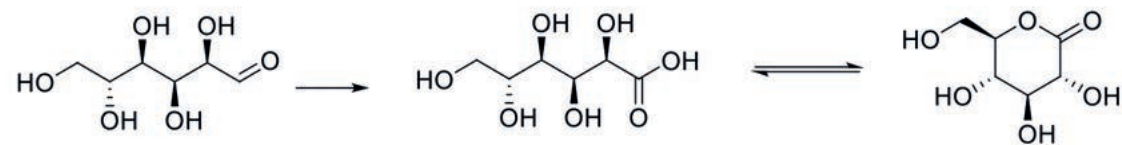
<sup>(34)</sup> Ochoa-Gómez J.R., Roncal T. (2017) Production of Sorbitol from Biomass. In: Fang Z., Smith, Jr. R., Qi X. (eds) Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources. Biofuels and Biorefineries. Springer, Singapore.

<sup>(35)</sup> J. Hilgert, N. Meine, R. Rinaldi, F. Schuth, Energy Environ. Sci, 2013, 92-96.

<sup>(36)</sup> W. Yin, Z. Tang, R.H. Venderbosch, Z. Zhang, C. Canilla, G. Bonura, F. Frusteri, H.J. Heeres, ACS Cat., 2016, 4411-4422.



## 6. Synthese van D-gluconic acid



### Markt en applicaties van D-gluconic acid

Gluconic acid kent zowel als vrij zuur, het  $\delta$ -lacton maar ook de overeenkomstige  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ -zouten een breed scala aan toepassingen in verschillende markten. Een aantal van deze toepassingen staan weergegeven in Figuur 16.

| Applications of Gluconic Acid and Its Salts |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Component                                   | Applications                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Gluconic acid                               | Prevention of milkstone in dairy industry<br>Cleaning of aluminum cans                                                                                                                                                                                                                                       |
| Glucono- $\delta$ -lactone                  | Latent acid in baking powders for use in dry cakes and instantly leavened bread mixes<br>Slow-acting acidulant in meat processing such as sausages<br>Coagulation of soybean protein in the manufacture of tofu<br>In dairy industry for cheese curd formation and for improvement of heat stability of milk |
| Sodium salt                                 | Detergents for bottle washing<br>Metallurgy (alkaline derusting)<br>Additive in cement<br>Derusting agent<br>Textile (iron deposit prevention)<br>Paper industry                                                                                                                                             |
| Calcium salt                                | Calcium therapy<br>Animal nutrition                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Iron salt                                   | Treatment of anemia                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Zinc salt                                   | Foliar feed formulations in horticulture<br>Treatment of zinc deficiencies and common cold                                                                                                                                                                                                                   |

**Figuur 16.** Toepassingen van gluconic acid en hiervan afgeleide zouten

De markt voor D-gluconic acid en afgeleiden hiervan bedroeg in 2014 USD 47 miljard en zal naar verwachting stijgen tot USD 72 miljard in 2023 (CAGR 4-5%). De prijs van gluconic acid bedraagt ongeveer USD 1500/ton. Grote bedrijven die actief zijn in dit segment zijn BASF, Premier Malt Products, Novozymes, Roquette Frères, Bristol-Myers Squibb Company, Sigma-Aldrich, Reckitt Benckiser Group, Jungbunzlauer, Ferro Chem Industries, Xiwang Sugar, Shandong Fuyang, Kaison Biochemical, Xingzhou Medicine Food, Xinhong Pharmaceutical, Tianyi Food Addictives, Ruibang Laboratories, Gress Chemicals.

D-gluconic acid kan ook gebruikt worden als grondstof voor de synthese van bijvoorbeeld glucaric acid/adipinezuur. Adipinezuur is een belangrijke component van bepaalde nylons.

De synthese van gluconic acid uit glucose kan zowel chemisch (ook katalytisch), elektrochemisch als via verschillende bioconversies plaatsvinden. Een belangrijk nadeel van chemische conversies is de selectiviteit van oxidatie. In het algemeen is deze niet hoog genoeg en is zuivering van bijproducten nodig om de gewenste zuiverheid

van D-gluconic acid te verkrijgen<sup>(37)</sup>. Op dit moment wordt D-gluconic op grote schaal verkregen middels fermentatieve processen. Dit maakt het minder interessant om in de Eemsmondregio te implementeren omdat het proces geen gebruik maakt van in grote hoeveelheden aanwezige reagentia.

### Relevantie voor de Eemsmondregio

|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                    |
|-----------------------|-------------|---------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 100     | 15     | TRL = 9 (vroeger commercieel)                                                                  |
| Variabele kosten      | 25%         | 90      | 17,5   | • Hoge opbrengsten, > 90%                                                                      |
| Investeringskosten    | 20%         | 50      | 10     | • Verdere zuivering van gluconic acid nodig                                                    |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 60      | 6      | • Alle reagentia en utilities in Delfzijl aanwezig (glucose nog niet bulk)                     |
| Marktperspectieven    | 30%         | 0       | 0      | • Fermentatieve synthese is door een hogere selectiviteit naar het eindproduct aantrekkelijker |
| Totaal                | 100%        |         | 48,5   |                                                                                                |

### Aanbevelingen

De fermentatieve synthese van D-gluconzuur uit glucose is de geëigende route om de gewenste verbinding te maken. Dit maakt het minder interessant voor implementatie in Delfzijl omdat geen gebruik gemaakt wordt van aanwezige chemicaliën. Mogelijk wel interessant is de elektrochemische route om uit glucose gelijktijdig sorbitol/isosorbide en D-gluconzuur te synthetiseren.

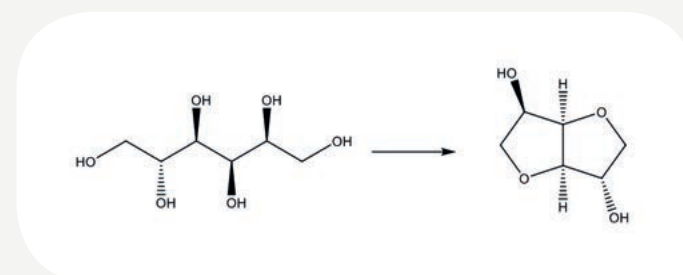
<sup>(37)</sup> S. Ramachandran, S. Nair, C. Larroche, A. Pandey, Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, Elsevier, 2017, A. Pandey, S. Negi, C.R. Soccol (Ed.), Chapter 26, Gluconic acid, 2017, 577-600.

## 7. Synthese van isosorbide

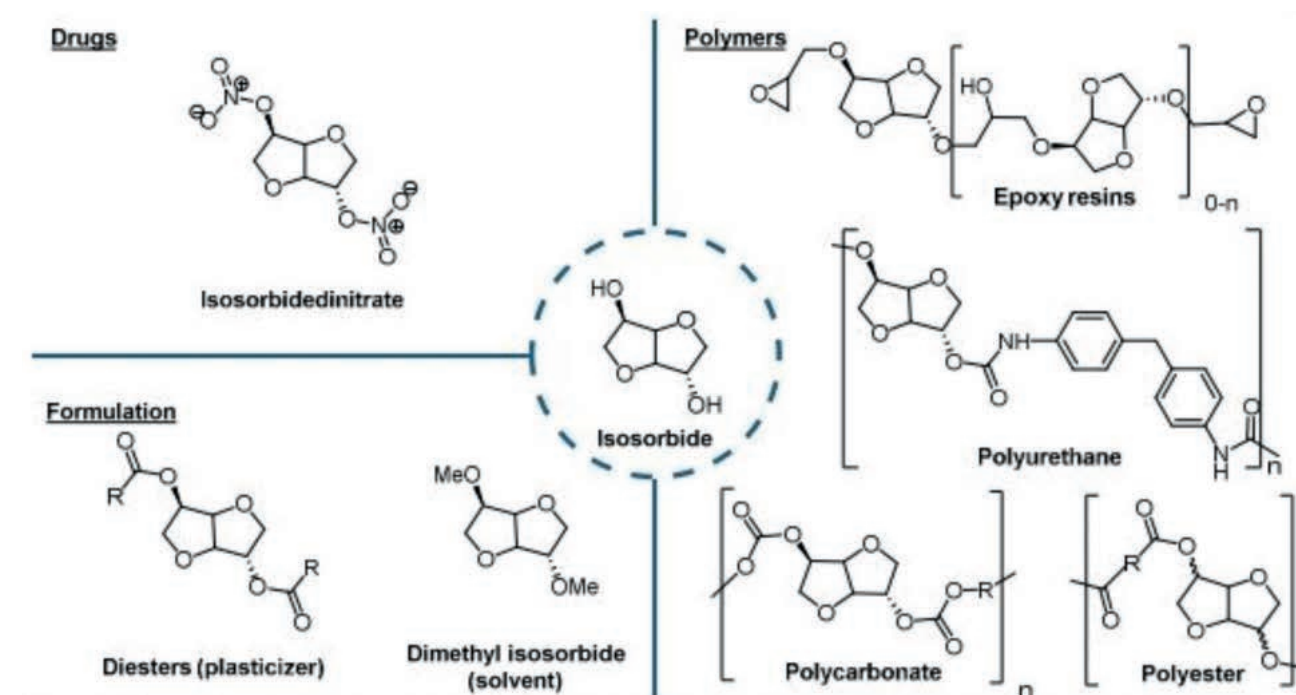
### Verdere derivatisering van isosorbide

De markt voor isosorbide bedroeg in 2014 31,5 kton en vertegenwoordigde een waarde van ongeveer 250 miljoen USD (CAGR 10-11%). Dit komt overeen met een prijs van USD 8000/ton. De markt groeit snel en zal de komende 7 jaar ongeveer verdubbelen. Grote spelers die actief zijn in de productie van isosorbide zijn Archer Daniels Midland, Jinan Hongbaifeng Industry & Trade, Mitsubishi Chemical, Holdings Novaphene, Roquette, Alfa Aesar, Ecogreen Oleochemicals, J&K Scientific, JP laboratories Linyi Shengxin Pharmaceutical, R&D MERYER. Par Pharmaceutical. SK Chemicals TCI (Shanghai) Development.

Isosorbide wordt veel toegepast als monomeer in de synthese van verschillende polyesters,



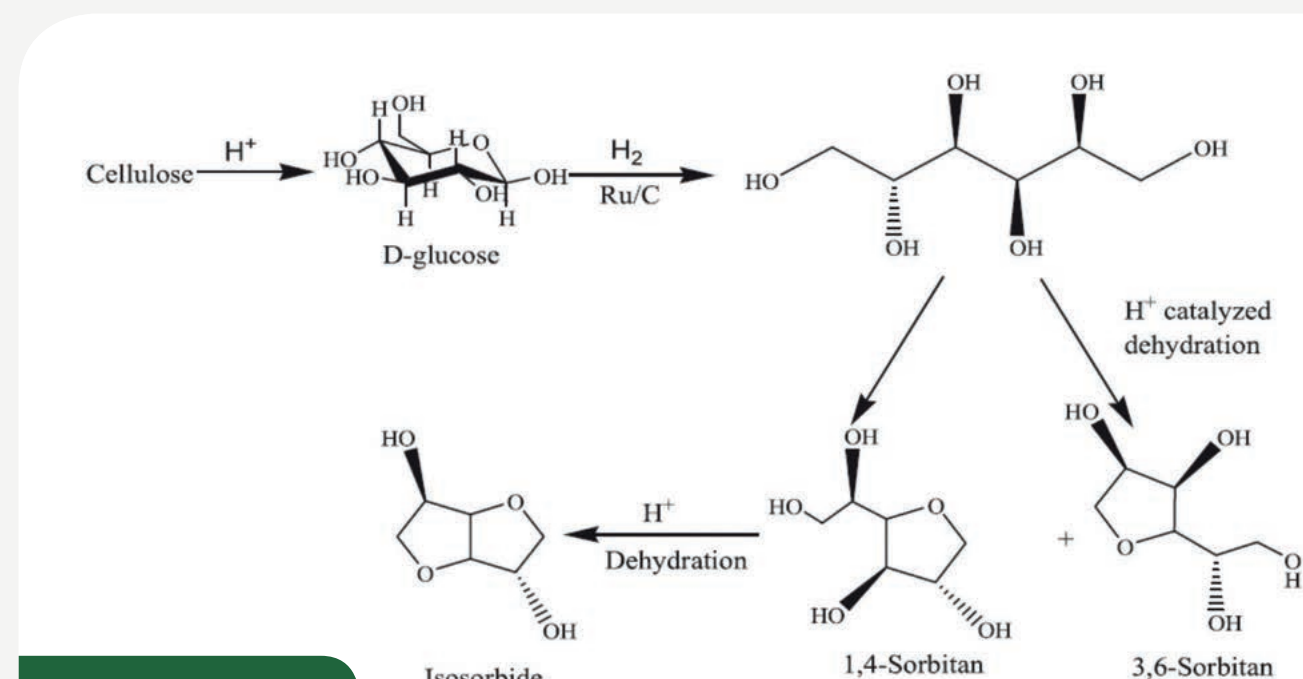
polyurethanen en polyamides. Met name de inbouw van isosorbide in het polymer PEIT (polyethyleen isosorbide tereftalaat) kent vele applicaties en ongeveer 35% van de totale hoeveelheid geproduceerde isosorbide wordt hiervoor gebruikt. Belangrijke andere producten zijn isosorbidenitraten (farmaceutische markt), dimethyl isosorbide (cosmetica) en andere isosorbide diesters (surfactants en plasticizer PVC).



Figuur 17. Verdere derivatisering van isosorbide

Isosorbide kan zowel uit glucose en cellulose gesynthetiseerd worden.

In Figuur 18 staan de reactiepaden weergegeven voor de synthese van isosorbide uit cellulose/glucose.



Figuur 18. Synthese van isosorbide uit cellulose/glucose

### Aanbevelingen

De synthese van isosorbide uit glucose is tot op heden niet intensief onderzocht. In dit geval moet een hydrogeneringskatalysator gecombineerd worden met een zure katalysator die de cyclisatie (dehydratering) van de in situ gevormde sorbitol bewerkstelligt. Een voorbeeld is het gebruik van een Ru-Dowex H+ dat onder de gebruikte hydrogeneringscondities ( $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 30 bar  $\text{H}_2$ , 48 uur) een conversie geeft tot 85% isosorbide<sup>(38)</sup>.

De synthese van isosorbide uit sorbitol is uitgebreid beschreven in de open en patentliteratuur en een breed scala aan homogene katalysatoren (minerale zuren, organische zuren, Lewis zuren (e.g.,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Ga}(\text{OTf}_3)$ ), mengsels van zuren) wordt geclaimd voor de synthese<sup>(39)</sup>. Bij hoge temperatuur ( $T = 315\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) is de zelfionisatie van water hoog genoeg voor de dehydratatie en kan in 57% opbrengst isosorbide verkregen worden. Het gebruik van heterogene katalysatoren heeft als voordeel dat na de reactie de katalysator gemakkelijk van het reactiemengsel gescheiden kan worden. Voorbeelden zijn zure resins, zeolieten en verschillende, metaaloxides/fosfaten<sup>(36)</sup>. Zhang en medewerkers claimen zelfs een opbrengst van 73% isosorbide uit sorbitol onder oplosmiddelvrije condities. Hierbij wordt een mesopore alumina geïmpregneerde en gesulfateerde zirconium katalysator met sorbitol gedurende 2 uur bij een temperatuur van  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  gemengd<sup>(40)</sup>.

<sup>(36)</sup> W. Yin, Z. Tang, R.H. Venderbosch, Z. Zhang, C. Canilla, G. Bonura, F. Frusteri, H.J. Heeres, ACS Cat., 2016, 4411-4422.

<sup>(38)</sup> P. Barbaro, F. Liguori, C. M. Moreno-Marrodan, Green Chem., 2016, 2935-2940.

<sup>(39)</sup> a) C. Dussenne, T. Delaunay, V. Wiatz, I. Suisse, M. Sauthier, Green Chem., 2017, 5332-5344. b) M. Rose, R. Palkovits, ChemSusChem, 2012, 167-176.

<sup>(40)</sup> Y. Zhang, T. Chen, G. Zhang, G. Wang, H. Zhang, Appl. Catal. A: General, 2018, 258-262.



Hoge opbrengsten aan isosorbide worden verkregen door cyclisatie van sorbitol in ketonen zoals methyl isobutylketon. Indien H-beta-zeoliet als katalysator wordt gebruikt kan onder relatief milde omstandigheden (T = 170 °C, 2h) isosorbide in hoge opbrengst worden gesynthetiseerd (93%). De katalysator is goed te regenereren (calcineren) en na 3 cycli was de opbrengst aan isosorbide nog identiek<sup>(41)</sup>. Zuivering van isosorbide van nevenproducten vindt in het algemeen plaats door destillatie (lage druk) gevolgd door een eventuele kristallisatie. In een recent patent van SK Innovation uit Korea wordt geclaimd dat door toevoeging van hete stoom aan het reactiemengsel de dehydratatie van sorbitol versnelt en isosorbide met de stoom overdistilleert en condenseert. Dit vereenvoudigt de opwerking en verhoogt tevens de opbrengst van de omzetting<sup>(42)</sup>.

Niet geheel duidelijk is welke reactiecondities er op dit moment gebruikt worden voor de commerciële synthese van isosorbide uit sorbitol.

Relevantie voor de Eemsmondregio

|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                                                                            |
|-----------------------|-------------|---------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 100     | 15     | TRL = 9                                                                                                                                                |
| Variabele kosten      | 25%         | 60      | 15     | <ul style="list-style-type: none"><li>Redelijk tot hoge opbrengst, 57-93%</li></ul>                                                                    |
| Investeringskosten    | 20%         | 80      | 16     | <ul style="list-style-type: none"><li>Standaard equipment</li><li>Destillatie onder verlaagde druk is nodig om de eindverbinding te zuiveren</li></ul> |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 40      | 4      | <ul style="list-style-type: none"><li>Niet alle reagentia en utilities zijn in Delfzijl aanwezig. Sorbitol moet worden aangevoerd</li></ul>            |
| Marktperspectieven    | 30%         | 90      | 27     | <ul style="list-style-type: none"><li>Geen concurrentie van petrochemische routes</li><li>Sterke marktvraag, CAGR 10%, relatief kleine markt</li></ul> |
| Totaal                | 100%        |         | 77     |                                                                                                                                                        |

Aanbevelingen

De markt voor isosorbide is aantrekkelijk en de verbinding is tevens attractief voor bijvoorbeeld synthese van groene polyesters in Emmen. De benodigde sorbitol moet worden aangevoerd maar kan mogelijk op termijn ook in Noord Nederland gesynthetiseerd worden (zie voorgaande hoofdstukken). De omzetting kan plaats vinden met behulp van in Delfzijl geproduceerde zeolietkatalysatoren (Zeolyst). Mogelijk kan, door gericht onderzoek naar verschillende (zeoliet) katalysatoren en reactiecondities, de opbrengst van de omzetting worden verhoogd.

Synthese van isosorbide uit cellulose

Voor de conversie van isosorbide moet cellulose in situ gehydrolyseerd en gehydrogeneerd worden tot sorbitol waarna vervolgens onder zure condities de cyclisatie tot isosorbide kan plaatsvinden. Redelijk goede opbrengsten (40-56%) aan isosorbide uit cellulose worden verkregen door combinaties van een hydrogeneringskatalysator (Ru/C) met HCl<sup>(43)</sup> of heterogene zuren zoals H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> of Amberlyst<sup>(44)</sup>. Nadeel van dit systeem is dat de katalysator niet regenereerbaar was en dit maakt het vanuit commercieel oogpunt niet interessant. Betere resultaten zijn behaald met een Ru/NbOPO<sub>4</sub>-katalysator<sup>(45)</sup>. De opbrengst van de reactie was

vrijwel identiek aan voorgaand systeem (57%, 1h, T = 220 °, 60 bar H<sub>2</sub>) maar in dit geval bleef de activiteit van de katalysator gedurende 6 cycli behouden. In de literatuur zijn ook methoden beschreven waarin de cellulose eerst met behulp van een Ru/NbOPO<sub>4</sub> wordt omgezet in sorbitol (T = 170 °C, 24 h, 40 bar H<sub>2</sub>) en vervolgens in een tweede stap (T = 230 °C, 18 h, 10 bar N<sub>2</sub>) in het gewenste isosorbide (opbrengst 56%)<sup>(46)</sup>.

Moulijn en medewerkers beschrijven een geïntegreerd proces waarin cellulose eerst wordt opgelost in ZnCl<sub>2</sub> en onder hydrogeneringscondities in 85% wordt omgezet in isosorbide<sup>(47)</sup>.

<sup>(41)</sup> P. Che, F. Lu, X. Si, H. Ma, X. Niea, J. Xu, Green Chem., 2018, 634-640.  
<sup>(42)</sup> S.R. Son, S.J. Hong, J.H. Song, Y.J. Yim, US2017/0057975, 2017.

<sup>(43)</sup> G. Liang, C. Wu, L. He, J. Ming, H. Cheng, L. Zhuo, F. Zhao, Green Chem., 2011, 839-842.  
<sup>(44)</sup> B. Op de Beeck, J. Geboers, S. van de Vijver, J. van Lishout, J. Snelders, W.J. Huijgen, C.M. Courtin, P.A. Jacobs, B.F. Sels, ChemSusChem, 2013, 199-208.  
<sup>(45)</sup> J. Xi, Y. Zhang, D. Ding, Q. Xia, J. Wang, X. Liu, Y. Wang, Appl. Catal. A; General, 2014, 108-115.  
<sup>(46)</sup> R. De Clercq, M. Dusselier, B.F. Sels, Green Chem, 2017, 5012-5040.  
<sup>(47)</sup> R.M. de Almeida, R.M. Li, C. Nederlof, P. O’Conner, M. Makkee, J.A. Moulijn, ChemSusChem, 2010, 325-328.



Relevantie voor de Eemsmondregio

|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                                                                                  |
|-----------------------|-------------|---------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 30      | 4,5    | TRL = 3-4                                                                                                                                                    |
| Variabele kosten      | 25%         | 80      | 20     | <ul style="list-style-type: none"><li>• Redelijk tot hoge opbrengst, 55-85%</li></ul>                                                                        |
| Investeringskosten    | 20%         | 70      | 14     | <ul style="list-style-type: none"><li>• Standaard equipment</li></ul>                                                                                        |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 80      | 8      | <ul style="list-style-type: none"><li>• Vrijwel alle reagentia en utilities zijn in Delfzijl aanwezig.</li><li>• Cellulose moet worden aangevoerd.</li></ul> |
| Marktperspectieven    | 30%         | 90      | 27     | <ul style="list-style-type: none"><li>• Geen concurrentie van petrochemische routes</li><li>• Sterke marktvraag, CAGR 10%, relatief kleine markt.</li></ul>  |
| Totaal                | 100%        |         | 46     |                                                                                                                                                              |

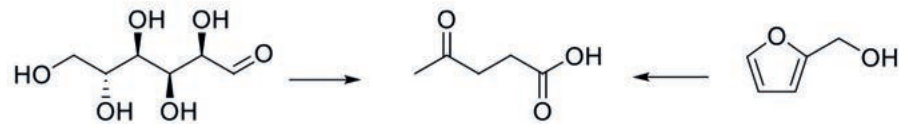
Aanbevelingen

De synthese van isosorbide uit cellulose is een interessant alternatief voor de huidige commerciële synthese van isosorbide uit sorbitol. Een belangrijk voordeel is dat de kosten van de uitgangsstof lager zijn dan voor glucose/sorbitol. Mogelijk kan de opbrengst aan isosorbide verhoogd worden door pretreatment van cellulose (ball milling, mechanokatalytische depolymerisatie (zure condities)) en/of het gebruik van geoptimaliseerde katalysatoren.



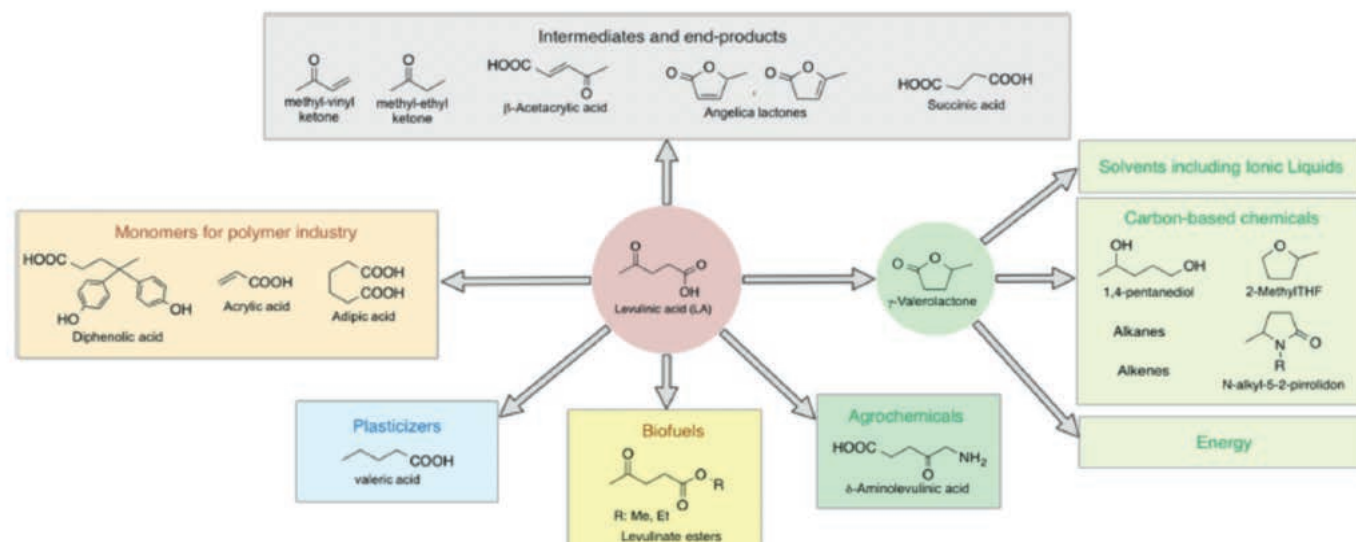


## 8. Levulinezuur uit glucose, cellulose en furfural (furfuryl alcohol)



### Markt en applicaties van levulinezuur

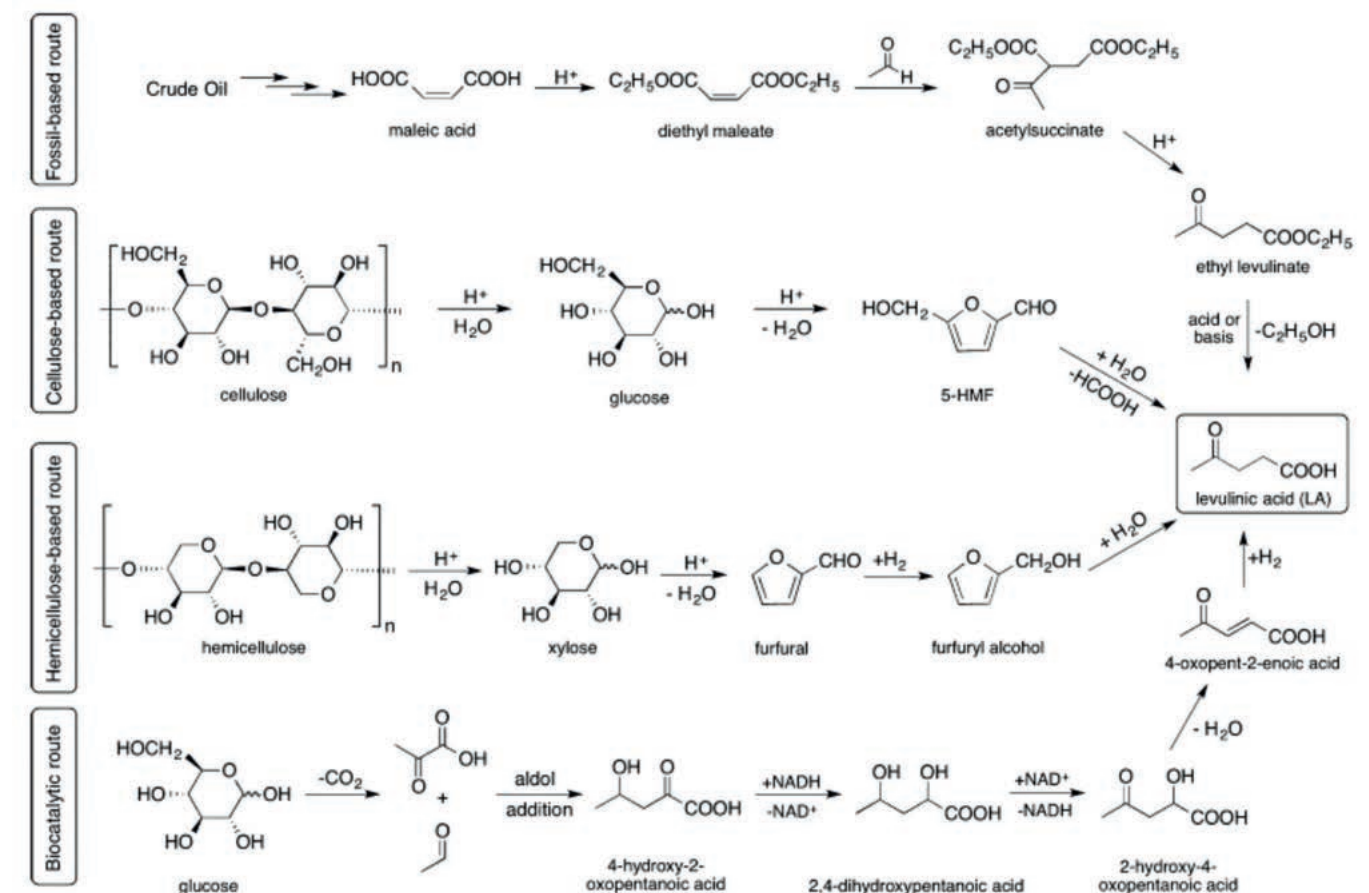
Levulinezuur is een relatief kleine markt en de verwachting is dat die in 2020 ongeveer 3800 ton zal bedragen en een waarde vertegenwoordigd van bijna 20 miljoen USD (USD 5000/ton). De markt groeit jaarlijks met bijna 5%-15%. Grote spelers in het veld zijn Biofine International Inc., GF Biochemicals Ltd., Langfang Triple Well Chemicals Co. Ltd, Simagchem Corporation), Hefei TNJ Chemical Industry Co., Ltd., Great Chemicals Co. Ltd. and Anhui Herman Impex Co Ltd.. Levulinezuur is een belangrijk intermediair voor talloze andere verbindingen en een aantal mogelijkheden staan weergegeven in Figuur 19.



Figuur 19. Synthese van derivaten uit levulinezuur

De belangrijkste (potentiële) markten voor levulinezuur en derivaten hieruit zijn de farmaceutische industrie (23%), landbouw (43%), cosmetica (13%) en de voedingsmiddelenindustrie (21%). De synthesesroutes voor levulinezuur staan weergegeven in Figuur 20.

De route uit maleic acid is indertijd op kleine schaal commercieel uitgevoerd door DSM maar bleek uiteindelijk niet rendabel



Figuur 20. Synthesesroutes voor levulinezuur

### Synthese van levulinezuur uit glucose

Een belangrijk intermediair bij de synthese van levulinezuur is 5-hydroxymethylfurfural (HMF, zie ook Figuur 20). Onder zure condities wordt HMF omgezet naar levulinezuur en mierzuur (formic acid). In de praktijk wordt voor de synthese van levulinezuur HMF niet geïsoleerd maar in situ omgezet naar de gewenste verbinding. In de afgelopen decennia is er veel onderzoek verricht naar de optimale condities om uit glucose levulinezuur te synthetiseren. In het algemeen worden hogere opbrengsten verkregen door glucose eerst om te zetten in fructose, vooral omdat dit resulteert in een selectievere omzetting naar HMF en uiteindelijk levulinezuur hieruit. In Figuur 21 staan de opbrengsten weergegeven voor de omzetting van fructose en glucose in waterig milieu<sup>(48)</sup>.

<sup>(48)</sup> L.T. Mika, E. Csefalvay, A. Nemeth, Chem. Rev., 2018, 505-613.

| no. | solvent                               | fructose conc (wt %) | catalyst                       | catalyst loading | T (°C)           | t      | conv (%) | select (%) | LA yield (%) | LA yield (wt %) |
|-----|---------------------------------------|----------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------|----------|------------|--------------|-----------------|
| 1   | water                                 | 5                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2 wt %           | 150              | 2 h    | 100      | 71         | 71           | 46              |
| 3   | water                                 | 5                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2 M              | 170 <sup>a</sup> | 30 min | na       | na         | 42           | 28              |
| 4   | water                                 | 5                    | HCl                            | 2 M              | 170 <sup>a</sup> | 30 min | na       | na         | 49           | 32              |
| 2   | water                                 | 9                    | HCl                            | 2 M              | 95               | 3 h    | 100      | 63         | 63           | 41              |
| 5   | water                                 | 6                    | 20%Nb/Al                       | 10 wt %          | 190              | 10 min | na       | na         | 74           | 48              |
| 6   | water                                 | 4                    | amberlyst-15                   | 6 wt %           | 120              | 24 h   | 93       | 56         | 52           | 33              |
| 7   | water:GVL                             | 3                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 7.3%             | 130              | 4 h    | na       | na         | 68           | 44              |
| 8   | water:[BMIM][HSO <sub>4</sub> ] = 1:3 | 2.5                  | —                              | —                | 95               | 1 h    | 100      | 70         | 70           | 45              |

<sup>a</sup>Microwave irradiation.

| no. | solvent                         | glucose loading | catalyst                                          | catalyst conc  | T (°C)           | t       | conv (%) | sel (%) | yield (%) | yield (wt %) |
|-----|---------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------|----------------|------------------|---------|----------|---------|-----------|--------------|
| 1   | water                           | 5               | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                    | 2 M            | 170 <sup>a</sup> | 30 min  | na       | na      | 40        | 26           |
| 2   | water                           | 5               | HCl                                               | 2 M            | 170 <sup>a</sup> | 30 min  | na       | na      | 48        | 31           |
| 3   | water                           | 0.1 M           | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                    | 0.25 M         | 200              | 30 min  | na       | na      | 45        | 29           |
| 4   | water                           | 0.0555 M        | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /CrCl <sub>3</sub> | 0.02 M, 0.02 M | 170              | 240 min | 100      | 54      | 54        | 35           |
| 5   | water                           | 0.0555 M        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /FeCl <sub>3</sub> | 0.02 M, 0.02 M | 170              | 240 min | 75       | 48      | 36        | 23           |
| 6   | water                           | 10 wt %         | HCl                                               | 0.1 M          | 140              | 350 min | 96       | 48      | 46        | 30           |
|     |                                 |                 | CrCl <sub>3</sub>                                 | 3 wt %         |                  |         |          |         |           |              |
| 7   | water                           | 1 wt %          | Fe-NbP                                            | 0.5 wt %       | 180              | 3 h     | 99       | 65      | 64        | 41           |
| 8   | water                           | 21 wt %         | pTSA                                              | 21 wt %        | 170              | 7 h     | 100      | 53      | 53        | 34           |
| 9   | water                           | 13 wt %         | GO-SO <sub>3</sub> H                              | 0.2 wt %       | 200              | 2 h     | 89       | 88      | 78        | 50           |
| 10  | water                           | 6 wt %          | 20%Nb/Al                                          | 10 wt %        | 190              | 10 min  | na       | na      | 48        | 31           |
| 11  | water                           | 1 wt %          | SA-SO <sub>3</sub> H                              | 1 wt %         | 180              | 12 h    | na       | na      | 61        | 39           |
| 12  | water                           | 0.1 M           | MSA                                               | 0.25 M         | 200              | 30 min  | na       | na      | 51        | 33           |
| 14  | water:ChCl <sup>b</sup>         | 40 wt %         | Ly <sub>0.5</sub> H <sub>15</sub> PW              | 0.03 M         | 130              | 30 min  | 75       | 71      | 53        | 34           |
| 15  | water:GVL <sup>c</sup>          | 3 wt %          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                    | 7.3%           | 130              | 4 h     | na       | na      | 51        | 34           |
| 16  | water:[BMIM][HSO <sub>4</sub> ] | 2 wt %          | [BMIM][HSO <sub>4</sub> ]                         | 0.9 M          | 145              | 104 min | na       | na      | 71        | 46           |

<sup>a</sup>Microwave irradiation. <sup>b</sup>ChCl, choline chloride. <sup>c</sup>GVL,  $\gamma$ -valerolactone.

Uit beide tabellen blijkt dat een breed scala aan homogene en heterogene katalysatoren gebruikt zijn voor synthese. De synthese van levulinezuur uit sucrose is tevens mogelijk. In dit geval kan sucrose beschouwd worden als een mengsel van glucose en fructose<sup>(49)</sup>. Goede opbrengsten aan levulinezuur uit glucose en fructose kunnen ook verkregen worden door reacties uit te voeren in ionic liquids. Vanuit commercieel oogpunt lijkt dit minder aantrekkelijk, met name omdat de gebruikte oplosmiddelen snel verontreinigd raken met water en nevenproducten die gevormd worden en tussentijdse zuivering van de ionic liquids nodig is om de gewenste opbrengsten aan levulinezuur te handhaven.

<sup>(49)</sup> J.N.M. Tan-Soetedjo, H.H. van de Bovenkamp, R.M. Abdilla, C.R. Rasrendra, J. van Ginkel, H.J. Heeres, Ind. Eng. Chem. Res., 2017, 56, 13228-13239.

Relevantie voor de Eemsmondregio

|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                                |
|-----------------------|-------------|---------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 60      | 9      | TRL = 6-7                                                                                                  |
| Variabele kosten      | 25%         | 60      | 15     | • Hoge opbrengst, 70-80%                                                                                   |
| Investeringskosten    | 20%         | 60      | 12     | • Standaard equipment                                                                                      |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 70      | 7      | • Vrijwel alle reagentia en utilities in Delfzijl aanwezig<br>• Cellulose moet worden aangevoerd           |
| Marktperspectieven    | 30%         | 70      | 21     | • Geen concurrentie van petrochemische routes<br>• Groeiende marktvraag, CAGR 5-15%, relatief kleine markt |
| Totaal                | 100%        |         | 64     |                                                                                                            |

Aanbevelingen

Levulinezuur is qua marktgrootte, groei en mogelijkheden tot verdere derivatisering interessant voor de regio Noord-Nederland. Bij met name de RUG is veel expertise aanwezig betreffende de omzetting van verschillende koolhydraten naar levulinezuur. Als bron voor levulinezuur kan zowel glucose (Avantium) als sucrose ingezet worden.

Synthese van levulinezuur uit cellulose/biomassa

Vanuit commercieel oogpunt is het voor de synthese van levulinezuur aantrekkelijker om een biomassastroom met veel cellulose als uitgangsmateriaal te nemen. Zoals beschreven in voorgaande hoofdstukken kan uit cellulose onder zure condities in situ glucose gevormd worden dat vervolgens, via HMF, omlegt naar het gewenste levulinezuur. Uitgaande van dit idee zijn in de afgelopen jaren een aantal processen ontwikkeld<sup>(50)</sup>. In het Biofineproces wordt houtachtig materiaal (lignocellulose) onder licht zure condities (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bij hoge temperatuur onder korte omstandigheden (T = 210-220 °C, 25 bar, 12 s) eerst gehydrolyseerd tot C5- (xylose) en C6-suikers (glucose) en gedeeltelijk omgezet naar HMF. In een tweede reactor worden vervolgens onder iets mildere omstandigheden (T =190-200 °C, 14 bar, 20 minuten) de hydrolysaten uit de eerste reactor omgezet naar levulinezuur. Na de reactie worden water en de gevormde mierzuur en furfural (uit C5- suikers) gedestilleerd en de ruwe levulinezuur verder opgewerkt<sup>(51)</sup>.

<sup>(50)</sup> B. Girisuta, H.J. Heeres, Levulinic acid from biomass, 143-170, in Production of platform chemicals from Sustainable Resources, Z. Fang, R.L. Smith, Jr, X. Qi (Ed.), Springer Verlag, 2017.

<sup>(51)</sup> D.J. Hayes, J. Ross, M.H.B. Hayes, S. Fitzpatrick, The Biofine process: production of levulinic acid, furfural and formic acid from lignocellulosic feedstocks, Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions, Chapter 7, 2008, B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm (ed), Wiley-VCH.



Uitgaande van paper sludge uit de papierindustrie werden opbrengsten geclaimd van 2-59% levulinezuur uit de ruwe cellulose. Een belangrijk nadeel van het Biofineproces is dat voor de scheiding van levulinezuur van de zwavelzuur een extra destillatiestap nodig is, hetgeen veel energie kost<sup>(52)</sup>. Bovengenoemd proces is opgeschaald tot pilotplantniveau.

In een proces ontwikkeld door Shen en Wyman wordt het gebruikte zuur geneutraliseerd met loog. De opbrengsten die met dit proces verkregen zijn komen goed overeen met het Biorefineproces. Belangrijk nadeel is dat door de neutralisatie (NaOH) grote hoeveelheden zout gevormd worden, het zuur niet geregeneerd wordt en ook levulinezuur en mierzuur (gedeeltelijk) omgezet worden in de worden in de overeenkomstige natriumzouten. Dit bemoeilijkt met name de downstream processing tot zuiver levulinezuur en maakt het proces minder aantrekkelijk voor commerciële productie.

In het proces van GF Biochemicals wordt cellulose bevattende biomassa/glucose eerst onder sterk zure condities gehydrolyseerd (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T = 80-110 °C) naar levulinezuur en na filtratie wordt een extractie uitgevoerd met een inert organisch oplosmiddel (alkylphenolen, gehalogeneerde alkylphenolen) waarbij de levulinezuur en mierzuur worden gescheiden van de zure waterige laag. De zure waterige laag wordt vervolgens opnieuw gebruikt in het proces voor de omzetting van cellulose/glucose naar levulinezuur. De organische laag wordt verder opgewerkt tot zuiver levulinezuur. Dit proces wordt op dit moment op commerciële schaal uitgevoerd in Caserta, Italië (10kta levulinic acid). De opbrengsten zijn iets lager dan geclaimd in het Biorefineproces maar zijn, o.a. door de geringere productiekosten, geschikter voor commerciële productie.

Relevantie voor de Eemsmondregio

|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                                |
|-----------------------|-------------|---------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 60      | 6      | TRL = 6-7                                                                                                  |
| Variabele kosten      | 25%         | 50      | 12,5   | • Matige opbrengst, 40-50%                                                                                 |
| Investeringskosten    | 20%         | 50      | 10     | • Geen standaard equipment                                                                                 |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 80      | 8      | • Vrijwel alle reagentia en utilities in Delfzijl aanwezig<br>• Cellulose moet worden aangevoerd           |
| Marktperspectieven    | 30%         | 70      | 21     | • Geen concurrentie van petrochemische routes<br>• Groeiende marktvraag, CAGR 5-15%, relatief kleine markt |
| Totaal                | 100%        |         | 57,5   |                                                                                                            |

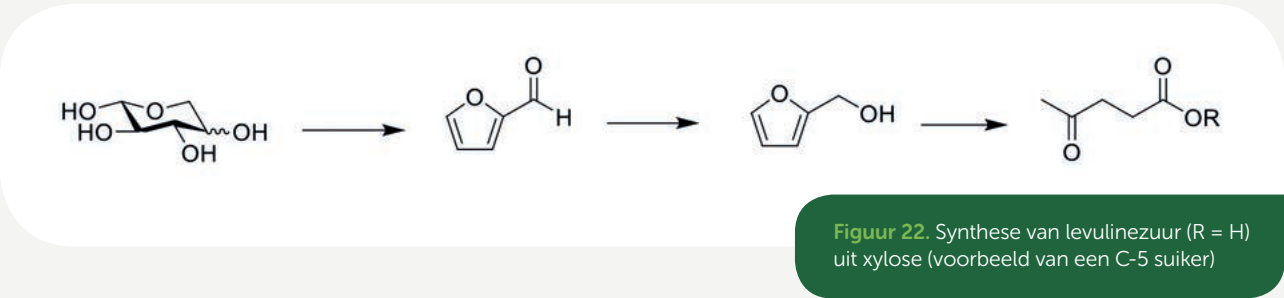
<sup>(52)</sup> R. Weingarten, C. Conner, Jr, G.W. Huber, Energy, Environ. Sci., 2012, 7559-7574.

Aanbevelingen

Zie levulinezuur uit glucose.

Levulinezuur/alkyl levulinaten uit furfural

Een alternatieve route voor de synthese van levulinezuur of de overeenkomstige esters hieruit bestaat uit de synthese van furfural uit C5-suikers (uit bijvoorbeeld grasachtigen), gevolgd door een hydrogenering tot furfuryl alcohol en uiteindelijk een hydrolyse onder zure condities tot levulinezuur. Indien de laatste stap wordt uitgevoerd in alcoholische oplosmiddelen zoals methanol en ethanol worden alkyl levulinaten gevormd. De synthese staat weergegeven in Figuur 22.



De markt voor alkyl levulinaten bedraagt ongeveer 3 kton (2018) en groeit ongeveer 6% per jaar. De verbindingen worden met name toegepast als biobased additief voor brandstoffen, oplosmiddel of intermediair voor tal van pesticiden, plasticizers en polymeren. De katalytische reactie wordt op commerciële schaal uitgevoerd in China. In de jaren 90 was er ook een plant in Europa (Rhône-Poulenc) maar deze is door de concurrentie uit China gesloten<sup>(53)</sup>.

Voor de synthese van furfural uit xylose worden zowel homogene zure katalysatoren alsmede heterogene katalysatoren gebruikt waarbij de laatste natuurlijk als voordeel hebben dat deze na de reactie gemakkelijk te regenereren zijn<sup>(54)</sup>. Ruwweg 65% van de industrieel geproduceerde furfural wordt door selectieve hydrogenering in de gas- of vloeistoffase omgezet naar furfuryl alcohol. Vaak worden hiervoor Cu- of Cu-Cr-gebaseerde katalysatoren voor ingezet. Hydrogeneren in de gasfase (koper/natrium silicaat katalysator, LSVH = 0,5 h-1, T = 170 °C) resulteert in een conversie van furfural van 98,3% en een selectiviteit naar furfuryl alcohol van 98,3%<sup>(55)</sup>. Door de toxiciteit van met name chroom- katalysatoren wordt er ook veel onderzoek verricht aan katalysatoren die minder milieubelastend zijn (Ru, Pd, Pt, Ni, etc.). De omzetting van furfuryl alcohol naar levulinezuur /alkyl levulinaten staat beschreven voor homogene katalysatoren (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>) en tal van heterogene katalysatoren (zeolieten, resins, etc)<sup>(56)</sup>.

<sup>(53)</sup> A. Chappaz, J. Lai, K. De Oliveira Vigier, D. Morvan, R. Wischert, M. Corbet, B. Doumert, X. Tivelli, A. Liebens, F. Jerome, ACS Sustainable. Chem. Eng., 2018, 4405-4411.  
<sup>(54)</sup> X. Li, P. Jia, T. Wang, ACS Catal., 2016, 7621-7640.  
<sup>(55)</sup> J.F.L. Silva, A.P. Mariano, R.M. Filho, Biomass and Bioenergy, 2018, 494-502.  
<sup>(56)</sup> M.A. Mellmer, J.M.R. Gallo, D.M. Alonso, J.A. Dumesic, ACS Catal., 2015, 3354-3359.



Om de oligo/polymerisatie van furfuryl alcoholen te voorkomen wordt de reactie vaak onder erg verdunde omstandigheden uitgevoerd in batch reactoren (condities T = 110-140 C, 2-6 uur)<sup>(57)</sup>. Recentelijk zijn ook goede resultaten geclaimd door de reactie uit te voeren in een continue flow reactor in alcoholen waarbij zeoliet als katalysator gebruikt is<sup>(57)</sup>. Een elegante methode om het gebruik van hoge druk H<sub>2</sub> in de omzetting van furfural naar ethyl levulinaat te voorkomen is beschreven door Tang. In dit artikel wordt een tranferhydrogenering van furfural met ethanol bewerkstelligd door een mengsel van heterogene Lewis (Zr-SBA-15) en Bronsted zure katalysatoren (H-ZSM-5) te gebruiken. Onder de gebruikte condities (\*T = 180 °C) resulteert dit in een 100% conversie van furfural en een opbrengst van 49% aan ethyl levulinaat<sup>(58)</sup>

Relevantie voor de Eemsmondregio

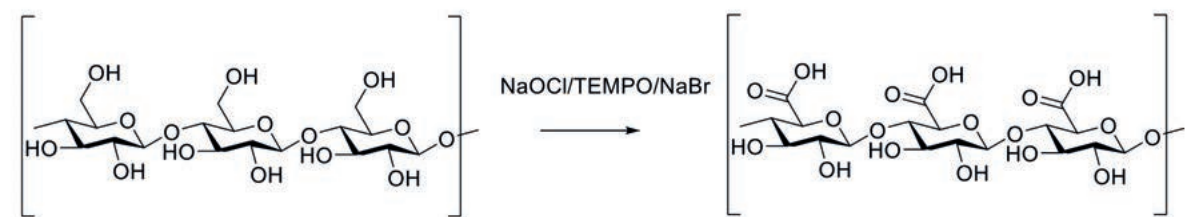
|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                                                                                                     |
|-----------------------|-------------|---------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 60      | 9      | TRL = 5-6                                                                                                                                       |
| Variabele kosten      | 25%         | 50      | 12,5   | <ul style="list-style-type: none"><li>Meerdere synthesestappen, overall opbrengst matig</li></ul>                                               |
| Investeringskosten    | 20%         | 50      | 10     | <ul style="list-style-type: none"><li>Geen standaard equipment</li><li>Meerstaps synthese</li></ul>                                             |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 50      | 5      | <ul style="list-style-type: none"><li>Niet alle reagentia en utilities in Delfzijl aanwezig (C5-suikers Avantium?)</li></ul>                    |
| Marktperspectieven    | 30%         | 70      | 21     | <ul style="list-style-type: none"><li>Geen concurrentie van petrochemische routes</li><li>Groeiende marktvraag, relatief kleine markt</li></ul> |
| Totaal                | 100%        |         | 57,5   |                                                                                                                                                 |

<sup>(57)</sup> D. Zhao, P. Prinsen, Y. Wang, W. Ouyang, F. Delbecq, C. Len, R. Luque, ACS Sustainable Chem. Eng., 2018, 6901-6909.  
<sup>(58)</sup> K. Tang, S. Xie, G.R. Cofield, X. Yang, E. Tian, H. Lin, Energy Technol., 2018, 1826-1831.





# 9. Synthese van polyglucuronaten



## Markt en applicaties van polyglucuronaten

De techniek om goedkope polysacchariden zoals zetmeel, cellulose en chitine om te zetten naar de overeenkomstige polyglucuronaten is 20 jaar geleden ontwikkeld bij TNO. In de afgelopen twee decennia is ontzettend veel onderzoek verricht naar met name optimalisatie van het katalytische oxidatiesysteem en het onderzoek naar mogelijke applicaties van polyglucuronaten. Tot op heden heeft dit echter niet geresulteerd in commerciële productie en veel onderzoeken zijn met name blijven steken op TRL 3-5<sup>(59)</sup>.

Voor de Eemsmondregio zijn bovengenoemde processen met name interessant omdat er grote hoeveelheden chloor/hypochloriet aanwezig zijn die eventueel gebruikt kunnen worden voor de omzetting. De synthese ook elektrochemisch worden uitgevoerd.

Op dit moment wordt er bij de RUG/Hanzehogeschool binnen het EFRO- project Circulaire biopolymeren gekeken naar de mogelijkheden om uit de verschillende polyglucuronaten bouwstenen te maken voor de chemische industrie. Hierbij moet gedacht worden aan omzettingen naar D-glucuronic acid, D-glucaric acid, adipnezuur en FDCA. Indien de behaalde resultaten hoopvol zijn kunnen die op termijn goede mogelijkheden bieden voor bioraffinage in Eemsmond/Delfzijl.

## Relevantie voor de Eemsmondregio

|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                                 |
|-----------------------|-------------|---------|--------|-------------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 30      | 3      | TRL = 3-4                                                   |
| Variabele kosten      | 25%         | 50      | 12,5   | • Hoge omzettingsgraad, gedeeltelijke afbraak polymeerketen |
| Investeringskosten    | 20%         | 70      | 14     | • Standaard equipment                                       |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 90      | 9      | • Alle reagentia en utilities in Delfzijl aanwezig          |
| Marktperspectieven    | 30%         | 10      | 3      | • Nog geen duidelijk marktperspectief aanwezig.             |
| Totaal                | 100%        |         | 41,5   |                                                             |

## Aanbevelingen

Op dit moment is de synthese van polyglucuronaten in Delfzijl nog niet interessant. Het onderwerp kan als een onderzoeksproject worden beschouwd dat mogelijk op termijn perspectief heeft.

<sup>(59)</sup> a) G. Pierre, C. Punta, C. Delattre, L. Melone, P. Dubessay, A. Fiori, N. Pastori, Y.M. Galante, P. Michaud, Carbohydr. Polymers., 2017, 71-85. b) M.L. Tavernier, C. D. Celattre, E. Petit, P. Michaud, Open Biotechnol. J., 2008, 73-86.

# 10. Aromaten (BTX) uit glycerol

## Markt voor aromaten (benzeen, toluen, xylene)

De lichtere aromaten benzeen, toluen en xylene (BTX) worden in de olieverwerking verkregen tijdens het katalytische reforming proces en het zogenaamde steam cracking. De markt voor deze verbindingen is enorm en de verwachting is dat de waarde hiervan in 2023 gestegen is tot 7.5-8.0 miljard USD (CAGR 4-5%). Aromaten zijn de belangrijkste building blocks uit de petrochemische industrie en kennen een breed scala aan toepassingen in verven, oplosmiddelen, kunststoffen/plastics, cosmetica en farmaceutische en als intermediair voor tal van andere verbindingen. Belangrijke spelers in het veld zijn:

- Ashland Inc
  - BASF
  - Celanese Corporation
  - Eastman Chemical Company
  - Exxon Mobil
  - Huntsman
  - INEOS AG
  - Lyondell Basell
  - Oil Refineries Ltd.
  - Petrochem Carless
- Royal Dutch Shell
  - Sinopec
  - Total
  - China National Petroleum
  - Reliance
  - Koch Industries
  - Formosa Plastics
  - JX Nippon Oil & Energy
  - Conoco Phillips

Met name om de CO<sub>2</sub>-belasting te verminderen is er in de afgelopen jaren veel interesse voor aromaten afkomstig uit biomassa-stromen, inclusief CO<sub>2</sub>, en in de literatuur staan tal van mogelijkheden hiertoe beschreven<sup>(60)</sup>.

Een interessante optie is om (ruwe) glycerol, in ruime hoeveelheden op het chemiecluster aanwezig, met behulp van een katalytische pyrolyse om te zetten in BTX. In de open en patentliteratuur staan verschillende voorbeelden waarin een breed scala aan katalysatoren en condities is getest voor de vorming van BTX uit glycerol. In Groningen zijn met name de RUG en het bedrijf BioBTX actief in dit veld en is er veel expertise aanwezig om dit proces verder te optimaliseren. In een zogenaamd ex situ thermochemisch proces wordt onder een inerte atmosfeer eerst de (ruwe) glycerol verhit (T = 400-550 °C) en de ontstane organische dampfase over een zeoliet katalysator (H-ZSM-5) geleid waarbij ook bij hoge temperaturen (T = 400-550 °C) de ontstane dampfase wordt omgezet in een breed scala aan aromaten. De opbrengsten aan BTX liggen ruwweg tussen de 12-20 %. De tijdens de pyrolyse gevormde hogere aromaten kunnen na hydrogeneren weer als voeding voor het proces gebruikt worden.

Op dit moment wordt bij de RUG met name gewerkt aan het verbeteren van de stabiliteit van de katalysator, een essentieel onderdeel voor commercialisatie.

Her bedrijf BioBTX is op dit moment in Groningen (ZAP) bezig met de opschaling van het GTA-proces (glycerol to aromatics) en heeft een pilotplant waarbij 10 kg (ruwe) glycerol per uur kan worden omgezet in aromaten. Zeolietkatalysatoren zijn in grote hoeveelheden in Delfzijl aanwezig bij het bedrijf Zeolyst.

## Relevantie voor de Eemshavendregio

|                       | Contributie | Ranking | Totaal | Opmerkingen                                               |
|-----------------------|-------------|---------|--------|-----------------------------------------------------------|
| TRL                   | 15%         | 40      | 6      | TRL = 4-5                                                 |
| Variabele kosten      | 25%         | 50      | 12,5   | Hoge omzettingsgraad, gedeeltelijke afbraak polymeerketen |
| Investeringskosten    | 20%         | 60      | 12     | Standaard equipment                                       |
| Geschiktheid Delfzijl | 10%         | 90      | 9      | Alle reagentia en utilities in Delfzijl aanwezig          |
| Marktperspectieven    | 30%         | 90      | 27     | Nog geen duidelijk marktperspectief aanwezig.             |
| Totaal                | 100%        |         | 41,5   |                                                           |

## Aanbevelingen

Bioaromaten worden gezien als zeer kansrijk om de productie van tal van plastics en kunststoffen te verduurzamen. Gezien de aanwezige kennis bij de RUG en BioBTX en de aanwezigheid van de grondstof en katalysatoren (zeolieten) is dit een interessante optie om verder te ontwikkelen. In dit kader is het door de sterk schommelende prijzen van (ruwe) glycerol wel aan te bevelen om ook te kijken naar alternatieve stromen. Hierbij moet naast andere biomassa-stromen en plastics (levert grijze BTX) ook de omzetting van syngas (uit CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>) in ogenschouw genomen worden. Verder lijkt het dat de stabiliteit van de katalysator een essentieel onderdeel is om een positieve business case te krijgen.

<sup>(60)</sup> a) P.S. Rezaei, H. Shafaghat, W.M.A.W. Daud, Appl. Cat. A: General, 2014, 490-511. b) Y. Ni, Z. Chen, Y. Liu, W. Zhu, Z. Liu, Nature Communications, DOI: 10.1038/s41467-018-05880-4. c) A. Maneffa, P. Priecel, J.A. Lopez-Sanchez, ChemSusChem, 2016, 2736-2748.



# 11. Conclusies

Voor alle proposities die in een eerder stadium zijn gedefinieerd als kansrijk voor de Eemsmondregio is de relevantie voor deze regio met het eerder beschreven model berekend. In onderstaande tabel staan alle onderzochte proposities weergegeven en is een ranking op basis van aantrekkelijkheid weergegeven.

|    | Topic                                 | Ranking | TRL | Opmerkingen          |
|----|---------------------------------------|---------|-----|----------------------|
| 1  | Isosorbide uit glucose/sorbitol       | 77      | 9   | Acquisitie           |
| 2  | Isosorbide uit cellulose              | 73,5    | 3-4 | Onderzoek/acquisitie |
| 3  | Epichloorhydrine uit glycerol         | 71,5    | 9   | Acquisitie           |
| 4  | 1,2-propaandiol uit glycerol          | 70      | 4-5 | Onderzoek/acquisitie |
| 5  | Aromaten (BTX) uit glycerol           | 66,5    | 4-5 | Onderzoek/acquisitie |
| 6  | Ethyleenglycol uit cellulose          | 66,5    | 5-6 | Onderzoek/acquisitie |
| 7  | Synthese van levulinezuur uit glucose | 64      | 6-7 | Onderzoek/acquisitie |
| 8  | Ethyleenglycol uit glucose            | 64      | 5-6 | Onderzoek/acquisitie |
|    |                                       |         |     |                      |
| 9  | Sorbitol uit glucose                  | 59,5    | 9   |                      |
| 10 | Levulinezuur uit cellulose            | 57,5    | 6-7 |                      |
| 11 | Alkyl levulinaten uit furfural        | 57,5    | 5-6 |                      |
| 12 | Gluconic acid uit glucose             | 48,5    | 9   |                      |
| 13 | Sorbitol uit cellulose                | 46      | 4   |                      |
| 14 | 1,2-propaandiol uit glucose/cellulose | 45      | 3   |                      |
| 15 | Synthese van polyglucuronaten         | 41,5    | 3-4 |                      |
| 16 | 1,3-propaandiol uit glycerol          | 37,5    | 3   |                      |
| 17 | 1,3-propaandiol uit glucose           | 24      | 1-2 |                      |

De opties met een treshold > 60 worden gezien als kansrijk voor het chemiecluster. Opties met een TRL van 9 zijn chemische omzettingen die reeds elders op commerciële schaal plaatsvinden en uitstekend in de Eemsmond passen. Hiervoor zou een acquisitietraject gestart moeten worden bij bedrijven (wereldwijd) die reeds actief zijn in de synthese van de desbetreffende chemische verbinding (isosorbide, epichloorhydrine) om de goede propositie die Delfzijl biedt voor groene synthese hiervan onder de aandacht te brengen. In de desbetreffende hoofdstukken staat een lijst van bedrijven die deze verbindingen op commerciële schaal produceren.

Voor kansrijke opties waarvan nog geen commerciële productie plaatsvindt is verder onderzoek nodig om dit naar een hoger niveau te brengen. Dit kan bewerkstelligd door onderzoeksprojecten te starten

op te starten waarbij de in onze regio aanwezige kennisinstellingen (RUG, Hanze, BERNN) uitstekend een rol kunnen spelen. Dit zou opgezet kunnen worden met de op het chemiecluster aanwezige bedrijven maar ook hiervoor is het kansrijk om te onderzoeken of in dit veld actieve spelers (wereldwijd) mogelijk geïnteresseerd zijn om dit type onderzoeksprojecten (samen) op te pakken. Hierbij kan (op termijn) gebruik gemaakt worden van de onderzoeksmogelijkheden/faciliteiten die er in onze regio aanwezig zijn/komen (ZAP- faciliteiten en Chemport Industry Campus). Indien dit soort trajecten succesvol kunnen worden afgesloten is de uiteindelijke commerciële productie in Delfzijl een zeer interessante optie.

De beoogde verbindingen die uitstekend bij Delfzijl passen zijn **isosorbide, epichloorhydrine, 1,2-propaandiol, ethyleenglycol, en bioaromaten**. In alle gevallen zijn dit intermediären voor verdere omzettingen naar een breed scala aan materialen en chemicaliën. Productie van deze verbindingen op de chemiesite kan resulteren in follow-up- activiteiten (nieuwe chemische omzettingen) op het park of een koppeling maken met het chemiecluster in Emmen en een rol spelen de synthese van nieuwe en huidige polymeren/kunststoffen (isosorbide, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol).

