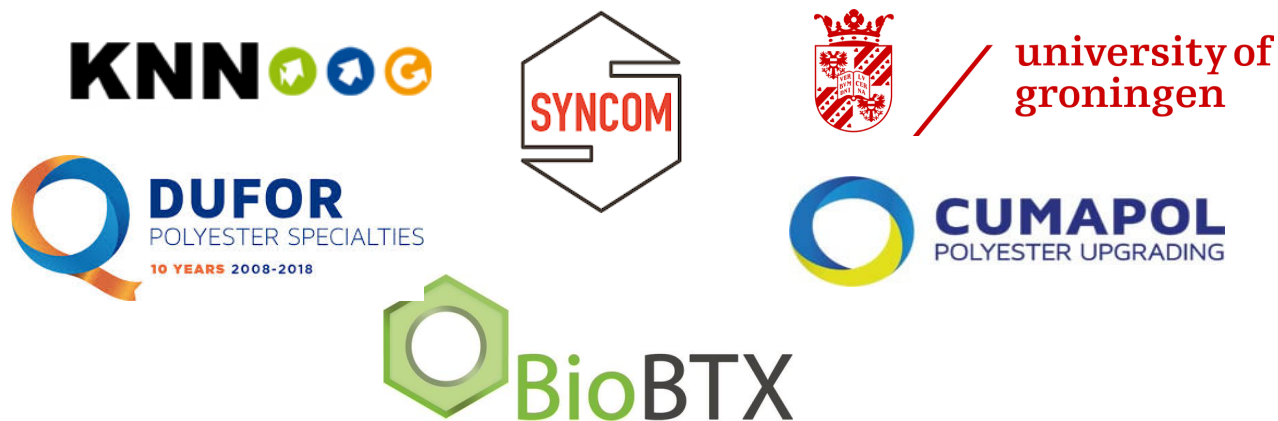




Eindrapport Tender BBE Innovatieprojecten

TEBE114006

Chemisch katalytische conversie van biomassa naar bio-aromaten en de synthese naar BioPET 100

Programmalijn Chemisch katalytische conversietechnologie

Projectperiode 07-10-2014 t/m 31-07-2018

Aanvrager / penvoerder
BioBTX B.V.

Samenwerkingspartner 1
KNN Advies B.V.

Samenwerkingspartner 2
Syncom B.V.

Samenwerkingspartner 3
DuFor Resins B.V.

Samenwerkingspartner 4
Cumapol Emmen B.V.

Samenwerkingspartner 5
Rijksuniversiteit Groningen, Faculteit Wiskunde en Natuurwetenschappen

Subsidieadviesbureau
ASQA Subsidies B.V.
p.a. Buitensingel 52
9611 DH Sappemeer

Contactpersoon communicatie:
drs. Klaas Zijlstra
0598-853903 & 06-14383857
kzijlstra@asqasubsidies.nl

INHOUD

Inhoud	2
1. Gegevens project.....	3
2. Inhoudelijk eindrapport.....	3
2.1 Samenvatting	3
2.2 Inleiding.....	4
2.3 Doelstelling.....	4
2.4 Werkwijze.....	5
2.5 A) Resultaten van het project zelf	7
2.5 B) Resultaten die kunnen leiden TOT een spin-off en vervolgactiviteiten	11
2.6 Discussie	12
2.7 Conclusie en aanbevelingen	13
3. Uivoering van het project	14
3.1 De problemen (technisch en organisatorisch) die zich tijdens het project hebben voorgedaan en de wijze waarop deze problemen zijn opgelost	14
3.2 Toelichting op wijzigingen ten opzichte van het projectplan	14
3.3 Toelichting op de verschillen tussen de begroting en de werkelijk Gemaakte kosten.....	15
3.4 Toelichting wijze van kennisverspreiding en PR project en verdere PR-mogelijkheden	15

1. GEGEVENS PROJECT

Projectnummer: TEBE114006

Projecttitel: Chemisch katalytische conversie van biomassa naar bio-aromaten en de synthese naar BioPET 100

Projectperiode: 07-10-2014 t/m 31-07-2018

Penvoerder en medeaanvragers: BioBTX B.V., KNN Advies B.V., Syncom B.V., DuFor Resins B.V., Cumapol Emmen B.V. en de Rijksuniversiteit Groningen

2. INHOUDELIJK EINDRAPPORT

2.1 SAMENVATTING

BioBTX, KNN Advies, Syncom en Rijksuniversiteit Groningen hebben binnen dit TKI BBE 2014 project de kerntechnologie ontwikkeld voor een chemisch katalytische conversietechnologie voor groene BTX productie. Dit TKI BBE 2014 project heeft een belangrijke bijdrage geleverd aan verwezenlijking van de toekomstplannen van BioBTX en aan de mogelijkheden om de stap naar een industriële schaal te maken in opvolgende innovatieprojecten.

Samenvattend zijn de volgende resultaten binnen het TKI BBE 2014 project door de consortiumpartners nagestreefd:

- Hoge conversie van biomassa naar bioaromaten op pilot-schaal, tenminste 7,5% (op gewichtsbasis) voor een economisch rendabele technologie. Doelstelling 10% en hogere conversie.
- Verlenging van de levensduur van de zeolietkatalysator die gebruikt wordt tijdens de gasopwerking. Het doel was de zeoliet katalysator op deze schaal tenminste 50 tot 100 cyclussen te kunnen gebruiken;
- Verbeteren van de selectiviteit van de chemisch katalytische conversietechnologie naar paraxyleen;
- Valorisatie van alle nevenstromen die ontstaan tijdens de pyrolyse (char, organische zuren, phenolen, olefines, H₂, syngas);
- Onderzoek en procesontwikkeling van de directe oxidatie van het groene BTX-mengsel naar PTA/DMT;
- Valorisatie van de hogere bio-aromaten uit de destillatie van de ruwe BTX;
- Proof-of-concept van valorisatie van benzeen naar groene adipinezuur;
- Productie van BioPET 100 op lab- en pilot-schaal;
- Uitbreiden van de technologie naar biobased polyesterspecialiteiten en polyamides;
- Reactorontwerp en plan om op te schalen naar semi-industriële schaal met een input capaciteit van 1.000 kilogram droge biomassa per uur.

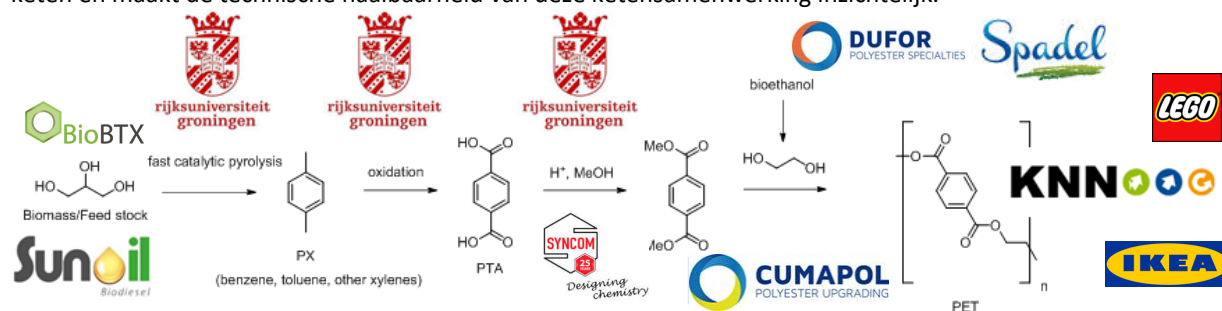
De focus van het onderzoek binnen dit TKI BBE 2014 project heeft voornamelijk gelegen op werkpakketten 1 en 2 en zijn veel lab experimenten uitgevoerd, zodat een brede en stevige basis gelegd is voor de chemisch katalytische conversietechnologie en begrip is gekregen van de factoren welke van importantie zijn voor de reactor- en procestechnologie. Bovendien is veel tijd besteed aan het ontwerp en de engineering van de reactoren en procesinstallatie. Door de onderzoeken gedaan in WP1 en WP2, en de daaruit vloeiende positieve resultaten op benchscale, is minder nadruk gelegd op de actuele bouw van de pilot plant. Wel zijn er keuzes gemaakt in de fasering van de pilot plant en is er kennis verkregen in het ontwerpen van de reactoren, alsook de reactor condities die later nodig zijn voor de opschaling en de pilot plant fase. Binnen werkpakket 3 is het proof-of-principle gerealiseerd van productie van BioPET 100 op labschaal. Het resultaat uit de samenwerking in dit project TKI BBE 2014 project is dat het consortium als eerste in de wereld erin is geslaagd een 100% Biobased PET uit non-food biomassa te verkrijgen. Deze 'showcase' is bij verschillende stakeholders en media onder de aandacht gebracht en als innovatie onderkend. Duidelijk is geworden dat de technologie van BioBTX vooral interessant is voor organisaties die beschikken over grote organische en/of biomassa (afval)stromen. De technologie heeft een duidelijke potentie voor dit soort organisaties en in vervolgprojecten zal duidelijk moeten worden gemaakt welke voordelen de technologie zal opleveren doordat de schaalgrootte passend gemaakt kan worden bij hun normale business. Verder is duidelijk geworden dat uit verschillende soorten biomassa reststromen uit de agro-industrie, bestaande en nieuwe biobased polyesterspecialiteit ontwikkeld kunnen worden via een alternatieve route naar het belangrijkste bestanddeel van polyester, te weten gezuiverd tereftaalzuur (PTA), mede door een unieke samenstelling van bio-gebaseerde xylenen.

2.2 INLEIDING

Aromaten spelen een cruciale rol in de chemische industrie. Het zijn bulkchemicaliën die als grondstoffen van groot belang zijn voor de petrochemie en worden hedentendage verkregen uit fossiele bronnen, met name olie. Duurzame producten op basis van hernieuwbare grondstoffen zoals biomassa en/of restafval zijn hard nodig omdat geschikte fossiele bronnen uitgeput raken en fossiele aromaten een grote bijdrage geven aan CO₂ emissies. Deze noodzaak voor bio-gebaseerde producten wordt versneld door de snel opkomende schaliegasindustrie, die niet voorziet in alternatieven voor bio-aromaten. Door de ontwikkeling van de unieke chemisch katalytische conversietechnologie van BioBTX is het mogelijk biobased benzeen, biobased toluen en biobased xylene te verkrijgen uit biomassaströmen en restströmen. De daarnaast daaropvolgende energie-efficiënte conversieroute waarbij gebruik wordt gemaakt van het unieke karakter van de groene BTX wordt via een directe oxidatiestap het BTX mengsel omgezet in benzeen (oxideert niet), benzoëzuur (tolueen oxideert tot benzoëzuur) en PTA (paraxyleen oxideert tot PTA). Door PTA vervolgens te kristalliseren uit het mengsel en deze te zuiveren en om te zetten naar DMT kan een biobased alternatief voor PTA/DMT worden verkregen en een volledig biobased PET gerealiseerd worden ter vervanging van petrochemisch PET. Consortiumpartners streven in dit project deze compleet nieuwe route te ontwikkelen voor de productie van 100% biobased polyester (PET) en alle stappen die noodzakelijk zijn om te komen tot een biobased alternatief voor petrochemisch tereftaalzuur. De inventieve productiemethode van BioBTX voor productie van benzeen en PTA en verdere verwaarding naar derivaten, waarbij gebruik gemaakt wordt van biomassa als hernieuwbare bron, zal aan Nederland waarde toevoegen in zowel economisch als ecologisch opzicht. Met dit project waarin een biobased alternatief voor benzeen en PTA verkregen wordt, kan de transitie van de chemische industrie naar verschillende biobased polymeren mogelijk worden gemaakt met de daarbij behorende verlaging in CO₂-emissies. Bovendien leidt het gehele BioBTX-proces tot een significante verlaging aan energie die nodig is voor de PTA synthese.

2.3 DOELSTELLING

De doelstelling van het project was het onderzoeken en ontwikkelen op een grotere schaal van commercieel aantrekkelijke technologieën gericht op de productie van biobased aromaten en daarvan afgeleide derivaten, daarop één of meerdere IP-posities innemen en volledig biobased polyesterspecialiteiten op een pilot-schaal te produceren waarmee onomstotelijk de technologische ontwikkeling in de keten van afval biomassa tot groene polyesters zichtbaar en tastbaar wordt gemaakt voor de industrie en haar eindgebruikers. In onderstaande afbeelding is het duurzame concept van BioBTX, Syncom, Rijksuniversiteit Groningen, DuFor Resins en Cumapol Emmen in de keten van de polyester industrie geïllustreerd en toont de bijdrage van de organisaties binnen deze keten en maakt de technische haalbaarheid van deze ketensamenwerking inzichtelijk.



Figuur 1. Samenwerking binnen de keten met als doel ontwikkeling van productie van bio-aromaten voor de verduurzaming van de chemische en kunststof producerende industrie

Binnen dit project hebben consortiumpartners zich expliciet gericht op de ontwikkeling van de chemisch katalytische conversietechnologie voor de productie van BioBTX en de winning van biobenzeen en bioparaxyleen waarbij projectpartners hebben gewerkt aan een hoge opbrengst en selectiviteit voor bioparaxyleen. De markt van biobased polyesters wordt door projectpartners nog steeds gezien als de belangrijkste markt voor de lancering van de technologie. Het resultaat van het TKI BBE project is geweest een validatie op een relevante schaal dat een goede combinatie van verschillende laagwaardige biomassa-soorten, katalysatorsysteem en de juiste temperaturen in verschillende stadia van het BioBTX proces tot een omvangrijke bio-aromaten productie en toepassing in PET leidt. Op basis van de projectresultaten is besloten dat de technologie verder opgeschaald kan worden naar semi-industriële of industriële schaal.

2.4 WERKWIJZE

Elk werkpakket vertegenwoordigde een afzonderlijke fase in de ontwikkeling van BioPET 100. Het project is in de volgende drie werkpakketen uitgevoerd:

- WP1: Ontwikkeling technologie voor chemisch katalytische pyrolyse op pilotschaal voor productie bio-aromaten;
- WP2: Ontwikkeling technologie voor productie van biobased alternatief voor tereftaalzuur;
- WP3: Ontwikkeling technologie voor pilotschaal productie van BioPET100 en synthese tot andere polyesters en polyamides.

WP1: Ontwikkeling technologie voor chemisch katalytische pyrolyse op pilotschaal voor productie bio-aromaten

Het doel van dit werkpakket was het ontwikkelen van het chemisch katalytisch proces voor de maximale vorming van xylenen (BTX) uit biomassa en deze in werkpakket 2 om te zetten naar Bio-PTA van een goede kwaliteit voor de uitvoering van de experimenten in WP 2 en WP 3.

Binnen dit werkpakket beoogden de deelnemers KNN Advies / BioBTX / Syncom de synthese van BTX/xyleen uit verschillende soorten biomassa en reststromen uit de landbouw en procesindustrie (bijv. papier) te realiseren en te optimaliseren. Voor verschillende biomassa (afval)stromen is data gegenereerd die relevant is voor de pilot-productie van bio-aromaten dat gebruikt kan worden voor de toekomstige productie van groene polyesters en groene polyamides. Verder is binnen dit werkpakket onderzoek gedaan naar de methoden voor valorisatie van alle nevenstromen die ontstaan tijdens de pyrolyse (char, organische zuren, phenolen, olefines, H₂, syngas).

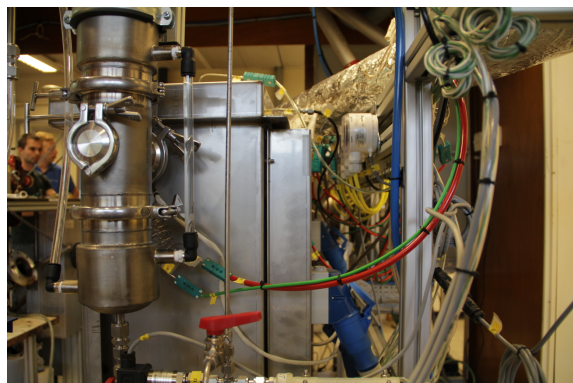
WP2: Ontwikkeling technologie voor productie van biobased alternatief voor tereftaalzuur

De operationele doelstelling van werkpakket 2 was het optimaliseren en opschalen van de synthese van BioPTA en biobenzeen uit ruwe bioaromaten. Er is onder andere onderzoek gedaan naar de ontwikkeling van een nieuwe technologie voor directe oxidatie van het na destillatie verkregen mengsel.

Binnen dit werkpakket beoogden de deelnemers BioBTX / KNN Advies / Syncom / DuFor Resins / Cumapol Emmen de technologie voor directe oxidatie naar PTA/DMT te ontwikkelen op een pilot-schaal. De opzet en omvang van de installatie moest voor verschillende mengsels data genereren die relevant zijn voor de pilot-productie van PTA/DMT dat gebruikt kan worden voor productie van BioPET 100. Pilot-schaal is de schaal welke voldoende informatie geeft voor belangrijke opschalingsfactoren naar semi-commerciële schaal en waarbij voldoende materiaal geproduceerd wordt om applicatie onderzoek te doen

WP3: Ontwikkeling technologie voor pilotschaal productie van BioPET100 en synthese tot andere polyesters en polyamides

Het doel van deze fase was het produceren van een aantal batches van BioPET 100. De testresultaten zijn gebruikt voor het beoordelen van de mogelijkheden van toekomstige productie op industriële schaal. Verder zijn de resultaten vergeleken op verschillende productieschalen (labschaal, benchschaal, engineeringschaal en/of pilotschaal). Hiermee is beoordeeld welke verschillen zitten tussen de resultaten, welke mogelijk kleine of grote gevolgen kunnen hebben voor het industrieel productieproces. Verder is beoordeeld of het mogelijk is een industrieel productiesysteem te ontwikkelen voor de voorbehandeling, productie en de nabehandeling van biobased polyesters tot grondstof voor verdere industriële verwerking. Tot slot is er een carbon dating onderzoek uitgevoerd waarmee onomstotelijk is aangetoond dat het om hernieuwbare grondstoffen gaat waaruit de BioPET 100 gemaakt is.



Figuur 2. Engineeringschaal reactor



Figuur 3. Laboratorium opstelling voor omzettingen vloeistoffen

De tabel hieronder geeft een overzicht/samenvatting van de gehele projectstructuur en werkpakketbeschrijvingen die door consortiumpartners doorlopen is.

Tabel 1. Samenvatting werkpakketten

WP of Fase	Korte Beschrijving	Categorie: FO/IO/Ontw.	Uitvoerders (met namen)	Resultaat	Geplande begin-en einddatum
WP 1 fase 1	Projectvoorbereiding en installeren nieuwe pilot-installatie	IO	BioBTX, KNN Advies, Syncom	Installatie voor proeven	Q4-2015 Q2/Q3-2015
WP 1 fase 2	Valorisatie benzeen voor polyesters / polyamides (nylons)	IO	Syncom	Proof of concept Groene adipinezuur	Q2/Q3-2015
WP 1 fase 3	Ontwikkelen paraxyleen productie pilotschaal installatie	IO	BioBTX, KNN Advies, Syncom	Productie hoeveelheden pX (voor WP 2)	Q3/Q4-2015
WP 1 fase 4	Char valorisatie naar energie	IO	BioBTX en Rijksuniversiteit Groningen	Implementatie in het katalytisch proces	Q4-2015 t/m Q1-2017
WP 1 fase 5	Gas valorisatie	IO	BioBTX en Rijksuniversiteit Groningen	Routes in kaart o.b.v. compositie vrijkomende gassen	Q4-2015 t/m Q1-2017
WP 1 fase 6	Procesontwikkelingen en nieuwe experimenten	IO	BioBTX, KNN Advies, Syncom, Rijksuniversiteit Groningen	> 7,5% BTX, 2 tot 4% pX (gebaseerd op gewicht). Levensduur katalysator > 50 cycli.	Q1-2016 t/m Q1-2018

WP 1 fase 7	Analyse en evaluatie	IO	Allen	Rapport / plan voor verdere opschaling	Q2-2018
WP 2 fase 1	Lab-optimalisatie van directe oxidatie BTX	IO	BioBTX / Syncom	Goede omzetting op 100 tot 500 gram- schaal en zuiverheid > 99,5%	Q4-2014 & Q1-2015
WP 2 fase 2	Opzetten installatie voor productie biobased alternatief voor tereftaalzuur	IO	BioBTX / Syncom	Installatie voor proeven / goed werkend systeem	Q1/Q2-2015
WP 2 fase 3	Conversie Bio-BTX naar Bio-PTA/DMT	IO	BioBTX / Syncom / DuFor Resins	Zuiverheid > 99,5%	Q1-2016 t/m Q2-2018
WP 2 fase 4	Valorisatie hogere aromaten naar energie en overige toepassingen	IO	Rijksuniversiteit Groningen	Literatuuronderzoek en routes in kaart o.b.v. compositie	Q1-2016 t/m Q2-2018
WP 2 fase 5	Analyse en evaluatie	IO	Allen	Rapport / plan voor verdere opschaling	Q2-2018
WP 3 fase 1	Receptuuronderzoek	IO	DuFor Resins	Recepturen	Q1-2015 t/m Q2-2016
WP 3 fase 2	Nacondensatie	IO	DuFor Resins	Prototypes BioPET 100 materiaal	Q1-2015 t/m Q2-2016
WP 3 fase 3	Testen mechanische, thermische en optische eigenschappen	IO	DuFor Resins & Stenden Hogeschool	Rapport en testresultaten	Q3/Q4-2015 & Q1/Q2- 2016
WP 3 fase 4	Pilot proeven	Ontw.	Cumapol Emmen	Pilot productie BioPET 100 pre-form, fles, schuim, folie, film	Q3-2016 t/m Q2-2018
WP 3 fase 5	Analyse en evaluatie	Ontw.	Allen	Herontwerp en plan voor opschaling	Q2-2018

2.5 A) RESULTATEN VAN HET PROJECT ZELF

Om het overzichtelijk te houden zijn ook de resultaten van dit project samengevat per werkpakket, zie verderop. De focus van R&D is gericht geweest op maximaliseren van kennis over het proces, de procescondities en de te bouwen grote installatie door uitgebreid onderzoek op lab en engineering schaal, dus vooral werkpakket 1 en werkpakket 2. Hierdoor is minder noodzaak en nadruk binnen dit project op pilot schaal gekomen. Het onderzoek van dit project is voornamelijk gericht geweest op lab- en engineerschaal reactoren, welke zeer geschikt zijn voor bepalen van opschalingseffecten en tevens genoeg materiaal te produceren voor applicatie testen. Daarbij zijn er duidelijke keuzes gemaakt in de fasering van de pilot plant. Zo is gekozen om eerst een unit voor vloeistof, en daarna een unit te bouwen voor chemische katalytische conversie van vaste stof. En is er veel kennis verkregen in het ontwerpen van de reactoren, en inzicht gekregen in de reactor condities die later nodig zijn voor de opschaling en pilot plant fase. Binnen het TKI-BBE 2014 project is een benchscale pilot installatie gebouwd waarmee glycerine is omgezet naar DMT/PTA. Voor BioBTX was dit een zeer belangrijke mijlpaal waarin ze ontzettend veel hebben geleerd aan de hand waarvan de opschaling naar grote installaties gerealiseerd gaat worden.

Samengevat zijn dit de volgende werkzaamheden die hierna verder zijn uitgewerkt:

- Proces studies;
- Katalysator onderzoek;
- Opschalen unit van milligram tot 200 gram schaal units (engineering scale);
- Produceren van genoeg materiaal voor zuivering van BTX, met name PX en downstream processing tot PTA en BioPET 100 en het realiseren van de showcase;
- Modelleren van gegevens ten behoeve van het ontwerp van de pilot plant unit;
- Procesontwikkeling (kennis over essentiële onderdelen van proces zoals pyrolyse, katalytische conversie, product isolatie en zuivering).

WERKPAKKET 1: ONTWIKKELING TECHNOLOGIE VOOR CHEMISCH KATALYTISCHE PYROLYSE OP PILOTSCHAAL VOOR PRODUCTIE BIO-AROMATEN.

In werkpakket 1 is veel inzicht verkregen in de belangrijkste factoren die bijdragen aan een technologie voor de omzetting van biomassa naar aromaten, met name BTX, namelijk reactor ontwerp, procescondities, katalysatoren, katalysator gedrag en deactivering. Bovendien bleek uit werkpakket 1 dat meeste onderzoek en opschaling reeds gedaan kan worden op 'engineering schaal', i.e. tot 200 gram, waardoor in deze fase van het bedrijf minder nadruk is komen te liggen op de pilot plant. De producten die gemaakt zijn kunnen goed omgezet worden tot gewenst eindproduct, met name PTA en PET, welke toegepast zijn in demo schaal (WP2). Het succesvolle onderzoek heeft ook geleid tot 2 publicaties in internationale papers (1,2). In werkpakket 1 zijn duidelijke keuzes gemaakt m.b.t. reactor ontwerp en toevoegen van de voeding. Daarnaast is er veel gewerkt op engineering scale, waar de focus in eerste instantie op pX (paraxyleen) maximalisatie, maar ook veel kennis is verkregen op selectiviteit naar andere BTX product stromen. Verder is van zowel char, coke en gas nauwkeurig de samenstelling en energie inhoud bepaald door te testen op bench en engineering schaal. Hierbij is gebruik gemaakt van element analyse op de producten, waarmee van alle reacties en productstromen een volledige massabalans en compositie verkregen werd. Kennis over productstromen heeft inzicht gegeven in compositie en energie-inhoud van product stromen, en dientengevolge potentiële waarde bij toepassing in downstream operatie, óf als product óf als energiedrager. Bovendien zijn er katalysatoren families ontwikkeld en op lab gesynthetiseerd, welke tot een verder verbetering van selectiviteit en conversie heeft geleid. Daarnaast is er veel kennis verkregen over deactiveringsgedrag van katalysatoren als functie van samenstelling en procescondities.

Hieronder volgt per subfase van werkpakket 1 een volledig overzicht van de behaalde resultaten.

Werkpakket 1 fase 1

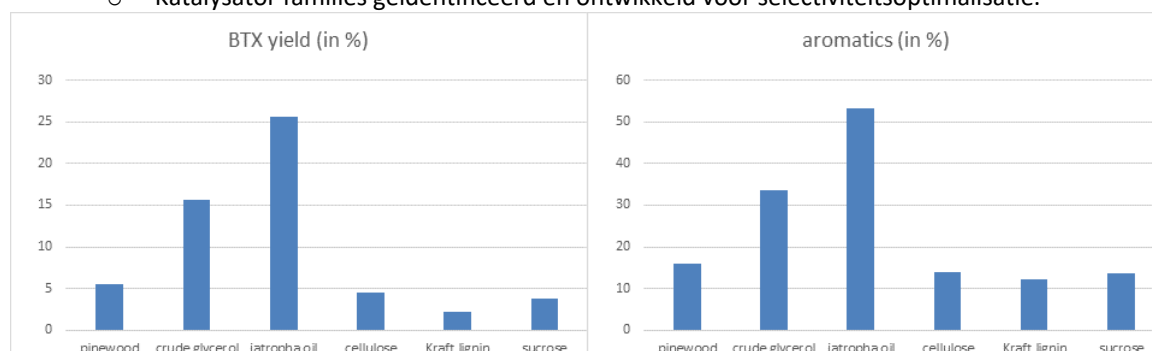
- Er zijn duidelijke keuzes gemaakt m.b.t. reactor ontwerp en toevoegen voeding aan de reactor:
 - Er zal niet gekozen worden voor een free fall reactor, maar voor het toevoegen van voeding via nozzle (vloeistoffen) en schroefmechanisme (solids);
 - Een fluid bed reactor zal gebruikt worden voor de katalytische omzetting;
 - Er wordt gestart met glycerol (in combinatie met vetzuren) om de uitgangspunten van het reactor ontwerp te verifiëren en te optimaliseren;
 - Ingenieursbureaus worden betrokken ter verificatie en detaillering ontwerp (KH, Tebodin).

Werkpakket 1 fase 2

- Benchschaal units (engineering schaal tot ~200g) zijn in gebruik genomen om inzicht te krijgen in opschalingsfactoren en om grotere hoeveelheden materiaal te produceren, m.n. Benzeen en para-Xyleen (pX).

Werkpakket 1 fase 3

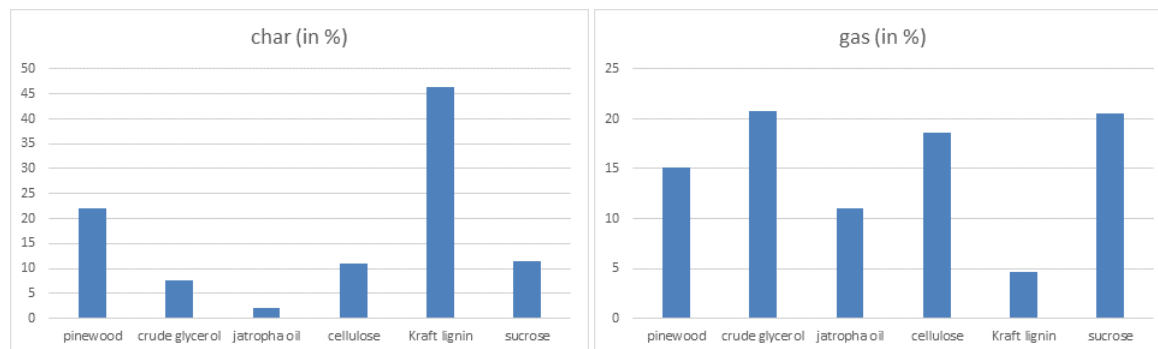
- Meeste experimenten zijn gedaan op engineering scale:
 - De focus lag hierbij in eerste instantie op pX maximalisatie, maar er is ook veel kennis verkregen van de selectiviteit naar andere BTX product stromen;
 - Receptuur naar PTA (vanuit pX) is uitgezocht en ontwikkeld op 100-en gram schaal (zie ook werkpakket 2);
 - Protocol voor syntheseroute ontwikkeld en toegepast (binnen show case);
 - Katalysator families geïdentificeerd en ontwikkeld voor selectiviteitsoptimalisatie.



Figuren 4 en 5. BTX en aromaten opbrengst in % van verschillende biomassa (afval)stromen

Werkpakket 1 fase 4- 5

- Vanaf mei 2017 zijn er uitgebreide onderzoeken gedaan naar char en gas valorisatie naar energie:
 - Samenstelling van char en gas is nauwkeurig bepaald door testen op bench- en engineering schaal, waarbij met behulp van element analyse en het analyseren van alle productstromen, volledige massabalans en compositie verkregen zijn;
 - Kennis over productstromen heeft inzicht gegeven in compositie en energie-inhoud van product stromen, en dientengevolge potentiële waarde bij toepassing in downstream operatie, óf als product óf als energiedrager.



Figuren 6 en 7. Char en gas opbrengst in % van verschillende biomassa (afval)stromen

Werkpakket 1 fase 6

- Binnen deze fase zijn de volgende resultaten behaald:
 - Katalysatoren families zijn ontwikkeld en op lab gesynthetiseerd;
 - Evaluatie van katalysatorfamilies op activiteit, selectiviteit en deactiveringsgedrag, zowel reversibel als irreversibel;
 - Veel kennis is verkregen over deactiveringsgedrag van katalysatoren als de functie van samenstelling, binder;
 - Publicatie van belangrijkste onderzoeksresultaten: Songbo et al, Appl.Catalysis B: environmental 235 (2018) 45-55;
 - Publicatie van black liquor werk: André Heeres et al, ACS Sustainable Chem. Eng., 2018, 6 (3), pp 3472–3480.

Werkpakket 1 fase 7

- Analyse en evaluatie van werkpakket 1 heeft tot de volgende resultaten geleid:
 - In werkpakket 1 is veel inzicht verkregen in de belangrijkste factoren die bijdragen aan een technologie voor de omzetting van biomassa naar aromaten, met name BTX, namelijk reactor ontwerp, procescondities, katalysatoren, katalysator gedrag en deactivering;
 - Bovendien bleek uit werkpakket 1 dat meeste onderzoek en opschaling reeds gedaan kan worden op 'engineering schaal', i.e. tot 200 g, waardoor in deze fase van bedrijf minder nadruk is komen liggen op pilot plant;
 - De producten die gemaakt zijn kunnen goed omgezet worden tot gewenst tussenproduct, m.n. PTA en PET, welke toegepast zijn in demo schaal (WP2);
 - Succesvol onderzoek heeft ook geleid tot 2 publicaties in internationale papers.

WP 2: ONTWIKKELING TECHNOLOGIE VOOR PRODUCTIE VAN BIOBASED ALTERNATIEF VOOR TEREFTHAALZUUR

Het belangrijkste resultaat uit dit project is dat het maken van 100% Biobased PET uit non-food biomassa als eerste ter wereld is gelukt. Ook is er gedemonstreerd dat op een 100 gram schaal verkregen producten geschikt zijn voor downstream processing. Daarnaast zijn er synthese protocollen opgesteld en is de patenteerbaarheid onderzocht en voor recycling route patentaanvraag ingediend.

Werkpakket 2 fase 1-3

- De volgende resultaten zijn behaald in fasen 1 t/m 3 van werkpakket 2:
 - Receptuur voor oxidatie van xylenen uitgezocht en ontwikkeld. Met name naar PTA (vanuit pX) ontwikkeld op 100-en gram schaal;
 - Protocol voor syntheseroute ontwikkeld en toegepast;
 - Patenteerbaarheid nieuwe oxidatie methode onderzocht;
 - Op basis van bio-PTA eerste volledige 100% bio-PET showcase uit no-food biomassa ontwikkeld
 - Internationaal en nationaal erkend met prijzen. BioBTX B.V. is bijvoorbeeld uitgeroepen tot winnaar in de categorie biobased chemical innovation of the year 2016 in het kader van het Biobased Chemicals World congres.



Figuur 8. Prijsuitreiking biobased chemical innovation of the year 2016

Werkpakket 2 fase 4

- Uitgebreid onderzoek is gedaan naar de valorisatie van hogere aromaten naar energie en overige toepassingen:
 - Consortiumpartners hebben aangetoond dat valorisatie van hogere aromaten mogelijk is, óf door directe recycling óf via hydrogenering en recycling;
 - Overall hogere opbrengsten van BTX door toepassen recycling; Patent aanvraag is hiervoor ingediend;
 - Toepassing van hogere aromaten voor energie toepassing is ook mogelijk gebleken, bijvoorbeeld als toegevoegde stroom aan (bio)brandstoffen.

Werkpakket 2 fase 5

- Analyse en evaluatie van werkpakket 2 heeft tot de volgende resultaten geleid:
 - Duidelijk gedemonstreerd dat op 100-en gram schaal verkregen producten geschikt zijn voor downstream processing
 - Voor scheiding, purificatie en oxidatie zijn succesvol processtappen ontwikkeld;
 - De eerste 100% Biobased PET uit non-food biomass in de wereld is gezamenlijk ontwikkeld;
 - Er zijn synthese protocollen opgesteld;
 - Valorisatie van reststromen is geïnventariseerd en potentie is aangetoond;
 - Patenteerbaarheid onderzocht en voor recycling route patentaanvraag ingediend.

WP 3: ONTWIKKELING TECHNOLOGIE VOOR PILOTSCHAAL PRODUCTIE VAN BIOPET 100 EN SYNTHESE TOT ANDERE POLYESTERS EN POLYAMIDES

In werkpakket 3 is veel aandacht uitgegaan naar de synthese van DMT/PTA naar PET en is onderzoek gedaan naar de zuiverheid van de materialen. De omzetting naar DMT is succesvol uitgevoerd op 500 gram schaal. Ook Bio ITA en DMI zijn gesynthetiseerd en geïsoleerd. Het verkregen materiaal is gebruikt voor de ontwikkeling van de eerste BioPET 100 materiaal. Vervolgens is op basis hiervan een prototype van een polyester cosmeticaverpakking ontwikkeld die gepresenteerd is tijdens het Biobased Business Event in Emmen. Deze showcase heeft het consortium veel gebracht aan technisch inzicht, maar ook aan marketing waarde. Het realiseren is een enorm tijdsintensief traject geweest, waarbij gecompliceerde taken uitgevoerd moesten worden, welke echter zeker noodzakelijk waren in het gehele traject en dus uiteindelijk zeer succesvol zijn gebleken. Voor de showcase is de glycerine van Sunoil Biodiesel omgezet naar een mengsel van bio-aromaten. Na de omzetting is paraxyleen op kwaliteit gebracht en geconverteerd naar polyester bouwstenen (PTA, DMT) door Syncom. Dit tussenproduct is vervolgens gepolymeriseerd door Cumapol bij API Institute (Emmen). Hier heeft ook de Stenden Hogeschool aan bijgedragen. Tot slot heeft DuFor uit Zevenaar bij Aarts Plastic (Waalwijk) het spuitgieten uitgevoerd met de eerste 175 gram korrels die geproduceerd zijn. Daarmee was de allereerste BioPET100 verpakking voor cosmetica een feit, zie figuur 9. Het product is met C14 gedateerd en aangetoond 100% biobased oorsprong te zijn. Hiermee is het bewijs dat een polyester product gerealiseerd kan worden van gelijke kwaliteit (fossiele grondstoffen versus biobased grondstoffen).

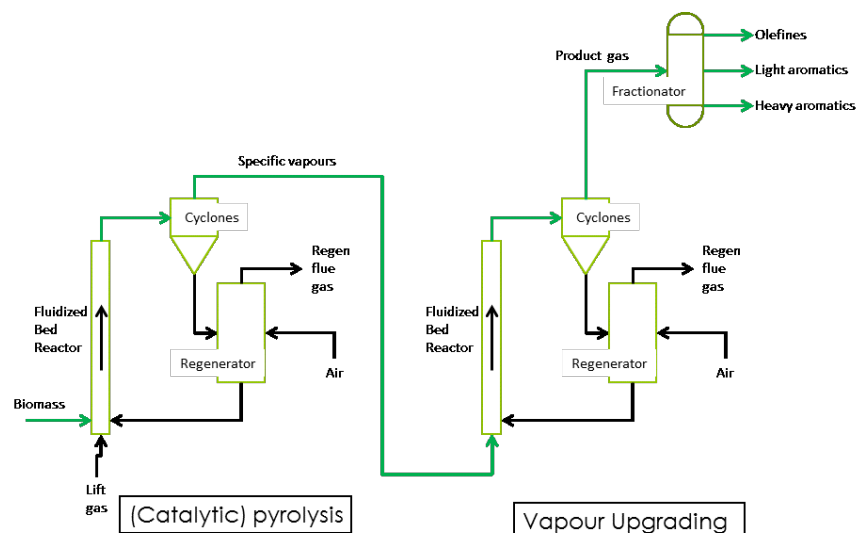


Figuur 9. Showcase: cosmetica container gemaakt van BioPET 100

DuFor Resins en Cumapol Emmen hebben door de uitvoering van dit project waardevolle kennis gekregen van de mogelijkheden van het kunnen ontwikkelen van nieuwe groene polyesters en zullen de resultaten gebruiken voor het ontwerpen en construeren van nieuwe procesapparatuur voor zowel chemische upcycling als de ontwikkeling van nieuwe biobased polyesterspecialiteiten.

2.5 B) RESULTATEN DIE KUNNEN LEIDEN TOT EEN SPIN-OFF EN VERVOLGACTIVITEITEN

Binnen het TKI BBE 2014 project hebben consortiumpartners gewerkt aan de ontwikkeling van een unieke biorefinery technologie, genaamd Integrated Cascading Catalytic Pyrolysis (ICCP). Deze technologie voor chemischische katalytische conversie is een 2-staps proces waarbij zowel tijdens de pyrolyse als bij de gasopwerking gebruik gemaakt kan worden van katalysatoren. Door het werken met twee reactiestappen heeft BioBTX een oplossing gevonden voor het vergiften van de dure zeolietkatalysator, benodigd voor conversie van pyrolyse gassen naar gewenste aroma producten. In de ICCP technologie wordt deze alleen nog maar ingezet worden in de gasopwerkingsfase, waardoor hogere opbrengsten en langere levensduur van de katalysator bereikt worden. Een goedkope katalysator kan dan gebruikt worden tijdens de pyrolyse van biomassa en geeft, afhankelijk van de katalysator, hogere rendementen dan wanneer geen katalysator gebruikt wordt in het proces. De opgedane onderzoeksresultaten binnen het TKI BBE 2014 project hebben zeer veel inzicht gegeven in factoren van belang voor het ICCP proces en deproduct opbrengst, en zullen gebruikt worden in de volgende fasen gericht op de opschaling naar en testen van pilot-plant installaties en semi-commerciële installaties op basis van het onderstaande ICCP proces stromingsschema.



Figuur 10. *Integrated Cascading Catalytic Pyrolysis*

Vervolgactiviteit 1

De resultaten van het TKI BBE 2014 project hebben allereerst geleid tot de engineering en bouw van een pilot-installatie voor de omzetting van glycerol tot bio-aromaten. Glycerol wordt hierbij gezien als een veelbelovend voorbeeld van een vloeibare biomassa-stroom. Het accent ligt hier op de tweede stap van de technologie; het produceren van de bio-aromaten vanuit de in de dampfase gebrachte glycerol. Er is voor gekozen om te starten met deze pilot-installatie omdat op deze manier het snelst kan worden gekomen tot daadwerkelijke productie van bio-aromaten.

Vervolgactiviteit 2

In navolging op voorgaande activiteit zal een pilot-installatie worden geengineerd en gebouwd voor het katalytisch kraken van vaste biomassa-stromen. Deze pilot-installatie wordt voorgeschakeld aan de hiervoor genoemde pilot-installatie opdat het feedstock bereik van BioBTX substantieel wordt vergroot. De effectieve samenvoeging van de installaties is essentieel voor de commerciële uitrol van het BioBTX concept en ICCP technologie.

Voorziene vervolg ontwikkelingsstappen van BioBTX zijn tot slot de opschaling van de technologie naar grotere volumes en industriële productie alsook het verbreden van de technologie naar een omvangrijk biobased productpakket voor de chemische industrie. Dit productpakket zal gebruikt worden voor het licenseren en ontwerpen van commerciële fabrieken voor de conversie van biomassa naar bio-gebaseerde aromaten.

Het onderzoek naar toepasbaarheid van variëteit aan biobased grondstoffen, het verhogen van BTX productie en het optimaliseren en isoleren van bio-paraxyleen alsook de noodzakelijke oplossingen voor katalysator regeneratie waardoor grotere volumes bio-BTX geproduceerd kunnen worden zal waarschijnlijk leiden tot nieuwe octrooien. Deze extra nieuwe patenten zullen helpen BioBTX om verder te bouwen aan een solide en uitgebreide patentbasis.

2.6 DISCUSSIE

In de chemische industrie wordt momenteel steeds meer biomassa ingezet als grondstof ter vervanging van de schaarser wordende aardolie. Bovendien wordt ingezien dat inzet van biomassa voor productie van chemicalien een hogere waarde creëert dan in energie productie, waar schonere, ecologisch en economisch aantrekkelijkere opties voor bestaan (wind-, zonne-geo en hydro-energie). Chemisch gezien kunnen vrijwel alle bouwstenen voor plastics uit hernieuwbare grondstoffen worden gemaakt, maar niet elke route is commercieel haalbaar. Processen zijn vaak (nog) niet efficiënt genoeg, zijn complex, producten hebben een te lage zuiverheid en/of de grondstoffen zijn te duur. Van belang voor de sector is het ontwikkelen van nieuwe routes die commercieel haalbaar zijn. In dit project werd R&D verricht om aan te tonen dat men tot commerciële productie kan komen van zowel bioBTX als een BioPET 100 waarbij de grondstof 100% van natuurlijke oorsprong is.

Het resultaat van het project is een bevestiging dat consortiumpartners kunnen komen tot een omvangrijke industriële BTX en bio-paraxyleen productie die tot toepassing in PET kan leiden. Inmiddels is invulling gegeven aan de opschaling naar pilot schaal en wordt op basis hiervan keuzes gemaakt voor de opschaling naar industriële schaal waarbij gebruik wordt gemaakt van de unieke configuratie voor chemisch katalytische pyrolyse van biomassa naar bio-aromaten door gebruik van het unieke ICCP-proces.

2.7 CONCLUSIE EN AANBEVELINGEN

Conclusies

- ICCP technologie is geschikt om bio-based grondstoffen om te zetten in bio-based aromaten van lab tot commerciële schaal
- Procesontwerp, grondstof en katalysatorfamilie zijn de belangrijkste factoren die leiden tot hoge opbrengst van de gewenste producten, te weten aromaten, Benzeen, Toluëen en Xylenen:
 - Vloeibare biomassa geeft hoogste opbrengst van BTX;
 - Vaste biomassa leidt tot grotere verscheidenheid aan productcomposities met over het algemeen lagere BTX opbrengsten;
 - BTX Opbrengsten hoger dan doelstelling (10%) zijn behaald.
- Een goed inzicht is verkregen in procesontwerp voor ICCP, geschikt voor omzetting van biomassa naar aromaten, welke schaalbaar is naar pilot plant en commerciële installaties, en economisch haalbaar in vergelijking met uit fossiel grondstoffen geproduceerde aromaten:
 - Ontwerp voor ICCP pilot plant is gerealiseerd, PFD (proces flow diagram) voor commerciële unit gemaakt.
- Biobased BTX hebben een aanzienlijke kleinere ecologische footprint dan fossiel geproduceerde producten, vooral door significante CO₂ verlaging en gebruik van hernieuwbare bronnen;
- Door scheiding van pyrolyse en katalytische omzettingstappen (ICCP technologie) wordt deactivering van katalystor verminderd en wordt een hoge mate van flexibiliteit in grondstofkeuze bereikt;
- Aanpassen van proces condities en behandelen van ZSM-5 gebaseerde katalysatoren met metalen, leiden tot langere levensduur en regeneratiebaarheid van de katalystoren:
 - Katalysatoren kunnen op lab schaal tientallen cycli gebruikt worden na regeneratie.
- Alle producten van het ICCP proces kunnen gevaloriseerd worden:
 - BTX Aromaten in o.a. polymeren, oplosmiddelen, brandstoffen;
 - Bio-olie, hogere aromaten als intermediair of als brandstof;
 - Gassen, cokes, char voor energieopwekking, in ICCP proces en bij overschot voor externe, warmte integratie op site.
- Bio-based producten uit ICCP proces kunnen gezuiverd en geconverteerd worden op goede schaal voor toepassing in polymeren;
- Door unieke samenstelling van xyleenstroom uit ICCP proces is het mogelijk door directe oxidatie van deze stroom bio-PET te maken met juiste eigenschappen voor toepassing in bijvoorbeeld cosmetica verpakking;
- Op basis van bio-based para-Xyleen is het eerste 100% bio-PET op basis van natuurlijke grondstoffen gemaakt in de vorm van een cosmetica container;
- Samenwerking tussen Noord-Nederlandse partijen binnen dit project verliep uitstekend en heeft geleid tot bovengenoemde resultaten;
- Innovativiteit erkend op internationale en nationale platforms, o.a. met innovatieprijs

Aanbevelingen:

- Verdere procesontwikkeling van ICCP technologie op pilot plant schaal voor definitief ontwerp van commerciële units;
- Uitbreiding van pilot plant voor toepassing van vaste stoffen. Focus op voeding, pyrolyse en integratie met katalytische unit;
- Regelgeving aanpassen waardoor toepassing van biomassa voor chemicalien aantrekkelijker wordt dan in energie opwekking waar andere, aantrekkelijkere mogelijkheden zijn;
- Integratie van partners in hele waardeketen van grondstof tot eindproduct noodzakelijk om overall meest geschikte oplossingen te vinden vanuit product, applicatie, efficiency, kosten en circulariteit.

3. UIVOERING VAN HET PROJECT

3.1 DE PROBLEMEN (TECHNISCH EN ORGANISATORISCH) DIE ZICH TIJDENS HET PROJECT HEBBEN VOORGEDAAN EN DE WIJZE WAAROP DEZE PROBLEMEN ZIJN OPGELOST

Door de uitvoering van het TKI BBE is er veel nieuwe kennis verworven over de technologische implicaties voor het opschalen van het chemisch katalytisch proces naar een omvangrijke schaal. Op basis van de opgedane kennis en de verkregen inzichten hebben de projectpartners gaandeweg moeten concluderen dat onderscheid gemaakt moet worden tussen de technologie waarmee bio-aromaten worden geproduceerd uit vaste biomassastromen en de technologie waarmee bio-aromaten worden geproduceerd uit vloeibare biomassastromen. Het cruciale onderscheid zit hem daarbij in de eerste stap van de technologie; voor vaste biomassastromen is daarin sprake van het kraken van de biomassa, terwijl vloeibare stromen in een dampfase worden gebracht. De behaalde tussentijdse onderzoeksresultaten binnen het TKI BBE 2014 project hadden gevolgen voor de verdere uitvoering van het project op pilot schaal, omdat beide zaken niet in één installatie konden worden ondergebracht. Zowel de technische als financiële risico's waren daarvan veel te hoog waardoor dit niet verantwoord was. Bovendien is in vroeg stadium gebleken dat een groot aantal onderzoeksvragen op engineering (bench) schaal beantwoord konden worden, waarbij tevens genoeg materiaal voor applicatie onderzoek (met bio-polymeren) geproduceerd kon worden. De engineering schaal is cruciaal geweest voor de ontwikkeling van zowel het katalytische pyrolyse proces als de BioPET 100 route, juist omdat op deze schaal de gecompliceerde en noodzakelijk taken en omzettingen beter onderzocht kunnen worden. Bovendien was de schaal juist voldoende om de benodigde hoeveelheden bouwstenen voor de showcase te produceren, ondanks dat dit zeer arbeids- en tijdsintensieve taken bleken te zijn.

In verband hiermee zijn de ontwikkelingsplannen van de projectpartners binnen dit project in overleg met RVO aangepast en heeft BioBTX zich ingezet op het ontwikkelen en ontwerpen van een tweetal pilot-installaties om de bedrijfsdoelstellingen te realiseren. Als gevolg hiervan konden beide pilot-installaties niet binnen de scope van het TKI BBE 2014 project worden uitgevoerd en zijn deze beschreven als vervolgactiviteiten. Als gevolg van de herijking van de strategie en het businessmodel van BioBTX bleek de projectvoorbereiding aangaande pilot plant aanzienlijk complexer dan vooraf gedacht. Aangezien het in het samenspel van de opgebouwde keten cruciaal is de juiste keuzes voor de opschaling te maken, is door BioBTX en haar partners meer tijd besteed aan de werkzaamheden die nodig zijn om te komen tot de opschaling van de engineering-scale reactor naar een pilot-installatie.

De overige moeilijkheden die naar voren kwamen gedurende de uitvoering van het project konden veelal in een vroeg stadium worden aangepakt. Door problemen vroeg te herkennen en goede samenwerkingen tussen alle betrokken partners werden de risico's in de uitvoering zoveel mogelijk beperkt. Dit is grotendeels te danken aan de opgezette stuurgroep die frequent bijeen is gekomen. De stuurgroep droeg zorg voor een adequate en slagvaardige besluitvorming over zaken die direct of indirect het project aangingen of (konden) beïnvloeden. De organisatorische uitdagingen hadden enkel betrekking op de looptijd van het project; een verlenging van de looptijd bleek helaas niet mogelijk. Verder hebben zich er geen noemenswaardige problemen voorgedaan.

3.2 TOELICHTING OP WIJZIGINGEN TEN OPZICHTE VAN HET PROJECTPLAN

Tijdens de duur van het project is er een grote ommekeer gekomen door de verandering van de bedrijfsstrategie van BioBTX naar technologieleverancier. Het verleggen van de strategische koers had ook gevolgen voor de uitvoering van het project. Ten tijde van het opstellen van de projectaanvraag was de missie van BioBTX om de technologie in eigen beheer volledig te ontwikkelen en te patenteren en deze vervolgens te verwaarden. Inmiddels is dit fundamenteel gewijzigd en richt BioBTX zich op het ontwikkelen van de techniek en deze als technologieleverancier in de markt te zetten. BioBTX' huidige businessmodel is erop gericht zich te positioneren als technologieleverancier en engineering diensten en technologieën te leveren aan industriële bedrijven die bio-aromaten en bio-olie uit biomassa willen produceren. Dit betekent dat BioBTX in de toekomst inkomsten wil genereren als onderscheidende leverancier van de technologie, het verkopen van licenties op onderdelen van de kerntechnologie, technologie pakketten en engineering werkzaamheden. Ook door samenwerking met katalysator ontwikkelaars, zal er extra inkomsten door BioBTX worden gegenereerd. Ten aanzien van het project houdt deze koerswijziging in dat a) de onderzoeksdoelen onverminderd van kracht zijn gebleven, maar dat de doelen zijn verbijzonderd en verwezenlijkt moeten worden in nauwe samenwerking met ketenpartners in de

industrie. Voorbeelden hiervan zijn chemische bedrijven die aromaten produceren uit fossiele grondstoffen en bedrijven die als grondstof-eigenaar stroomafwaarts in de keten meer waarde uit hun grondstoffen of reststromen willen halen.

Verder was er in de voortgangsrapportage van het kalenderjaar 2017 gemeld dat in WP1, fase 4 het onderzoek naar char valorisatie was komen te vervallen, dit is echter alsnog opgepakt binnen de scope van het project en zowel char als gas valorisatie zijn uitgebreid onderzocht. Daarnaast bleek uit de WP1 en WP2 dat het meeste onderzoek en opschaling reeds gedaan kon worden op engineering schaal, waardoor in dit project minder nadruk is komen te liggen op de bouw van de pilot plant. Wel zijn er keuzes gemaakt in de fasering van de pilot plant. En kennis verkregen in het ontwerpen van de reactoren, reactor condities die later nodig zijn voor de opschaling en de pilot plant fase.

Tot slot bleek de hoeveelheid zuiver DMT materiaal beperkt beschikbaar, waardoor de omzetting naar BioPET 100 en de receptuurontwikkeling van polyester verkregen uit groene BTX gedurende enige tijd niet kon plaatsvinden. Het heeft veel langer geduurd om voldoende materiaal te genereren om een prototype cosmeticaverpakking te kunnen ontwikkelen. Mede hierom hebben projectpartners besloten een aanvraag in te dienen voor de verlenging van de projectperiode, maar deze verlenging bleek in een laat stadium helaas niet mogelijk. Hierdoor zijn de projectpartners er niet in geslaagd alle werkzaamheden in werkpakket 3 uit te voeren volgens het oorspronkelijke projectplan.

3.3 TOELICHTING OP DE VERSCHILLEN TUSSEN DE BEGROTING EN DE WERKELIJK GEMAAKTE KOSTEN.

De verschillen in de gerealiseerde kosten ten opzichte van de begroting zijn reeds halverwege 2017 aan RVO gerapporteerd. Ten opzichte van deze rapportage hebben zich geen noemenswaardige verschillen voorgedaan. Doordat de daadwerkelijke bouw van de pilot plant en de doorlooptijd van TKI BBE 2014 uit de pas gingen lopen, (max 4 jaar) zijn er in de periode na tussentijdse rapportage in 2017 minder kosten gemaakt dan geanticipeerd.

3.4 TOELICHTING WIJZE VAN KENNISVERSPREIDING EN PR PROJECT EN VERDERE PR-MOGELIJKHEDEN

Er zijn publicaties verschenen over het project en er is media-aandacht voor het samenwerkingsproject geweest, bijvoorbeeld Dagblad van het Noorden. Ook zijn direct betrokken overheden (gemeente Emmen, provincie Drenthe, provincie Groningen) geïnformeerd over plannen van BioBTX en Cumapol Emmen met betrekking tot duurzame bio-aromaten productie en polyester regio Noord-Nederland.

De producten die gemaakt zijn kunnen goed omgezet worden tot gewenst eindproduct, met name PTA en PET, welke toegepast zijn in demo schaal (WP2). Het succesvolle onderzoek heeft ook geleid tot 2 publicaties in internationale papers (1,2).

De 100% bioPET showcase heeft tot grote bekendheid van BioBTX geleid, niet alleen in Nederland, maar wereldwijd. Erkenning van de haalbaarheid van ICCP technologie, groene BTX en BioPET komt o.a. naar voren met innovatie prijs

BioBTX aanpak en technologie zijn gepresenteerd op nationale en internationale conferenties, alsook bij overheden en andere stakeholders, wat heeft geleid tot aanzienlijke belangstelling bij potentiële partners en stakeholders in de commercialisatie

Het project heeft veel materiaal opgeleverd voor meerdere publicaties in vooraanstaande (wetenschappelijke) tijdschriften. De eerste publicaties hebben reeds plaatsgevonden. De belangrijkste onderzoeksresultaten zijn gepubliceerd in Songbo et al, Appl.Catalysis B: environmental 235 (2018) 45-55. Daarnaast is een publicatie geweest van experimenten met black liquor: André Heeres et al, ACS Sustainable Chem. Eng., 2018, 6 (3), pp 3472–3480.