

Your partner in bioenergy

**KATALYTISCHE OPWERKING PYROLYSE OLIE
VOOR DE PRODUCTIE VAN
TRANSPORTBRANDSTOFFEN**

OPENBAAR EINDRAPPORT

Colofon

Titel Katalytische opwerking van pyrolyse olie voor de productie van transportbrandstoffen – openbaar eindrapport

Voor Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.

Datum Juli 2019

Auteurs R.H. Venderbosch

Contact BTG Biomass Technology Group BV
Postbus 835
7500 AV Enschede
T. +31 (0)53 486 1186
F. +31 (0)53 486 1180
W. www.btgworld.com
E. secretariaat@btgworld.com

© 2019 BTG Biomass Technology Group BV

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden gereproduceerd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, film of welke andere wijze dan ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van BTG Biomass Technology Group BV.

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, Nationale regelingen EZ-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.

Projecttitel: **KOP: Katalytische Opwerking Pyrolyse olie voor de productie van transportbrandstoffen**

Programmaliijn 4: Conversie van pyrolyse-olie naar biobrandstoffen en chemicaliën
(Chemisch katalytische conversietechnologie)

Projectnummer: **TEBE115005**

Penvoerder en medeaanvragers

Naam deelnemer	Type organisatie	Rol in project
BTG Biomass Technology Group B.V. (BTG)^a	Klein Bedrijf	Testen katalysatoren; procestesten
Johnson Matthey Plc (JM)	Groot bedrijf	Optimalisatie katalysatoren Testen / upgraden gedeoxygeneerde oliën
Rijksuniversiteit Groningen (RUG)	Onderzoeksorganisatie (niet economische activiteiten)	Analyse (technisch / economisch, product). Ondersteunend onderzoek

^a Penvoerder

Projectperiode: 1 jan 2015 - 31 maart 2019

Contactpersoon voor meer informatie: R.H.Venderbosch, BTG Biomass Technology Group B.V.

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, Nationale regelingen EZ-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.



INHOUD

1.	Inleiding.....	Error! Bookmark not defined.
2.	DOEL.....	Error! Bookmark not defined.
3.	Activiteiten.....	Error! Bookmark not defined.
4.	RESULTATEN EN RAPPORTAGE	Error! Bookmark not defined.
4.1	Katalysatoronderzoek.....	Error! Bookmark not defined.
4.2	Procesonderzoek (BTG/RUG):	Error! Bookmark not defined.
4.2.1	Stabilized pyrolysis oil - gestabiliseerde pyrolyse olie (SPO)	Error! Bookmark not defined.
4.2.2	Katalysator deactivatie	Error! Bookmark not defined.
4.2.3	Uitloggen van metalen	Error! Bookmark not defined.
4.2.4	Koolafzetting.....	Error! Bookmark not defined.
4.2.5	Zwavel.....	Error! Bookmark not defined.
4.2.6	Benchmarking.....	Error! Bookmark not defined.
4.2.7	SDPO	Error! Bookmark not defined.
4.3	Co-voeden van met plantaardige olie	Error! Bookmark not defined.
4.4	Technisch en economisch analyse, sociale factoren, en disseminatie.....	Error! Bookmark not defined.
4.4.1	Stakeholders en strategie	Error! Bookmark not defined.
4.5	Productiekosten.....	Error! Bookmark not defined.
5.	Discussie.....	Error! Bookmark not defined.
6.	Conclusie en aanbevelingen	Error! Bookmark not defined.
7.	Uitvoering van het project.....	Error! Bookmark not defined.
7.1	Toelichting op wijzigingen ten opzichte van het projectplan.....	Error! Bookmark not defined.
7.2	Toelichting op de verschillen tussen de begroting en de werkelijk gemaakte kosten.	Error! Bookmark not defined.
7.3	Toelichting wijze van kennisverspreiding	Error! Bookmark not defined.
7.4	Toelichting PR project en verdere PR-mogelijkheden.....	Error! Bookmark not defined.
7.5	De problemen (technisch en organisatorisch) die zich tijdens het project hebben voorgedaan en de wijze waarop deze problemen zijn opgelost.....	Error! Bookmark not defined.

Openbare samenvatting

Recente studies laten zien dat de route via pyrolyse om lignocellulose-rijke biomassa om te zetten naar 2G transportbrandstoffen van alle onderzochte systeemroutes het meest kosten efficiënt is. Nederland, met BTG (onder andere via Empyro), de UT en RUG en diverse andere marktpartijen, speelt een leidende rol op wereldniveau in de ontwikkeling en commercialisatie van de pyrolyse technologie. Het proces sluit naadloos aan bij de Nederlandse ambitie om leidend te zijn in het realiseren van een duurzame samenleving. Pyrolyse olie kan al worden aangewend voor de productie van raffinageproducten door de vloeistof te co-voeden aan bestaande katalytische kraakinstallaties, met een redelijk overall koolstofketen rendement van biomassa naar brandstof - η_c - van ca. 30 tot 35% ('co-FCC'). Door de olie te bewerken onder milde condities wordt de zuurstof in de olie gedefunctionaliseerd, wordt koolvorming onderdrukt en het overall koolstofrendement over de gehele keten verhoogd tot 45 - 50%.

In KOP is de deoxygenatie van pyrolyse olie tot diesel of kerosine de focus: pyrolyse olie wordt (zo mogelijk deels) gedeoxygeniseerd, en de relatie tussen de productkwaliteit en mogelijke toepassingen van de olie onderzocht, bijvoorbeeld met als doel de olie te kunnen co-voeden met plantaardige oliën. Voordeel van co-voeden met pyrolyse olie is het potentieel geringe risico in een verdere implementatie aangezien de transformatie van de pyrolyse olie naar een 'refinery-grade' product in een separaat proces plaatsvindt, terwijl het opschalingstraject trapsgewijs kan plaatsvinden.

In de samenwerking tussen BTG Biomass Technology Group BV, RUG Rijksuniversiteit Groningen en Johnson Matthey, is onderzocht welke mate van stabilisatie vereist is om aan te kunnen sluiten bij bestaande processen. Het KOP concept is interessant door (a) de relatief lage kosten, (b) de hoge energetische efficiëntie, (c) de flexibiliteit van de route ten aanzien van de voeding, (d) de stapsgewijze marktintroductie en daarmee geringe risico's. Facetten die daarnaast belangrijk zijn in de ontwikkeling zijn (i) katalysatoren en (ii) inzicht in de proces-severity. De activiteiten binnen dit project zijn geweest gerelateerd aan de belangrijkste onderzoeksvragen:

- Katalysatoronderzoek (samenwerking BTG en JM): het modificeren/optimaliseren van de katalysator en opschaling van de productie.
- Procesonderzoek (samenwerking BTG en RUG): Analyse van voeding, intermediaire producten en eindproducten, het op liter-schaal produceren van gestabiliseerde (gedefunctionaliseerde) pyrolyse olie voor verdere testen en co-voeden ervan met andere oliën.
- Technisch en economisch analyse, sociale factoren, en disseminatie (BTG): uitgaande van een processimulatie een technisch, socio-economische evaluatie, en totale systeembenadering voor de gehele keten.
- Inzicht in toekomstige toepassingsgebieden voor het product van de stabilisatie stap.



De sleutel tot het succes lijkt heel duidelijk te liggen in de primaire stabilisatiestap van de reactieve pyrolyse olie. De (sub)doelstellingen voor deze stap zijn (1) het

rendement te verhogen en waterstofverbruik te minimaliseren, (2) koolvorming van de oliën te reduceren, (3) de olie te kunnen mengen met andere oliën, (4) de zuurgraad te verlagen (dan we de olie te neutraliseren) en (5) het water zoveel mogelijk al uit de olie te verwijderen voor verdere verwerking. Al deze parameters verlengen uiteindelijk de stand-tijd van katalysatoren.

De belangrijkste resultaten kunnen als volgt worden samengevat:

- Picula katalysatoren zijn unieke katalysatoren voor pyrolyse vloeistoffen, en voeren de juiste reacties uit bij de juiste condities. Een grote serie experimenten is uitgevoerd om correlaties te vinden tussen, onder andere, de procesomstandigheden, types katalysatoren, stand tijden, waterstofconsumptie versus de uiteindelijke kwaliteit van de verkregen producten (voor de oliën gemaakt over Picula katalysatoren is dit gedefinieerd als 'SPO'). Een detail analyse is nu bekend van de typische reacties die plaatsvinden in de vloeistoffen over dergelijke Picula katalysatoren, en het is redelijk duidelijk welke parameters een rol spelen. Stabiliseren van dergelijke oliën is daadwerkelijk noodzakelijk om vervolgens de diesel te kunnen maken (over standaard beschikbare NiMo of CoMo katalysatoren). Voor de productie van een dergelijk SPO (alsmede in een tweede fase een volledig gedeoxygeneerde olie, SDPO) zijn benchmark performances incl. massa en energiebalansen opgesteld.
- Binnen KOP heeft JM een Picula achtige katalysator bereid volgens de juiste methode, waarbij het bereidingsprincipe zodanig is gemodificeerd dat opschaling ervan mogelijk lijkt. Deactivatie van de katalysator is echter nog een probleem, en vormt een van de belangrijkste bottlenecks om het proces te kunnen vercommercialiseren.
- Deactivatie van deze katalysator is een samenspel van factoren, waar met name uitloggen van actieve metalen enerzijds en zwavelafzetting anderzijds een belangrijke rol spelen. Kool afzetting lijkt een kleinere rol te spelen in de irreversibele deactivatie. XRF en SEM-EDS-data ondersteunen deze hypothese. Vervolgonderzoek is vereist om uitloging van metalen (waarschijnlijk primair bij lage temperaturen < 100°C) te voorkomen dan wel te controleren.
- Koolstof rendementen van pyrolyse vloeistoffen naar SPO kunnen vrijwel 100% zijn: een klein verlies van enkele procenten koolstof wordt veroorzaakt door de organische componenten die in de waterfase terecht komen. Voor de SPO naar SDPO is de koolopbrengst zo'n 65%. Dit kan herleid worden naar een overall koolstofrendement van 40% van biomassa naar de vloeibare brandstoffen, waarbij aangetekend wordt dat als butaan kan worden aangemerkt als vloeistof product het koolstofrendement >45% zal zijn.

Een uitgebreide set van experimenten voor het co-voeden van pyrolyse vloeistoffen laat zien zowel plantaardige oliën als de mengsels met pyrolyse oliën eenvoudig kunnen worden gedeoxygeneerd tot koolwaterstoffen. De bevindingen geven sterke aanwijzingen dat, vanuit een proces-technisch oogpunt en vanuit een risico perspectief, pyrolyse vloeistoffen verkregen uit biomassa geschikt kunnen zijn co-voeden met plantaardige, mits deze voorbehandeling eruit bestaat dat ten minste 90% van de zuurstof uit de olie is verwijderd. Een voorbehandeling van de pyrolyse vloeistof is echter noodzakelijk.

SPO kan tot op zekere hoogte gemengd worden met plantaardige olie (als eerste schatting is een menging van < 25% van SPO in VO realistisch). Synergetische effecten tussen de VO en SPO lijken echter gelimiteerd te zijn. Voor SDPO is menging met VO goed mogelijk, en mengsels van de pyrolyse vloeistof met VO leveren producten op met eenzelfde mate van deoxygenatie als de pure VO. Substitutie van de VO met een deel SDPO verandert de waterstofconsumptie niet noemenswaardig (250-300 NI/kg_{voeding}), en dat komt overeen met de veronderstelling dat het zuurstofniveau in de SDPO ongeveer gelijk is aan die van de VO. De technische analyse is samengevat in een tweetal benchmarking processen (een voor SPO en een voor de SDPO), tevens verwerkt in een open resource CoCo -flowsheeting model. Projecties zijn voorgesteld voor specifieke kritieke prestatie-indicatoren (waaronder overall koolstof opbrengst, investeringen, kostprijs transportbrandstof en waterstofverbruik).

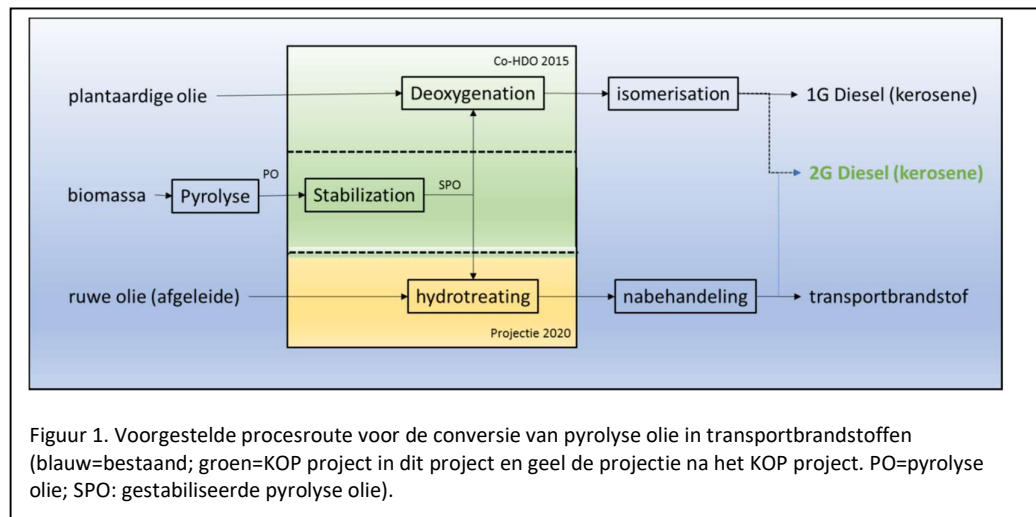
Het opwerken van pyrolyse vloeistoffen naar brandstoffen is een lopend onderzoek, waarin KOP een belangrijke stap heeft vervuld in het formuleren van de benchmark. Op basis van deze inzichten zijn de meest waarschijnlijk scenario's voor implementatie van pyrolyse vloeistoffen opgesteld.

1. INLEIDING

Productie van duurzame biobrandstoffen loopt vrijwel alleen nog via de zogenaamde 1G productie-routes door omzetting van voedingsgewassen, met diesel uit plantaardige oliën (via verestering of hydrogenering) en ethanol uit suiker. Recente studies laten zien dat de route via pyrolyse om lignocellulose-rijke biomassa om te zetten naar 2G transportbrandstoffen van alle onderzochte systeemroutes het meest kosten efficiënt is. Nederland, met BTG (onder andere via Empyro), de UT en RUG en diverse andere marktpartijen, speelt een leidende rol op wereldniveau in de ontwikkeling en commercialisatie van de pyrolyse technologie. Het proces sluit naadloos aan bij de Nederlandse ambitie om leidend te zijn in het realiseren van een duurzame samenleving.

1.1 Doelstelling

Van oudsher is benzine de meest gebruikte wegbrandstof, maar diesel wint sterk aan populariteit. Sinds 2000 ligt het aandeel van diesel boven de 50%. Voor productie van 2G groene diesel lijkt de volledige deoxygenatie (HDO) van pyrolyse olie als aangegeven in Figuur 1 het beste alternatief, zeker als meegelift kan worden op bestaande processen als NExBTL. Deze co-voeding vereist een stabilisatie van de pyrolyse olie (en al deels deoxygenatie), omdat het proces intolerant is voor vorming van kool.



In KOP is onderzocht welke mate van stabilisatie vereist is om aan te kunnen sluiten bij bestaande processen (o.a. van Neste waarin plantaardige oliën worden omgezet naar diesel of kerosine). Facetten die daarnaast belangrijk zijn in de ontwikkeling zijn (i) katalysatoren en (ii) inzicht in de proces-severity.

Samengevat:

- Wat is de invloed van pyrolyse olie op de kwaliteit van de geproduceerde diesel en kerosine? Bijvoorbeeld, plantaardige olie levert een lineaire paraffine, terwijl pyrolyse olie ook (ongewenste?) aromaten oplevert. Voor ruwe olie toepassingen zal dit minder gevoelig zijn.
- Hoe kunnen de huidige katalysatoren verbeterd worden? Katalysatoren voor de stabilisatie (maar ook verder opwerking van de olie) zijn gevoelig voor de componenten in de pyrolyse olie (zuur, water, polyfenolen en suikers), en het ontwikkelen van stabiele (en selectieve/actieve) katalysatoren is een van de belangrijkste uitdagingen. Momenteel zijn stand tijden voor de katalysatoren in de orde grootte van ca. 400 u, maar dit dient verlengd te worden (> 8000 u). Uitgangspunt voor dergelijke katalysatoren zijn de zogenaamde Picula™ katalysatoren, ontwikkeld in een samenwerking tussen BTG, Borekov Insitute Catalysis in Novosibirsk (BIC) en RUG. BTG bezit de IPR.
- Wat zijn de kostprijzen voor de geproduceerde oliën?

De sleutel tot het succes ligt in de primaire stabilisatiestap van de reactieve pyrolyse olie. De (sub)doelstellingen voor deze stap zijn (1) het rendement te verhogen en waterstofverbruik te minimaliseren, (2) koolvorming van de oliën te reduceren, (3) de olie te kunnen mengen met plantaardige oliën, (4) de zuurgraad te verlagen (dan we de olie te neutraliseren) en (5) het water zoveel mogelijk al uit de olie te verwijderen voor verdere verwerking. Al deze parameters verlengen uiteindelijk de stand-tijd van katalysatoren. Het KOP concept is interessant door (a) de relatief lage kosten, (b) de hoge energetische efficiëntie, (c) de flexibiliteit van de route ten aanzien van de voeding, (d) de stapsgewijze marktintroductie en daarmee geringe risico's. Co-HDO van pyrolyse olie met plantaardige olie levert een totaal groen product op (en verhoogt zo het aandeel 2G), met als extra voordeel dat geleidelijke markintroductie mogelijk is. Een doel op langere termijn is om aan te gaan sluiten bij het hydrogeneren van ruwe olie (fracties) in een archetype raffinaderij, waarvoor diverse mogelijkheden zijn. De locatie in de raffinage waar dit kan gebeuren zal afhangen van de kwaliteit van de gestabiliseerde olie en het (gewenste) product van de uiteindelijke partner. Met de informatie uit KOP kunnen de huidige interesses van stakeholders worden geconcretiseerd in een daadwerkelijke samenwerking.

1.2 Werkwijze

De activiteiten binnen dit project zijn geweest gerelateerd aan de belangrijkste onderzoeksvragen:

- a. Katalysatoronderzoek:
 - Het modificeren/optimaliseren van de katalysator noodzakelijk voor de stabilisatie van de pyrolyse olie in het kader van activiteit, selectiviteit en stabiliteit.
 - ✓ Opschaling van de productie van betreffende katalysatoren (voor stabilisatie alsmede de deoxygenatie) van kg naar tientallen of zelfs honderden kg's.
- b. Procesonderzoek:
 - Detail analyse van voeding, intermediaire producten en eindproducten, alsmede van verse en gebruikte katalysatoren.



- Het op liter-schaal produceren van gestabiliseerde (gedefunctionaliseerde) pyrolyse olie voor verdere testen. De graad van stabilisatie ('severity') noodzakelijk voor goede bijmenging (in zowel technisch, economisch als commercieel opzicht) zal hierin een essentieel onderdeel zijn. Toepassing van pyrolyse oliën uit diverse oorsprong (naast olie uit dennenhout als referentie, ook olie uit stro en gras)
- Het co-voeden van zogenoemde gestabiliseerde pyrolyse oliën aan plantaardige olie in lab schaal opstellingen (productie van liters eindproduct), en vergelijking met bestaand industrieel processen. Optimalisatie van de benodigde katalysator in dit proces in kader van gewenste producteigenschappen (diesel / kerosine).
- c. Technisch en economisch analyse, sociale factoren, en disseminatie:
 - Processimulatie ten behoeve van een technisch, socio-economische evaluatie, en totale systeembenadering voor de gehele keten (verbruik van fossiele brandstoffen, elektriciteitsproductie en -verbruik, waterverbruik en verwerking van enig afvalwater). Deze studie is incl. een vergelijking met de alternatieven, een basisschets voor een pilot plant (ten behoeve van grootschaliger testen) en concept voor een pre-commerciële eenheid.
 - Inzicht genereren in toekomstige toepassingsgebieden voor het product van de stabilisatie stap, zoals stoomkraken en/of stoom-reformen, maar ook hydrotreaters in raffinaderijen.
 - ✓ Disseminatie van resultaten naar meest relevante stakeholders (Neste of andere oliemaatschappijen).

2. BELANGRIJKSTE RESULTATEN

De belangrijkste resultaten uit dit project zullen besproken worden aan de hand van de belangrijkste onderzoeksvragen:

2.1 Katalysatoronderzoek (JM)

De zogenaamde Picula katalysatoren ontwikkeld voor de stabilisatie van pyrolyse olie zijn gebaseerd op technieken, welke anders zijn dan de 'conventionele' impregnatie. In deze WP zijn de activiteiten ondergebracht worden die zich richten op de bereiding van deze of vergelijkbare of zelfs betere katalysatoren, waarbij een iteratie proces vereist is tussen de activiteiten in WP1 en WP2. Binnen dit project is een aantal typen klasse II katalysatoren voorgesteld, en deze katalysatoren op basis van de het meest waarschijnlijke werkingsprincipe van de door BTG genoemde Picula katalysatoren, te weten het selectief hydrogeneren van suikers). Twee andere types katalysatoren zijn getest in autoclaaf experimenten, en de activiteit vergeleken met een 'standaard' Picula katalysator. Van deze gedragen de nikkel gedragen katalysatoren zich het beste. De product samenstelling in termen van de ratio H/C (op droge basis) is gelijk aan die van de Picula, met de waterstof consumptie zelfs iets lager (waarschijnlijk ten gevolge van een iets betere activiteit naar methaan voor de Picula katalysatoren). Diverse aspecten duiden erop dat polymerisatie van de olie nog plaatsvindt naast de eigenlijk hydrogenatie.

Dit effect is ook te zien in de resultaten van de elementensamenstelling. Voor Picula katalysatoren worden bij milde condities relatief hoge ratio's tussen H/C gemeten in het eindproduct. Bij de hogere temperaturen doen vrijwel alle commerciële samples het iets beter dan de Picula, hetgeen erop duidt erop dat de commerciële katalysatoren met name geschikt zijn voor de deoxygenatie van de oliën (hoge temperatuur), en niet zozeer voor de hydrogenering en stabilisatie bijlage temperatuur.

Op basis van deze resultaten is een Picula achtige katalysator bereid, waarbij door JM het bereidingsprincipe zodanig is gemodificeerd dat opschaling ervan mogelijk lijkt. De zogenaamde 'JM-cat' is direct getest in BTG's continue opstelling, en testen in de autoclaaf zijn overgeslagen (tevens omdat de katalysator direct als pellet is aangeleverd, hetgeen voor autoclaaf testen niet wenselijk is, en malen van de katalysator andere problemen zou kunnen opleveren). De resultaten hiervan in continu proeven waren bijzonder interessant, in de zin dat de door JM geproduceerde variant vrijwel identieke resultaten gaf als de standaard Picula. De katalysator (net als die van BTG) deactiveert echter snel, maar kan deels worden geregenereerd. Heel weinig kool wordt blijkbaar gevormd in de reactoren, en het effect ervan lijkt niet cruciaal in de deactivatie van de katalysator.

2.2 Procesonderzoek (BTG/RUG):

Pyrolyse olie van Empyro is op lab schaal opgewerkt tot gestabiliseerde en volledige zuurstofvrije producten, die ten opzichte van de oorspronkelijke olie minder kool oplevert bij een zekere temperatuurverhoging. In dit kader is het belangrijk op te merken dat het onderzoek naar de mogelijkheden om pyrolyse op te werken naar een brandstof duidelijk heeft laten zien dat er een tweetraps proces nodig is, welke beiden in meer details zijn onderzocht:

- De eerste trap is het hydrogeneren van de suikers: dit vereist een specifieke katalysator die de hydrogenatie van met name de carbonyl groepen efficiënt en bij lage temperatuur promoot. De temperatuur van het proces is maximaal zo'n 250°C, en de op te treden reacties zijn gelijk aan die in de suikerchemie. Waterstof wordt geconsumeerd in relatief grote hoeveelheden (100- - 250 L/kg_{PL}) maar wordt gekoppeld aan de moleculen in de vloeistof, waardoor de algehele efficiëntie hoog is. Vorming van water en/of koolstofrijke gassen (CH₄, CO₂) is zeer gelimiteerd, en de hoeveelheid koolstof dat in het eindproduct terecht komt is bijna 100%. De gevormde olie – de zogenaamde gestabiliseerde olie of SPO - is stabiel, ruikt naar alcoholen, bevat eenzelfde hoeveelheid zuurstof als de oorspronkelijke pyrolyse vloeistof, en de hoeveelheid waterstof navenant hoger. Het aanwezige water (ordegrootte gelijk aan die van de oorspronkelijke pyrolyse vloeistof, ca. 25%) kan voor een groot deel uit de SPO worden verwijderd middels (vacuüm) destillatie. Waar pyrolyse vloeistof een penetrante geur heeft, ruikt de SPO zoeter ('alcoholisch')
- De tweede stap is het deoxygeneren van de SPO, en dit kan over commercieel verkrijgbare (te sulfideren) NiMo/CoMo katalysatoren. Een eerste deelstap hierbij is dat de SPO gaat dehydrateren (bij temperaturen > 250°C, over een zuur gedragen katalysator), waarna bij 300-350°C zuurstofverwijdering plaatsvindt. Vorming van water en/of koolstofrijke gassen (C_xH_y, CO₂) is aanzienlijk. Dit laatste gaat ten koste van het koolstof rendement (van olie naar eindproduct), ongeveer 60 - 70%. De gevormde olie – de zogenaamde gestabiliseerde en gedeoxygeneerde olie (SDPO) - is in principe een koolwaterstof, met een zuurstof hoeveelheid in de regel < 5 wt.%. Het water scheidt af (ten gevolge van de polariteit), en de dichtheid (voor de SDPO < 1 kg/l). De hoeveelheid geconsumeerde waterstof is gelijk aan die van de SPO, maar wordt deels getransformeerd in water en in gasvormige koolwaterstoffen (tot butaan). De olie ruikt als een fossiel brandstof, deels naar zwavel (ten gevolge van de vereiste sulfidatie van de katalysatoren).

2.3 Katalysator deactivatie

Wat nu de bottleneck vormt voor grootschaliger implementatie is dat de katalysator relatief snel deactiveren. Dit aspect komt tot uiting in langduriger experimenten, en is geïllustreerd in Figuur 15. Hier is voor een drietal typen katalysatoren, allen gebaseerd op de oorspronkelijke Picula katalysator, de MCRT waarde getoond van de samples



geproduceerd na een zekere stand tijd. Deze stand tijd is weergegeven als een hoeveelheid olie die over de katalysator is geleid in g olie. In elk experiment is een totaal van ca. 100 g katalysator gebruikt. Deze deactivatie heeft ook een significant lagere waterstof consumptie tot gevolg. In-situ regeneratie is deels mogelijk, omdat een deel irreversibele deactivatie kan worden opgemerkt. Voor de deactivatie zijn in eerste instantie een aantal verklaringen (of combinaties ervan) aan gewezen:

- a. Contaminatie met as (K, Na, en anderszins);
- b. Uitloggen van de metalen, al dan niet door de aanwezigheid van zuren en of ander geoxideerde componenten in de pyrolyse vloeistof;
- c. Contaminatie met zwavel of stikstof componenten;
- d. Sinteren van de actieve metaal clusters;
- e. Uitloggen van het dragermateriaal van de katalysator, en/of
- f. Koolafzetting

De mogelijkheid van regeneratie van de katalysatoren doet vermoeden dat aspecten a en d van minder belang zijn. In eerdere analyses van BIC is aangetoond dat het effect van het sinteren van de actieve metalen (en dus versmelten van de nikkel tot grotere clusters; d) is te verwaarlozen. Ook het uitloggen van het dragermateriaal lijkt een tweede orde effect, ook gezien de verbetering van de katalysator door toevoeging van fosfide achtige promotoren tijdens de bereiding. Dit reduceert het probleem vooralsnog tot drie te onderzoeken aspecten: uitloggen van metalen, koolafzetting, en effect van zwavel.

2.3.1 Uitloggen van metalen

Thermodynamisch gezien kan uitloggen worden verklaard doordat het vaste gereduceerde nikkel, het actieve materiaal in de Picula katalysatoren, kan oxideren tot Ni^{2+} , met name wanneer er, zoals in pyrolyse vloeistoffen, zuren aanwezig zijn. Een aanwijzing daarvoor zijn EDS-analyses van het katalysatoroppervlak voor en na het hydrogeneren. Ten opzichte van de verse katalysator lijkt voor de gebruikte katalysator de nikkel en molybdeen te zijn verdwenen van de katalysator gebruikt in het bed bij de laagste temperatuur. Van deze analysis is ook duidelijk dat koolafzetting plaatsvindt met name aan het oppervlak van de katalysator, en deels in de deeltjes. Deze koolafzetting is significant in het bed dat op de laagste temperatuur opereert, en nader inspectie laat zien dat dit oppervlak deels gecoat lijkt door de pyrolyse olie. De SEM-EDS data in Figuren 18-21 ondersteunen dus de hypothese dat deactivatie van de katalysator (althans voor een deel) wordt veroorzaakt door het uitloggen van de actieve metalen. Verassend genoeg betreft dit met name het eerste, lage temperatuur deel van het reactorsysteem. Koolafzetting

2.3.2 Koolafzetting

Naast uitloggen van metalen is ook koolafzetting, en daarmee blokkeren van de reactieve sites op de metalen van belang. De kool kan echter ook weer eenvoudig – deels - worden afgebrand via een reductie met waterstof. Op basis van de EDS data zou een gemiddelde ca. 30% kool op de bedden in R1 tot en met R4 redelijk zijn. Met een totaal aan katalysator in de orde grootte van 100 g is de totale kool hoeveelheid zo'n 30 gram, terwijl

echter maar een 3 (!) gram wordt teruggerekend op basis van de analyse uit Figuur 10. Met andere woorden, lang niet alle kool wordt zo verwijderd. Daarnaast is het tevens onduidelijk of de koolopbouw optreedt in het begin van de stabilisatie, of langzaam opbouwt gedurende de stand tijd van de katalysator.

2.3.3 Zwavel

Naast bovengenoemde mechanismes lag het lang voor de hand dat ook zwavel een rol kan spelen in de deactivatie van de katalysator (daar waar zwavel in de de-ontzwaveling van ruwe oliën juist noodzakelijk is). Binnen KOP is separaat gekeken naar het effect van zwavel, en dan tevens naar mogelijkheden de zwavelconcentratie in de vloeistof te reduceren. Hiervoor is een a priori verwijdering met vaste absorbentia getest. Wederom werd hier een duiding gevonden dat uitloging van nikkel, zelfs bij lage temperaturen een groot probleem kan zijn.

2.4 Volledige deoxygenatie

De stabilisatieproducten van de experimenten eerder beschreven zijn verder gebruikt om twee redenen, te weten het volledig zuurstofvrij maken (SDPO), alsmede als co-feed met plantaardige oliën. Met behulp van de operatie conditie kan de kwaliteit van de verkregen oliën ook goed worden gestuurd.

2.5 Benchmarking

Binnen KOP is een belangrijke bijdrage geleverd aan het min of meer standaardiseren van het begrip 'stabilisatie' van pyrolyse vloeistoffen. Met in eerste containerdefinities als SPO en SDPO, is een eerste benchmark gemaakt voor zowel SPO als SDPO.

Overall, het koolstof rendement van SPO naar SDPO is > 60%, en in deze benchmark $0.85 * 310 / (0.54 * 750) = 65\%$. Koolstof wordt deels omgezet in gasvormige componenten (ca. 30% van de koolstof in de biomassa), maar waar de aanwezige producten methaan ethaan, propaan en butaan elk ongeveer 5% van de koolstof uit de oorspronkelijke biomassa bevatten. Ongeveer 10% gaat 'verloren' in de vorm van CO₂.

Van PL tot SDPO wordt een rendement gehaald van ca. $0.95 (SPO) * 0.65(SDPO) = 62\%$, en dat kan herleid worden naar een overall rendement van 40% waarbij het koolstofrendement voor het pyrolyse proces 65% is. Dit is het aangetoonde rendement van vaste biomassa naar vloeibare eindproducten, en biedt ruimte voor verbetering en verdere interpretatie. Een van de aspecten die hier namelijk een rol bij speelt is hoe bijvoorbeeld butaan kan worden meegenomen in het vloeistof rendement. Butaan is gasvormig bij 20°C en atmosferische condities, maar al vloeibaar rond 0°C of iets hogere drukken dan atmosferisch (2-3 bar). In het hydrogeneringsproces wordt gewerkt bij aanzienlijk hogere drukken (ordegrootte 80 tot 200bar), waardoor butaan eenvoudig als vloeistof kan worden

afgescheiden. Als butaan wordt meegenomen als vloeistof – hetgeen in een aantal routes wordt gedaan - stijgt het koolstofrendement optisch al naar 45%.

Daarnaast is het zeer aannemelijk te maken dat de in dit werk aangetoonde rendementen op grotere schaal, in continue processen hoger kunnen liggen: enkele procespunten zijn dan te verwachten, mede gezien het feit dat in het SDPO proces op dit moment nog geen optimalisatie in type katalysator noch in proces omstandigheden is gedaan.

2.6 Co-voeden van pyrolyse oliën aan plantaardige olie

Oliën met diverse niveaus van de voorbehandeling zullen zich uiteraard anders gaan gedragen in co-feed met plantaardige oliën. Allereerst is het belangrijk daarbij op te merken dat pyrolyse vloeistoffen die niet zijn behandeld helemaal niet met plantaardige oliën mengen, met name ten gevolge van het verschil in de polariteit. Door een voorbehandeling wordt de mengbaarheid beter, maar het was tot de start van KOP geheel onduidelijk welke mate van voorbehandeling vereist is.

Een uitgebreide set van tests is uitgevoerd waarin drie verschillende plantaardige oliën (zonnebloemolie, Jatropha-olie en geraffineerde palmolie) zijn gemengd met pyrolyse oliën, op basis van HLB-aanpak ('hydrofiele-lipofiele balans'). Hierbij wordt uitgegaan van de grootte en de sterkte van hydrofiele en de lipofiele groepen in de twee te mengen vloeistoffen, en daarop een emulgator gekozen.

Echter, plantaardige oliën (VO) en SPO lijken niet mengbaar. Bij kamertemperatuur vindt snel een spontane fase scheiding plaats (veelal binnen 30 minuten), ook na toevoeging van de verschillende emulgatoren (tot 4%wt.). Wat daarbij opvalt is echter, dat bij een hogere activiteit van de katalysator in de bereiding van de SPO (dus bij korte stand tijden), de SPO lichter is, meer naar alcohol ruikt en minder snel fase scheidt dan de oliën die meer zijn gepolymeriseerd. De SDPO mengt daarentegen goed met de plantaardige oliën.

Deze bevindingen hebben als consequentie dat de experimenten met mengsels van SDPO en VO zonder meer kunnen worden ingezet in de bestaande eenheden, waarin een enkele voedingspomp voor de olie aanwezig. Voor gebruik van SPO als co-voeding moet echter een separate pomp worden ingezet, naast die van de VO. Daarnaast leidt het hydrogeneren van plantaardige oliën ertoe dat het eindproduct door hydrogeneren van de dubbel banden in eerste instantie een smeltpunt krijgt dat hoge is dan de voeding (vergelijk het proces van 'vetharding'). Zonder maatregelen zal de uitlaat van de reactoren (normaal gesproken bij kamertemperatuur) gaan blokkeren door het stollen van de gehydrogeneerde plantaardige oliën (in een aantal gevallen zijn de gebruikte eenheden hierdoor inderdaad in een noodstop terecht gekomen). Echter, co-voeden van SPO en/of SDPO lijkt goed mogelijk.

De volgende resultaten kunnen worden samengevat:

- Plantaardige oliën kunnen eenvoudig worden gedeoxygeneerd tot koolwaterstoffen ('brandstoffen'). De waterstof consumptie voor een dergelijke VO is 250 tot 300 L_{H2}/kg_{VO}, wat goed overeenkomt met literatuur.
- Pure pyrolyse olie mengt niet met plantaardige olie, en behandeling van een mengsel van beide levert geen zichtbare synergetische effecten op. De kans op verstopping van de reactoren door de pyrolyse olie is groot, met name daar andere katalysatoren (dan de voor VO te gebruiken NiMo/CoMo) nodig zijn om de pyrolyse olie op te werken. De katalysatoren specifiek voor de PL (Picula) is (veel) minder geschikt de plantaardige oliën te bewerken, en leiden eerder tot een splitsing van de glycerol-vetzuur ketens dan deoxygenatie van de plantaardige oliën. Het co-voeden van onbehandelde pyrolyse vloeistoffen met VO is dan ook sterk af te raden.
- De pyrolyse olie moet aanzienlijk worden behandeld (SPO) om een zekere mate van menging met plantaardige olie te verkrijgen. Als eerste schatting is een menging van < 25% van SPO in VO realistisch, mits de activiteit van de SPO-katalysatoren hoog genoeg is. In het geval van SPO en VO lijkt een hogere temperatuur nodig om eenzelfde mate van deoxygenatie van het gehele product te verkrijgen dan voor de pure VO. Teruggerekend naar de SPO, worden waterstof consumpties berekend die overeenkomen met die van de hydrogenering van de pre SPO, hetgeen doet vermoeden dat synergetische effecten tussen de VO en SPO gelimiteerd zijn. Het lijkt er sterk op dat het separaat deoxygeneren van SPO, voordat menging en co-feed plaatsvindt met de VO, vanuit een proces-technisch oogpunt is te prefereren, teneinde tevens het risico te reduceren.
- Voor de SDPO is menging met VO goed mogelijk, en mengsels van de pyrolyse vloeistof met VO leveren producten op met eenzelfde mate van deoxygenatie als de pure VO. Substitutie van de VO met een deel SDPO verandert de waterstofconsumptie niet noemenswaardig (250-300 NI/kg_{voeding}), en dat komt overeen met de veronderstelling dat het zuurstofniveau in de SDPO ongeveer gelijk is aan die van de VO.

De bovenstaande bevindingen geven sterke aanwijzingen dat, vanuit een proces-technisch oogpunt en vanuit een risico perspectief, pyrolyse vloeistoffen verkregen uit biomassa geschikt kunnen zijn co-voeden met plantaardige, mits deze voorbehandeling eruit bestaat dat ten minste 90% van de zuurstof uit de olie is verwijderd middels een voorbehandeling. Dit laatste leidt ertoe dat de verkregen olie goed mengbaar is met de plantaardige olie, maar belangrijker nog, geen problemen oplevert in de procesvoering van de plantaardige olie.

2.7 Technisch en economisch analyse, sociale factoren, en disseminatie

Een gedetailleerdere technische analyse is gemaakt voor de waardeketen, en dan met name oor dat deel dat relevant is voor het opwerken van de pyrolyse vloeistoffen. De aanwezige data zijn daartoe geanalyseerd, samengevat in een tweetal



benchmarking processen (een voor SPO en een voor de SDPO), welke zijn verwerkt in een aantal flowsheeting modellen. Belangrijk hierbij is op te merken dat de benchmarking processen in de loop van de tijd zijn geüpdatet met de laatste up-to-date data en informatie, hetgeen een iteratief proces behelst.

Daaruit zijn tevens projecties worden voorgesteld voor specifieke kritieke prestatie-indicatoren als overall koolstof opbrengst (η_c), investeringen (I_o), kostprijs transportbrandstof en waterstofverbruik. In Annex E is het (vertrouwelijke) rapport gegeven waarin de belangrijkste gedachten achter de flowsheeting modellen is weergegeven. Uitgegaan is van een zogenaamde 'freeware' flowsheeting pakket genaamd CoCo (Cape-Open to Cape-Open), waarin achtereenvolgens het pyrolyse proces is gemodelleerd, de opwerking van de olie alsmede een eerste aanzet is gegeven voor de olie die beschrijft om de olie te kunnen gaan verwerken in een raffinaderij als co-feed voor een FCC. Het model is opgesteld, eerst in een samenwerking met een student van Saxion Hogeschool Enschede, en vervolgens verbeterd door een student van de Universiteit Twente. Het model beschrijft de performance van de pyrolyse fabriek in Hengelo in details (Empyro – nu eigendom van Twence), en is in eerste aanleg gebaseerd geweest op de data zoals die voor de hydrogenering van de pyrolyse vloeistoffen in de open literatuur zijn beschreven door Jones et al, nu nog op minder detail niveau dan het pyrolyse proces. CoCo blijkt hiervoor een geschikt instrument, en – voor BTG maar tevens voor diverse organisaties – een gratis alternatief voor b.v. Aspen en Hysis.

Zoals eerder is aangegeven is het opwerken van pyrolyse vloeistoffen naar brandstoffen een lopend onderzoek, waarin KOP een belangrijke stap heeft vervuld in het formuleren van de benchmark. Dit houdt echter ook in dat de flowsheeting gaande is. Momenteel wordt het model aangepast om op korte termijn de flowsheet ter beschikking te stellen voor derden, o.a. door een voorbeeld flowsheet te plaatsen op de CoCo website (met goedkeuring van de betreffende moderator), en daarnaast uitgebreid en het eigenlijke hydrogeneringsproces in meer detail niveau in de flowsheet te brengen. Specifiek zal er in dit gedeelte meer aandacht geschonken worden aan warmte integratie, recycle stromen (van o.a. waterstof), gas reiniging (van de waterstof recycle), waar dan tevens de laatste stand van zaken bekend op het gebied van de waterstof consumpties, opbrengsten e.d. geïntegreerd zullen worden.

2.7.1 Stakeholders en strategie:

Inzichten in de complete waardeketen gedurende de uitvoering van KOP, samen met gesprekken die gevoerd zijn met stakeholders uit de universitaire, research en industriële wereld (Gent, Twente, Groningen, Delft, ECN, Neste, BTL, JM, Respol, MOL, BASF, Technip, SkyNRG en vele anderen) hebben er vervolgens toe geleid dat de meest waarschijnlijk scenario's voor implementatie van pyrolyse vloeistoffen zullen gaan volgens de route:

- Bestaand: directe toepassing van de vloeistoffen in de verbranding: commerciële voorbeelden zijn de waarde-ketens van BTL: a) pyrolyse in Hengelo en gebruik van de vloeistof in Borculo bij Friesland Campina ter vervanging van aardgas, en b) de productie van olie in Lieksa (Finland) (GreenFuelNordic) en verbranding ter vervanging van stookolie

- 1 tot 5 jaar: Productie van de vloeistoffen ter vervanging van een (zeer klein) deel van de voeding voor raffinaderijen, en dan met name de FCC: een voorbeeld is de beoogde productie van de olie in Zweden en gebruik ervan in een nabijgelegen raffinaderij (Pyrocell, een JV van Setra en Preem); de substitutiegraad van de ruwe olie is in de orde grootte van 0.5 tot 1%.
- 5 tot 10 jaar: Verbetering van de oliën door middel van het selectief transformeren van de in de vloeistoffen aanwezige suikerachtige verbindingen, teneinde de substitutiegraad van de pyrolyse vloeistoffen in bestaande FCC eenheden te verhogen naar 5 tot 10%. In deze fase is het waarschijnlijk dat daartoe ge-eigende eenheden worden geopereerd om de pure vloeistoffen te verbeteren allereerst richting SPO (alsmede gezien de flexibiliteit in verder opwerking), en vervolgens in de volledige deoxygenering.
- > 10 jaar: co-voeden van opgewerkte vloeistoffen in bestaande hydrogeneringseenheden, zoals ruwe olie hydrotreaters, alsmede hydrogeneringseenheden voor plantaardige oliën.

2.7.2 Productiekosten

Om inzicht te verschaffen in de kosten van de pyrolyse vloeistoffen en afgeleiden is uitgegaan van reëel kosten verkregen uit 4 jaar operatie van Empyro. Uiteraard zijn de productie kosten allereerst sterk afhankelijk van de biomassa prijs. Gedetailleerde berekeningen zijn bekend voor Empyro, op basis waarvan prognoses zijn gemaakt voor een toekomstige plant met inbegrip van leereffect, locatie en mogelijke scale-up plus verschillende beleggingen modellen. Een en ander is inzichtelijk gemaakt in Figuur 26. Hier is de prijs voor e pyrolyse vloeistof (in EUR/t) uitgezet versus de biomassa prijs, voor de eerste plant, en geëxtrapoleerd naar de n^e commerciële eenheid. Hierbij is er tevens al van uitgegaan dat een verlaging van biomassa niet direct gerelateerd is aan de uiteindelijke kostprijs, aangezien goedkopere grondstoffen waarschijnlijk zullen leiden tot lagere olieopbrengsten. Een indicatie van de kostprijs is ruwweg tussen €150/t (residu streams, n^e plant) tot €300/t (Empyro).

De proces gerelateerde kosten in de SPO-productie worden geschat op ongeveer 100 tot 150 €/t, met uitzondering van de kosten voor de pyrolyse vloeistoffen. Waterstof verbruik is in eerste instantie als vrij beperkt ingeschat, maar maakt ongeveer 20% van deze kosten. De financieringskosten zijn bijna 50%. Hoewel stabiele katalysatoren moeten worden ontwikkeld voor dit doel is de feitelijke impact van de katalysator kosten beperkt: kosten gerelateerd aan de downtime zijn echter niet meegenomen.

Voor de lange termijn deze route heeft een geschatte productieprij van ongeveer 320-370 €/t_{SPO} van geavanceerde biobrandstoffen (uitgaande van 150 €/t voor de pyrolyse vloeistoffen), terwijl op een pyrolyse vloeistoffen prijs van 300 €/t de productieprij van de geavanceerde biobrandstoffen is 540 tot 590 €/t.

Voor de volledige deoxygenering is een soortgelijke berekening uitgevoerd als voor SPO en samengevat in tabel 3. Kosten voor deoxygenated vloeistoffen zijn in het bereik van 950 tot 1200 en 1400 tot 1600 €/t, uitgaande van pyrolyse vloeistoffen van 150 en €300/t resp. en afhankelijk van de schaal van operatie van 10 en 30 h/u pyrolyse vloeistoffen input.

Het belangrijkste aspect dat in aanmerking genomen moet worden bij co-voeden - mede duidelijk geworden door KOP – is dat de huidige capaciteit van verwerking van de ruwe of plantaardige oliën in geen geval beperkt of aangetast mag worden door bijmenging van nieuwe grondstof stromen. Dit is voor het bijmengen van een complexe stroom als pyrolyse vloeistof (of afgeleide) lastig en vrijwel onmogelijk is. Gegeven dat een hedendaagse raffinaderij zo mogelijk tientallen kleinere schaal hydrogeneringseenheden omvat, geeft tevens te denken dat een separate eenheid voor de opwerking van de pyrolyse olie naar co-feed specificaties de beste optie lijkt te zijn.

De waardeketen is ook op milieutechnische aspecten worden onderzocht, net name een duurzaamheidsanalyse. Met betrekking tot de milieutechnische aspecten van de keten van pyrolyse vloeistoffen naar brandstoffen is een eerste screening gedaan voor wat betreft een LCA analyse (zie ook Annex F). In deze analyse zijn de broeikasgasemissies berekend voor de voorgestelde productie keten, waarin uitgaande van houtresiduen uit de bosbouw hernieuwbare diesel wordt verkregen (Figuur 27). De broeikasgas-uitstoot wordt vergeleken met vier bio-gebaseerde alternatieven in hernieuwbare diesel uit palmolie, sojaolie, koolzaadolie en afgewerkte vetten (waste cooking oils). Daarnaast wordt de impact vergeleken met literatuur waarden uit de richtlijn hernieuwbare energie en van een op fossielen gebaseerd alternatief.

De productie van hernieuwbare diesel uit pyrolyse vloeistof toont een totale impact van -25 g CO₂eq/MJ, als wordt aangenomen dat waterstof extern wordt ingenomen, en dat het geproduceerde gas (incl. butaan) wordt gebruikt ter vervanging van aardgas voor verwarmingsdoeleinden. De negatieve impact betekent dat broeikasgasemissies worden voorkomen door het produceren van hernieuwbare diesel. Dit negatieve effect is afkomstig van juist de vervanging van aardgas. Deze vervanging resulteert in een impact van -43 g CO₂eq/MJ. De grootste positieve effecten zijn afkomstig van het pyrolyse proces (9.2 g CO₂eq/MJ) en de waterstofproductie (6.8 g CO₂eq/MJ).

De productie van hernieuwbare diesel uit pyrolyse vloeistof toont zo zelfs een lagere impact op de opwarming van de aarde dan de productie van hernieuwbare diesel uit plantaardige oliën. Wanneer plantaardige oliën worden gebruikt, varieert de impact van 5.0 g CO₂eq/MJ voor frituurvetten ('WCO') tot 164 g CO₂eq/MJ voor soja-olie, met en tenslotte fossiel-gebaseerde diesel (80 - 100 g CO₂eq/MJ).

2.8 Discussie



In dit discussie gedeelte is het nu interessant om de balans op te maken wat KOP heeft gebracht in dit specifieke onderzoeksveld. In het originele voorstel is hierop

al geanticipeerd, en is een kwantificatie opgesteld van de beoogde resultaten die aan het einde van het project bij voorkeur zouden kunnen worden gehaald. Kritieke prestatie-indicatoren (KPIs) zijn gedefinieerd, en het is redelijk deze op dit moment te vergelijken met het inzicht dat aan het begin van het project aanwezig was.

Met betrekking tot de eigenlijke doelstellingen lijkt het rop dat KOP in eerste instantie een nog bredere range aan te verwachten resultaten geeft dan aan het begin van het project werd geschat. Uiteraard ligt dit wat genuanceerder: binnen KOP is voor de diverse berekeningen een bredere range van experimentele data sets gebruikt, hetgeen zich reflecteert in de bredere range van uitkomsten. Al uitgegaan wordt van de optimale condities zijn vrijwel alle targets behaald (aangegeven in groen), en in sommige gevallen zelfs beter. Er is echter een aspect waar de target niet is behaald, te weten de stand tijd van de Picula katalysatoren (rood) is weliswaar verhoogd, maar dit is deels kunstmatig middels de mogelijkheid van in-situ regeneratie. Echter, het is ook wel weer een stuk duidelijker welke oplossingsrichting er gekozen moet gaan worden voor deze system: enerzijds verwijdering van de zwavel voor de stabilisatie, en anderzijds het voorkomen van uitloggen van actieve metalen.

Dit is onderdeel van vervolgonderzoek: in diverse H2020 projecten als 4REFINERY, WASTE2ROAD en ABC-SALT, na KOP ingediend en gehonoreerd (mede door het beschikbaar komen van de data binnen KOP) zal specifiek deze elementen nader worden bekeken.

2.9 Conclusie en aanbevelingen

Via pyrolyse kunnen lignocellulose-rijke biomassa om gezet worden naar 2G transportbrandstoffen. Nederland is, met BTG (onder andere via Empyro), de UT en RUG en diverse andere marktpartijen, wereldleider in de ontwikkeling en commercialisatie van de pyrolyse technologie. Het proces sluit naadloos aan bij de Nederlandse ambitie om leidend te zijn in het realiseren van een duurzame samenleving. Het project KOP, een samenwerking tussen BTG Biomass Technology Group BV, RUG Rijksuniversiteit Groningen en Johnson Matthey, is geformuleerd om na te gaan welke mate van voorbewerking van dergelijke pyrolyse vloeistoffen vereist is om aan te sluiten bij bestaande processen. De activiteiten binnen dit project zijn geweest gerelateerd aan de belangrijkste onderzoeksvragen:

- Katalysatoronderzoek (samenwerking BTG en JM): het modificeren/optimaliseren van de katalysator en opschaling van de productie.
- Procesonderzoek (samenwerking BTG en RUG): Analyse van voeding, intermediaire producten en eindproducten, het op liter-schaal produceren van gestabiliseerde (gedefunctionaliseerde) pyrolyse olie voor verdere testen en co-voeden ervan met andere oliën.
- Technisch en economisch analyse, sociale factoren, en disseminatie (BTG): uitgaande van een processimulatie een technisch, socio-economische evaluatie, en totale systeembenadering voor de gehele keten.

- Inzicht in toekomstige toepassingsgebieden voor het product van de stabilisatie stap, en
- Disseminatie van resultaten naar meest relevante stakeholders (Neste of andere oliemaatschappijen).

De belangrijkste conclusies van het project is dat de sleutel tot het succes ligt in de primaire stabilisatiestap van de reactieve pyrolyse olie. De in eerste aanleg geschikte commercieel beschikbare katalysatoren (JM) blijken minder geschikt, en de door BTG/RUG ontwikkelde Picula katalysatoren zijn in dit kader uniek te noemen, aangezien de juiste reacties lijken plaats te vinden bij de juiste condities. In een heel uitvoerig experimenteel programma binnen KOP zijn correlaties gevonden tussen de procesomstandigheden, types katalysatoren, stand tijden, waterstofconsumptie versus de uiteindelijke kwaliteit van de verkregen producten. JM kan dergelijke Picula achtige katalysator bereid volgens de sol-gel methode, waarbij het bereidingsprincipe zodanig is gemodificeerd dat opschaling ervan mogelijk lijkt.

Deactivatie van de katalysator is echter een probleem, en vormt een van de belangrijkste bottlenecks om het proces te gaan vercommercialiseren. De Picula katalysator is dan wel deels regeneratief te activeren, maar hiermee kan de stand tijd van de katalysator slechts deels en niet incrementeel verhoogd te worden met een factor 5 tot 6 tot 1000 uur. Deactivatie is een samenspel van factoren, waar met name uitlogen van actieve metalen enerzijds en zwavelafzetting anderzijds een belangrijke rol spelen. Kool afzetting lijkt een kleinere rol te spelen in de irreversibele deactivatie. XRF en SEM-EDS data ondersteunen deze hypothese.

Ook uit werk komt naar voren dat zowel keten rendementen (met name voor de koolstof) hoog zijn, de GHG-reducties hoog, en de kosten voor de producten relatief laag ten opzichte van andere routes.

Co-voeden van de pyrolyse vloeistoffen in bestaande raffinageprocessen is echter niet eenvoudig. De bevindingen geven sterke aanwijzingen co-voeden met bijvoorbeeld plantaardige mogelijk is al veel (ordegrootte 90%) van de zuurstof uit de olie is verwijderd.

Projecties zijn voorgesteld voor specifieke kritieke prestatie-indicatoren (incl. overall koolstof opbrengst, investeringen, kostprijs transportbrandstof en waterstofverbruik. Voor wat betreft kostprijs is een eerste indicatie als volgt:

- Een indicatie van de kostprijs van pyrolyse vloeistoffen is ruwweg tussen €150/t (residu streams, ne plant) tot €300/t_{PL} (Empyro).
- Op de lange termijn lijkt de prijs voor SPO ongeveer 320-370 €/t_{SPO} van geavanceerde biobrandstoffen (uitgaande van 150 €/t voor de pyrolyse vloeistoffen).
- Voor de volledige zuurstofvrije olie (SDPO) zijn de kostprijzen in de range van 950 tot 1200€/t, uitgaande van pyrolyse vloeistoffen van 150 €/t.

De productie van hernieuwbare diesel uit pyrolyse vloeistof toont een totale impact van -25 g CO₂eq/MJ. De negatieve impact geeft aan dat broeikasgasemissies worden voorkomen door het produceren van hernieuwbare diesel, en dit komt door de vervanging van

aardgas door de co-producten die worden gevormd tijdens de hydrogenatie stappen. Deze vervanging resulteert in een impact van -43 g CO₂eq/MJ. De grootste positieve effecten zijn afkomstig van het pyrolyse proces (9.2 g CO₂eq/MJ) en de waterstofproductie (6.8 g CO₂eq/MJ).

Het opwerken van pyrolyse vloeistoffen naar brandstoffen is een lopend onderzoek, waarin KOP een belangrijke stap heeft vervuld in het formuleren van de benchmark. Inzichten hebben geleid tot de meest waarschijnlijk scenario's voor implementatie van pyrolyse vloeistoffen.

De belangrijkste boodschap van dit werk is dat het de stelling ondersteunt dat de pyrolyse route de meest interessante, want meest kosteneffectieve, route is van biomassa naar 2G transportbrandstoffen. Het pyrolyse proces is commercieel beschikbaar, met Empyro als vlaggenschip, en initiatieven in Scandinavië. De bottleneck echter is de stabiliteit van de katalysatoren voor de hydrogenering van de vloeistoffen om zogenaamde SPO te maken. Picula katalysatoren lijken daarvoor het meest actief en selectief, maar deze deactiveren te snel. Een factor 10 in verlenging van de stand tijd lijkt hiervoor noodzakelijk als eerste iteratie slag (van 200 naar 2000 uur) is noodzakelijk.

Deze deactivatie is een samenspel van factoren, waar met name uitloging van actieve metalen enerzijds en zwavelafzetting anderzijds een belangrijke rol spelen.

Vervolgonderzoek is vereist om uitloging van metalen (waarschijnlijk primair bij lage temperaturen < 100°C) te voorkomen dan wel te controleren.



BTG Biomass Technology Group BV
Josink Esweg 34, 7545 PN Enschede
Postbus 835, 7500 AV Enschede
T. + 31 (0)53 486 1186
F. +31 (0)53 486 1180
W. www.btgworld.com
E. secretariaat@btgworld.com

A vertical banner on the right side of the page. It features a photograph of a dense forest of green trees against a clear blue sky. The image is oriented vertically, with the top of the trees at the bottom of the banner and the bottom of the trees at the top. The text 'Your partner in bioenergy' is written vertically in a white, sans-serif font, following the curve of the banner.

Your partner in bioenergy