



## **Overzicht initiatieven rond bio-aromaten (mei 2014 update)**

Platform Agro-Papier-Chemie

Mei 2014

Gert-Jan Gruter (Avantium), Edith Engelen (APC)

*Dit overzicht is opgesteld door het Platform Agro-Papier-Chemie, een samenwerkingsverband tussen de agrosector en de papierindustrie verenigd in het Dutch Biorefinery Cluster en de chemische industrie verenigd in VNCI. Het is een state of the art beschrijving. Wanneer nieuwe informatie en initiatieven beschikbaar komen, zal dit document worden aangepast. Suggesties, correcties en aanvullingen op de informatie in dit document kunnen worden gestuurd aan [edith.engelen@rvo.nl](mailto:edith.engelen@rvo.nl).*

## Inhoudsopgave

Samenvattend overzicht	3
1. Virent Inc. (Madison, WI, USA)	8
2. GEVO Inc. (Englewood, CO, USA)	8
3. Avantium + WUR (Amsterdam/Wageningen, NL)	9
4. Avantium + The Coca-Cola Company (Amsterdam, NL/Atlanta GA, USA)	9
5. Micromidas (Michigan Molecular Institute, West Sacramento, CA, USA)	10
6. UOP LLC (Morristown, NJ, USA)	10
7. Isobutanol platform Rotterdam (NL, o.a. Deltalinqs)	11
8. Amyris (Emeryville, CA, USA)	11
9. University of North Carolina at Chapel Hill (UNC, NC, USA)	12
10. Iowa State University (Ames, IA, USA)	12
11. Genomatica Inc. (San Diego, CA, USA)	13
12. Progression-Industry B.V. (Delft, NL)	14
13. CatchBio (Utrecht, NL)	15
14. Biochar en biophenolen (NL, ECN, WUR, RUG, Aston University)	15
15. Anellotech Inc. (Pearl River, NY, USA)	15
16. Bio-BTX BV (Groningen, NL)	16
17. Nettenergy (Boskoop, NL)	16
18. Milena (ECN, NL)	17
19. Katalytische raffinage van terpenen uit houtpulp (Stora Enso Oyj, VTT)	17
20. Biorizon (NL, TNO, VITO, Green Chemistry Campus)	18
21. a. In planta route WUR (Wageningen, NL)	19
b. Sabic Innovative Plastics (Pittsfield, MA, USA)	19

## Samenvattend overzicht

De meest ver gevorderde initiatieven volgen ruwweg drie verschillende strategieën:

- (1) "Reforming" naar brandstoffen met paraxyleen (pX) als bijproduct
- (2) Vanuit koolhydraten via isobutanol –isobuteen- isoocteen naar pX
- (3) BTX uit lignine

Het voordeel van de reforming route (1; Anellotech, Virent) is dat lignocellulose afval als grondstof kan worden gebruikt (goedkoop). Nadeel is dat de business case staat of valt met een economische outlet van de fuels, wat een veel grotere productstroom is dan paraxyleen (pX). Voor iedere benodigde 100 kt bio pX uit een reforming proces zal al snel 1 miljoen ton fuel worden geproduceerd. Paraxyleen is een grondstof waaruit tereftaalzuur (PTA) wordt geproduceerd, hetgeen weer een grondstof is voor PET. De huidige productiegrootte bedraagt circa 300-1500 kton PTA per plant. Deze cijfers geven aan dat een economische outlet voor de fuels noodzakelijk is voor de business case.

De biobased PET-vervangers worden onder meer toegepast in drankverpakkingen (bio-PET flessen). Een aantal toonaangevende brand owners heeft aangegeven dat zij alleen bio-PET willen inkopen met de garantie dat het gekochte product ook fysiek biogebaseerd is. Wanneer zowel fossiele als biologische grondstoffen in dezelfde plant als feedstock worden ingevoerd, kan geen garantie gegeven worden op hoeveel % biobased het geproduceerde pX fysiek is (een rekenkundig gemiddelde over de totale output kan op basis van de input van biomassa wel gegeven worden, maar dat wil niet zeggen dat een bepaalde hoeveelheid pX ook fysiek ditzelfde percentage biobased is). Dit betekent dat pX voor deze brand owners in dedicated biobased fabrieken zal moeten worden geproduceerd.

Het grote nadeel van de koolhydraten route via isobutanol (2; Gevo) is dat ten opzichte van de reforming route de fermentatie moet starten vanuit duurdere oplosbare suikers (glucose). De efficiency van deze route is buitengewoon ongunstig. Suiker moleculen (12 C's en 12 O's) moeten worden omgezet naar pX (8 C's en geen O's). Zelfs als alle stappen een 100% opbrengst hebben is 3.3 ton glucose (C6) nodig om 1 ton bio pX (C8) te maken. Als bijproducten wordt per ton pX 1.7 ton CO<sub>2</sub> en 0.6 ton water gevormd (geen credits!). In werkelijkheid wordt naast deze reactie ook een grote hoeveelheid octanen gevormd (volgens Gevo zelfs 6x zoveel als pX). Voor deze octanen geldt ook dat voor iedere ton octaan 3.3 ton glucose nodig is en dat 1.7 ton CO<sub>2</sub> en 0.8 ton water worden gevormd. Aangezien de octanen slechts een outlet als fuel hebben kan dit proces alleen economisch zijn bij zeer lage glucose prijzen (Gevo rekent zelf met \$50/ton).

De productie van BTX (benzeen, toluen, xyleen) uit lignine (3) lijkt een interessante optie omdat lignine een zeer lage restwaarde heeft, vaak niet hoger dan de verbrandingswaarde. Door de opkomst van bioraffinage technologie wordt het mogelijk om lignocellulosehoudende biomassastromen te verwerken (2<sup>e</sup> generatie), waardoor er waarschijnlijk grote hoeveelheden lignine beschikbaar zullen komen. De maximale BTX (en dus de pX) opbrengst uit lignine is echter zeer laag (10-20% BTX maximaal) waarbij de rest van de lignine bijvoorbeeld wordt vergist naar biomethaan.

In April 2014 verscheen een interessant review door de Plant PET Technology Collaborative (PTC: The Coca-Cola Company, P&G, Heinz, Ford and Nike): Biobased Terephthalic Acid Technologies: A literature Review (Collias *et al.* Ind. Biotech. **2014**, *10*, 1-15). In dit review wordt geen uitspraak gedaan over de economische haalbaarheid van de verschillende routes maar wel wordt aangegeven wat de “atom efficiency” is van de verschillende routes:

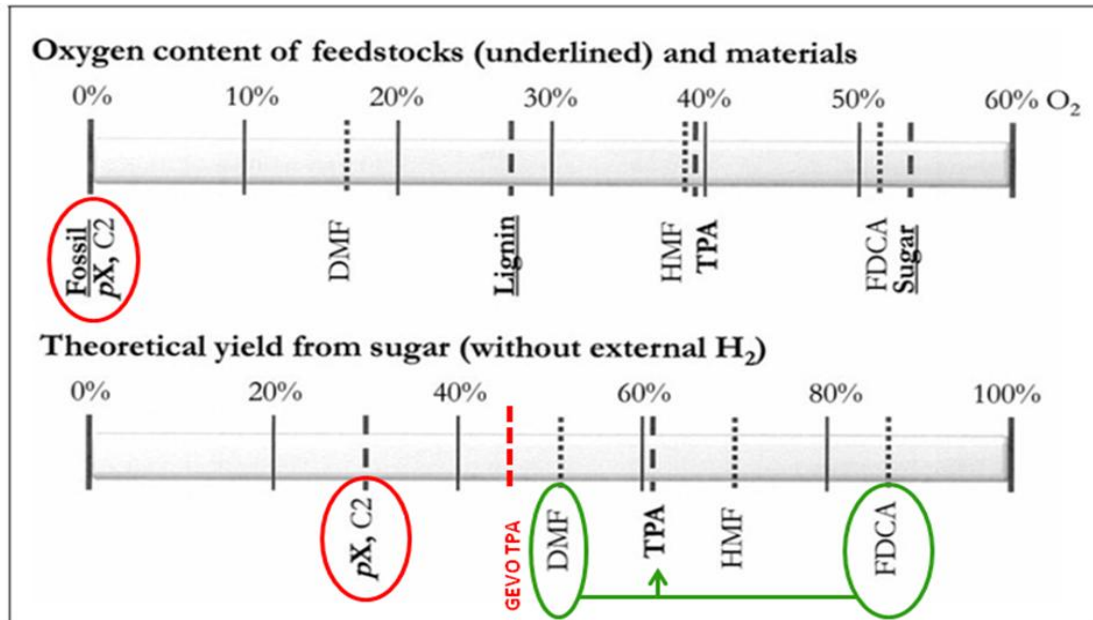


Fig. 3. Oxygen content of feedstocks and materials, and theoretical yield of materials from sugar (without use of external hydrogen); C2 is ethylene.

De 61.5% theoretische maximale yield van TPA uit suiker geldt alleen voor de route uit furanen: C6 furan + ethyleen komt uit 1.5 C6 suiker molecuul (aangegeven in groen). De andere routes (zoals GEVO) gebruiken 2 suiker molekulen om 1 molecuul paraxyleen of TPA te maken (aangegeven in rood) en geven een 46% maximum yield.

Tabel 1. Samenvattend overzicht industriële initiatieven op gebied van bio-aromaten

Initiatief	Wie	Feedstock	Technologie	Eindproduct	Status
Virent	Virent, Cargill, Shell, Honda	koolhydraten (C5/C6)	aqueous phase reforming + heterogene katalyse	mengsel bio-BTX en alkanen	pilot plant in Texas
GEVO	GEVO, South Hampton Resources, Toray Industries	koolhydraten	fermentatie tot isobutanol (met GMO's); dehydratatie + dimerisatie + dehydrogenation tot paraxyleen	paraxyleen (grondstof voor PTA)	commerciële productie isobutanol, plannen voor pilot PX; samenwerking met Toray voor omzetting PX-PTA
Avantium	Avantium, WUR	koolhydraten	3-staps synthese	di-/tri-acid aromates, o.a. 1,2- 1,3- (isophtalic) 1,2,3- and 1,2,4-triacids	onderzoeksfase, patent aangevraagd
Avantium	Avantium en The Coca-Cola Company	koolhydraten	3-staps synthese	toluene, p-xyleen en PTA (uit pX en uit FDCA)	onderzoeksfase, patent aangevraagd
Micromidas	Micromidas en MMI (Michigan Molecular Institute)	koolhydraten	Diels Alder van dimethylfuraan en etheen naar PX	PTA	onderzoeksfase patent aangevraagd
UOP	UOP	koolhydraten	Diels Alder van dimethylfuraan en etheen naar PX	PTA	onderzoeksfase patent aangevraagd
Isobutanol platform	o.a. Deltalinqs, Havenbedrijf Rotterdam	koolhydraten	fermentatie (GEVO); omzetting van isobutanol naar p-xyleen is onderzoeksvraag	isobutanol	haalbaarheids-onderzoek, focus op isobutanol
Amyris	Amyris (via acquisitie van Draths Corporation in 2011)	koolhydraten	fermentatie tot muconic acid, een bouwsteen van bio-PTA	mocuonic acid, daarna conversie tot PTA	oorspronkelijk gepatenteerd door Drath, geen recente ontwikkelingen bekend

Initiatief	Wie	Feedstock	Technologie	Eindproduct	Status
UNC	University of North Carolina at Chapel Hill	koolhydraten	trimerisatie van bio-etheen (uit ethanol) naar 1-hexeen; disproportionering naar hexaan en hexadien; Diels-Alder met etheen naar dimethylcyclohexeen; dehydrogenering naar PX.	PX	Onderzoeksfase, patent aangevraagd
Iowa State University	Iowa State University	Furfural of succinic acid	zelf condensatie van malic acid met rokend zwavelzuur geeft het pyron coumalic acid; Diels-Alder met in situ verkregen 2-methoxypropeen geeft p-toluic acid	4-methylbenzoic acid (p-toluic acid)	scientific paper
Genomatica	Genomatica	koolhydraten	fermentatie van koolhydraten met genetisch gemodificeerde microorganismen naar PTA of precursors zoals p-toluic acid	PX, p-toluic acid, p-toluic aldehyde, 4-carboxybenzaldehyde (4-CBA)	patenten aangevraagd
Progression Industry	Progression Industry, TUE, Maersk (cycloX)	lignine	depolymerisatie lignine tot o.a. anisol (methoxybenzeen)	methoxybenzeen, ethanol	patent aangevraagd, MoU met Maersk voor afname 50kt/yr, kleinschalige demoproductie bij TUE vanaf 2015
CatchBio	Universiteit Utrecht	lignine	katalytische depolymerisatie lignine gevolgd door katalytische de-oxygenatie	BTX, fenolen	onderzoeksfase

Initiatief	Wie	Feedstock	Technologie	Eindproduct	Status
ECN, WUR	ECN, WUR, RUG, Aston University	lignine	fluidised bed pyrolyse tot biochar en biofenolen	biochar en biofenolen	onderzoek
Anellotech	Anellotech, University of Massachusetts-Amherst	reststromen	drogen + malen reststromen, fluid bed reactor met zeoliet katalysator (hoge temp. Pyrolyse)	mengsel van aromaten	demonstratie-fase
Bio-BTX BV	Bio-BTX BV (joint venture van KNN Group en Syncom), RUG	reststromen (diverse droge stromen zoals hout, lignine, cellulose)	chemokatalytisch	mengsel bio-BTX	proof of concept op bench scale (500 gram input per uur)
Nettenergy	Nettenergy BV, Boskoop-NL	houtachtige reststromen	flash pyrolyse in combinatie met individuele product scheiding	mengsel van aromaten en individuele chemicaliën	demonstratie-fase: PyroFlash, lab fase: selectieve extractie
Milena	ECN	droge reststromen (hout, lignine e,d,)	Milena is vergassings-technologie, BTX bijproduct	mengsel bio-BTX	vergasser pilotschaal (150 kg/hr), BTX-verwijdering labschaal
VTT	VTT Finland	houtpulp (crude sulfur turpentine (CSF) afkomstig uit Kraft pulpproces)	productie p-cymene uit houtpulp via katalytische conversie en ontzwaveling in één processtap, dan conversie naar tereftaalzuur.	p-cymeen, daarna conversie tot TA	patent gepubliceerd juni 2013
Biorizon	GCC, TNO, VITO,	* lignine * suikers, furfural	* depolymerisatie lignine tot alkylphenolen * furfural/HMF reductie gevolgd door Diels-Alder cyclo-additie tot o.a. xylenen en phtalaten	* alkylphenol * o.a. xylenen, phtalaten	roadmap is ontwikkeld

Initiatief	Wie	Feedstock	Technologie	Eindproduct	Status
In planta productie terpenen	WUR-PRI; Publicatie door University of York, patent bij Sabic	reststromen citrusverwerking, nachtschade planten	plantenveredeling	limoneen, omzetting naar PTA mogelijk	
Sabic Innovative Plastics	Sabic Innovative Plastics	reststromen citrusverwerking, nachtschade planten	Terpenen en terpenoiden zoals pineen en limonene uit citrus schillen	limoneen, omzetting naar PTA mogelijk	patent Sabic, proof of concept

## 1. Virent (VS)

### Focus

Productie van p-xyleen uit waterige koolhydraatoplossingen.

### Feedstock

Plantaardige suikers.

### Technologie

Virent's aqueous phase reforming technologie maakt gebruik van heterogene katalysatoren bij gematigde temperaturen (450 to 575 K) en drukken (10 to 90 bar), in een aantal in serie en parallel geschakelde reacties bedoeld om de zuurstof in de grondstof te reduceren. Het gaat om de volgende reacties: (1) reforming om waterstof te genereren, (2) dehydrogenatie van alcoholen/hydrogenatie van carbonylen; (3) deoxygenatie reacties; (4) hydrogenolyse; en (5) cyclisatie. Virent heeft ontdekt dat de mono-geoxygeneerde verbindingen die gevormd worden (bv. alcoholen, ketonen and aldehydes) omgezet kunnen worden in niet-oxygeneerde koolwaterstoffen in een continu proces met conventionele katalytische condensatie en hydratatie technieken. Virent's productieproces voor bio-paraxyleen (met de merknaam BioFormPX) maakt gebruik van het APR proces gevolgd door een gemodificeerde zuur condensatie katalyse (ZSM-5), hetgeen een stroom oplevert met de merknaam BioFormate™. In de zuur condensatie stap worden de APR producten omgezet in een mengsel van koolwaterstoffen, waaronder paraffinen, aromaten and olefinen.

(ratio alkanen (mengsel C8/C12) : aromaten ~10 : 1)

### Betrokken partijen

Virent werkt samen met onder meer Cargill, Shell en Honda.

### Financiering

Meerdere subsidies ontvangen van US Departments of Commerce, Energy & Agriculture.

## 2. GEVO (VS)

### Feedstock

Koolhydraten.

### Technologie

Gevo heeft op labschaal biobased paraxyleen gemaakt uit (via fermentatie geproduceerd) isobutanol via conventionele chemische processen zoals dehydratatie (naar iso-buteen),



dimerisatie naar iso-octeen en cyclisatie/dehydrogenering. In augustus 2012 meldt GEVO dat het in Leverage-Minnesota de eerste commerciële biobased isobutanol heeft geproduceerd in 250.000 gallon fermenters. Gevo heeft plannen om een pilot neer te zetten voor de productie van biobased paraxyleen (~15 kta) en hoopt commerciële productie te starten in 2014.

*Betrokken partijen*

South Hampton Resources (PX) en Toray Industries (bio-PET).

### 3. Avantium en WUR

*Focus*

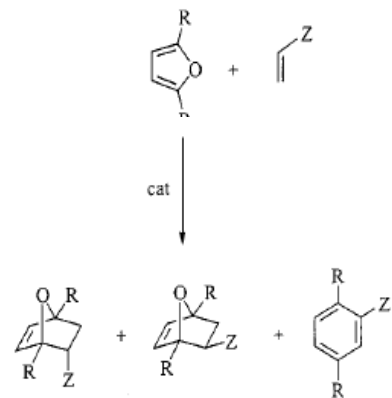
De productie van 1,2- en 1,3- benzeendicarbonzuur en 1,2,3- en 1,2,4-benzeentricarbonzuur.

*Feedstock*

Koolhydraten.

*Technologie*

Driestapssynthese waarbij uit suikers furanen geproduceerd worden. Door een Diels-Alder reactie met een olefine gevolgd door de-hydratie worden C6 aromaten gevormd. Omdat als start materialen 2- en 2,5 gesubstitueerde furanen en mono-gesubstitueerde olefinen worden gebruikt kunnen alleen 1,2-, 1,3-, 1,2,3- en 1,2,4-gesubstitueerde aromaten worden verkregen. Na oxidatie worden 1,2- en 1,3- benzeendicarbonzuur en 1,2,3- en 1,2,4-benzeentricarbonzuur verkregen. (paraxyleen en PTA vallen niet in de scope (kunnen alleen worden gevormd uit 2,5-gesubstitueerde furanen met etheen. Patent is aangevraagd (WO2013/048248).



*Betrokken partijen*

Avantium, WUR.

*Meer informatie*

Ed de Jong, [Ed.deJong@avantium.com](mailto:Ed.deJong@avantium.com).

### 4. Avantium en The Coca-Cola Company

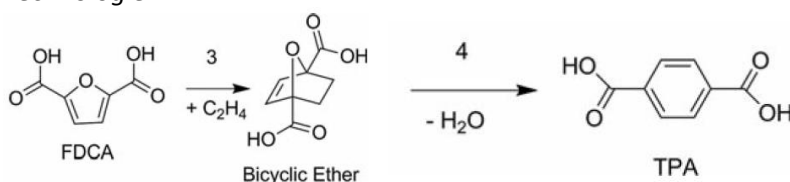
*Focus*

De productie van toluen, paraxyleen (zie Micomidis en UOP in volgende secties) en tereftaalzuur.

*Feedstock*

Koolhydraten.

*Technologie*



Driestapssynthese waarbij uit suikers furanen geproduceerd worden. Door een Diels-Alder reactie met ethyleen gevolgd door de-hydratie worden C6 aromaten gevormd. Omdat als start

materialen 2- en 2,5 gesubstitueerde furanen en ethyleen wordt gebruikt kunnen alleen mono- en para di-gesubstitueerde aromaten worden verkregen. Na oxidatie worden benzoëzuur en tereftaalzuur verkregen. Daarnaast wordt PTA ook direkt verkregen door de Diels-Alder reaktie van Furaan Dicarbonzuur (FDCA) met etheen. Patent is aangevraagd (WO2014/065657).

**Betrokken partijen**

Avantium, The Coca-Cola Company.

**Meer informatie**

Gert-Jan Gruter, [gert-jan.gruter@avantium.com](mailto:gert-jan.gruter@avantium.com).

## 5. Micromidas

**Focus**

Micromidas en Michigan Molecular Institute (MMI) werken samen aan de route cellulose → (chloromethyl)furfural (CMF) → dimethylfuran → PX → PTA

**Feedstock**

C6 koolhydraten/ cellulose

**Technologie**

Zie 6

**Betrokken partijen**

MicroMidas en MMI

**Financiering**

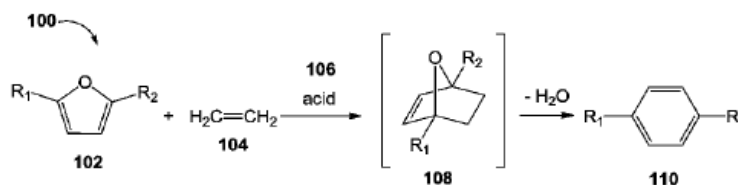
Niet bekend.

**Meer informatie**

[www.micromidas.com](http://www.micromidas.com)

Patrick Smith at MMI

WO2013/040514



## 6. UOP

**Focus**

Zie 5, Micromidas.

**Feedstock**

Fructose/glucose → HMF → dimethylfuran (DMF) → PX

**Technologie**

Zie 6 en 7.

**Betrokken partijen**

Niet bekend.

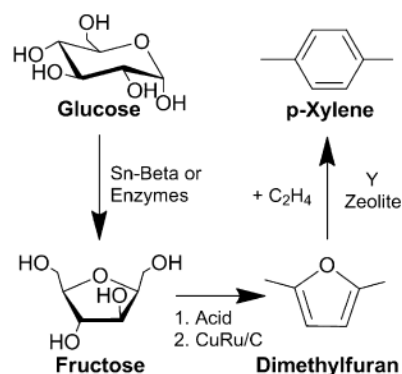
**Financiering**

Niet bekend.

**Meer informatie**

US2010/0331568.

<http://www.uop.com>



## 7. Isobutanol platform

### *Focus*

Het Isobutanolplatform start in 2013 en biedt vanaf 2015 zicht op biobrandstoffen voor 10% bijmenging, afkomstig uit tweede generatie biomassa zoals suikerbietenpulp en andere in de haven beschikbare reststromen. Tegelijk richt de werkgroep zich intensief op nieuwe biobased toepassingen zoals recyclebare kunststoffen en voor jetfuels. Daarvoor zijn nieuwe en bestaande partijen nodig die in biobased materialen en productie gaan investeren. Voor grote investeringen in nieuwe veelbelovende technologieën is piloting nodig. Het programma dient ertoe om in fase 1 te onderzoeken of een groen Isobutanol Platform zowel technisch als financieel haalbaar is en indien dit het geval is, welke vervolgstappen gemaakt moeten worden om tot commercialisatie te komen. In fase 2 (2014 en verder) wordt in een pilot plant het productieproces getest. Isobutanol is een building block van waaruit p-xyleen kan worden gemaakt.

### *Feedstock*

In eerste instantie wordt gekeken naar gebruik van duurzaam geproduceerde suiker als eerste generatie grondstof voor fermentatie. Daarnaast wordt onderzocht in hoeverre tweede generatie reststromen van de suikerbiet (zoals bietenpulp), raapzaadschroot, etc kunnen dienen als grondstof. Parallel wordt gekeken naar het gebruik van hernieuwbare grondstoffen uit andere gewassen, zoals derde generatie biomassa: zeewier en algen.

### *Technologie*

De haalbaarheidsfase heeft een doorlooptijd van 1,5 jaar (januari 2013 tot medio 2014) en heeft als beoogd resultaat een financiële en technologische haalbaarheid van een biobased isobutanol platform op basis van fermentatie uit suiker en/of reststromen. Bij gebleken haalbaarheid worden vervolgstappen voor commercialisatie geïdentificeerd en wordt deze afgesloten met een gedetailleerde beschrijving van een pilot plant. Fase 2 richt zich op het testen van de isobutanol productie in de pilot plant. Tot de onderzoeksvragen behoort ook de omzetting van isobutanol in paraxyleen.

### *Betrokken partijen*

Deltalinqs, Havenbedrijf Rotterdam, gemeente Rotterdam, Provincie Zuid-Holland en DCMR. Daarnaast de bedrijven Suikerunie, Indorama, GTBE Company, SkyNRG, Zirk, AVR en de kennisinstellingen ECN, WUR, TUD, UU.

### *Financiering*

Het project is een onderdeel van het programma BioPort Rotterdam. De projectkosten bedragen € 2.780.000.

### *Meer informatie*

Deltalinqs, Paul Braams: 010 4020316 [braams@deltalinqs.nl](mailto:braams@deltalinqs.nl)

## 8. Amyris: muconic acid platform

### *Focus*

In 2011 heeft Amyris Draths Corporation overgenomen. Draths was een spin-off van Michigan State University en ontwikkelaar van een fermentatieroute om uit koolhydraten muconic acid te produceren, een bouwsteen voor PTA.

### *Feedstock*

Koolhydraten (suikers).

### *Technologie*

The Draths-Frost synthese start met de conversie van glucose in cis,cis-muconic acid. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een enkele, genetisch gemodificeerde microbe.

Betrokken partijen

Amyris

Financiering

Niet bekend.

## 9. University of North-Carolina at Chapel Hill: 4 etheen → paraxyleen (4 stappen)

Focus

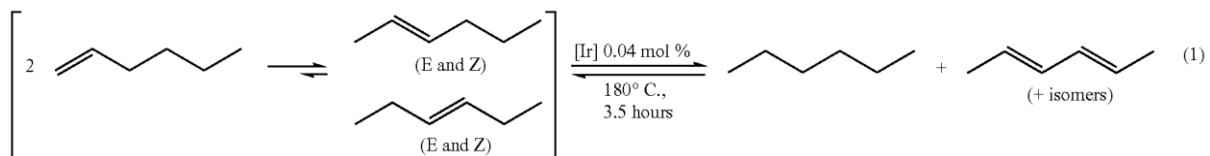
Trimerisatie van bio-etheen (uit ethanol) naar 1-hexeen; disproportioneerend naar hexaan en hexadien; Diels-Alder met etheen naar dimethyl-cyclohexeen; dehydrogenering naar PX.

Feedstock

Koolhydraten (suikers).

Technologie

Etheen trimerisatie naar 1-hexeen is commercieel. De rest van de stappen niet. Hexeen disproportioneerend is niet erg selectief. De beste yield genoemd in het patent is 33% mixed hexadienen. Van de mixed hexadienen kan alleen de 2,4-trans,trans-hexadien isomeer (hoeveelheid in het mengsel onbekend) worden omgezet naar 1,4-dimethylcyclohex-2-een. In het patent wordt een reactietijd van 48 uur bij 250°C en 100 bar etheen druk beschreven. Ook in dit geval is 3.5 ton glucose nodig om 1 ton etheen te maken. Basic patent gefiled: US2013/0237732.



Betrokken partijen

UNC

Financiering

Niet bekend.

## 10. Iowa State University: methyl coumalate + 2-methoxypropeen → p-toluic acid

Focus

Hele serie van aromaten beschreven uit Diels-Alder reacties van methyl coumalate met ketalen, ortho esters of vinyl ethers in 60 -95% yield.

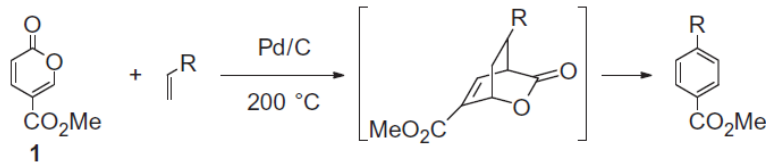
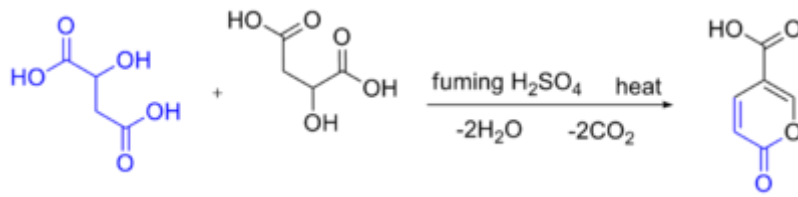
Feedstock

Furfural of succinic acid.

Technologie

[Zelf-condensatie](#) van malic acid met rokend zwavelzuur geeft het pyron coumalic acid.

[Racemisch](#) malic acid wordt industrieel geproduceerd middels de dubbele hydratatie van [maleic anhydride](#). In 2000 werd in de USA 5kt per jaar geproduceerd.



**Scheme 1.** General reaction using terminal alkenes to yield aromatic products.

De Diels Alder van in situ gevormd 2-methoxypropenen (uit 2,2-dimethoxypropan) gaf p-toluic acid (Scheme 1; R = Me) in 89% opbrengst. De resultaten zijn beschreven in een scientific paper (Lee *et al.* Tet. Lett. **2013**, 54, 2366). P-toluid acid is een intermediair.

*Betrokken partijen*

Iowa State University.

*Financiering*

NSF.

## 11. Genomica: PTA of precursors in 1 stap uit koolhydraten met GMO

*Focus*

Fermentatie van koolhydraten met genetisch gemodificeerde microorganismen naar PTA od precursors zoals p-toluic acid,

*Feedstock*

Koolhydraten (suikers).

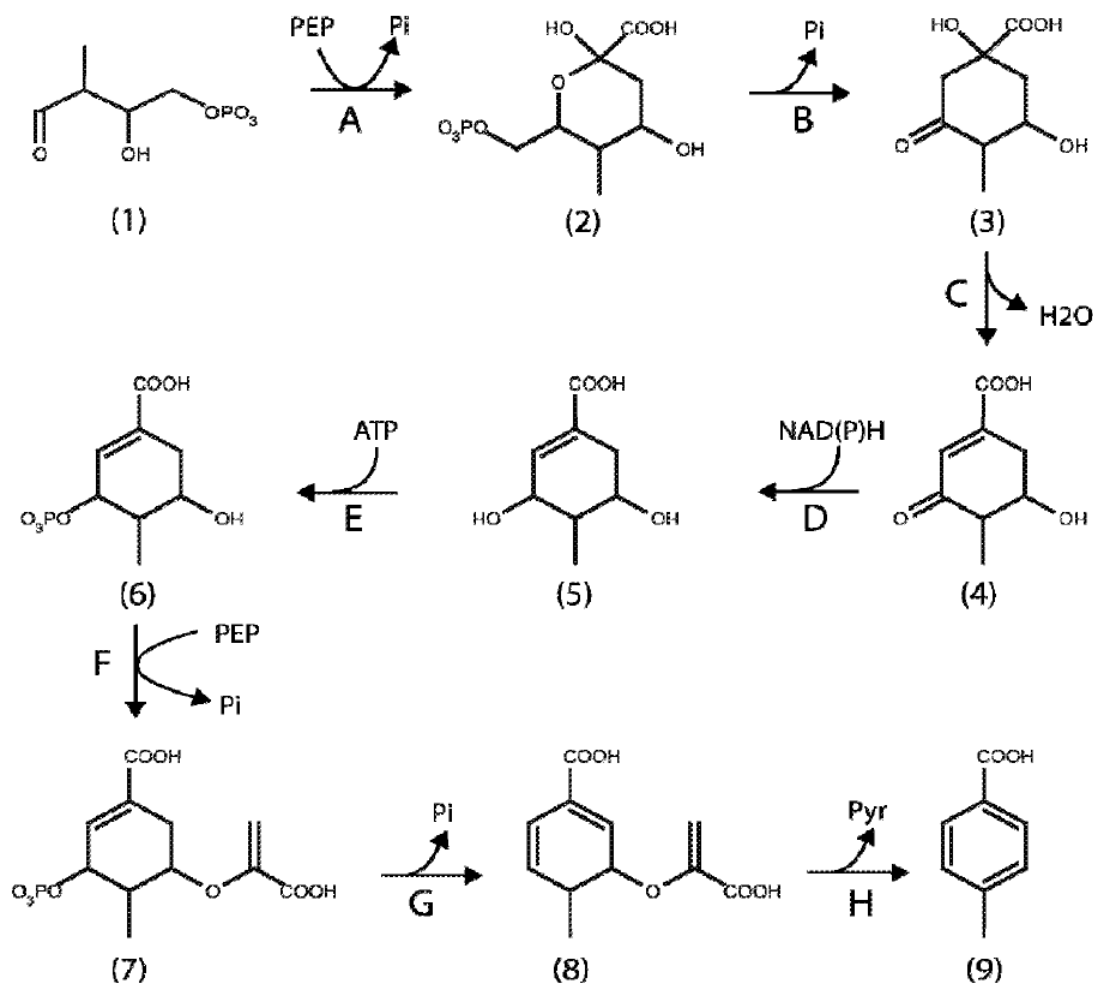


FIG. 4

Betrokken partijen

UNC

Financiering

Niet bekend.

## 12. Progression Industry

Focus

Progression Industry is een spin-off van de faculteit werktuigbouwkunde van de TUE, gestart door Michiel Boot. De focus ligt op de productie van cyclohexanon, ofwel methoxybenzeen, uit lignine. Beoogde toepassing is in eerste instantie scheepsbrandstof voor de maritieme sector. Cyclohexanon wordt gemengd met diesel en onderdrukt de roetuitstoot van dieselmotoren.

Feedstock

Lignine.

### *Technologie*

Kraakproces zonder zuurstof hetgeen leidt tot depolymerisatie van lignine tot o.a. anisol (methoxy-benzeen).

### *Betrokken partijen*

Progression Industry heeft in het voorjaar van 2013 een MoU met Maersk Oil Trading, de Deense rederij die alle schepen van Maersk van brandstof voorziet, voor afname van 50kt/yr. Progression bereidt een kleinschalige demoproductie bij TUE voor vanaf 2015.

### *Financiering*

Valorisation grant van STW.

### *Meer informatie*

Michiel Boot, [GREEN@progression-industry.com](mailto:GREEN@progression-industry.com).

## **13. CatchBio**

### *Focus*

Katalytische valorisatie van lignine in phenolen en aromaten.

### *Feedstock*

Lignine.

### *Technologie*

Katalytische depolymerisatie van lignine via liquid phase reforming, gevolgd door katalytische hydrode-oxygenatie tot BTX en fenolen.

### *Betrokken partijen*

Universiteit Utrecht.

### *Meer informatie*

Bert Weckhuysen, [b.m.weckhuysen@uu.nl](mailto:b.m.weckhuysen@uu.nl).

## **14. Biochar en biophenolen**

### *Focus*

De productie van biochar en biophenolen uit lignine.

### *Feedstock*

Lignine, verkregen uit tarwestro en wilg via een organsolv voorbehandeling.

### *Technologie*

Fluidised bed pyrolyse tot biochar en biophenolen.

### *Betrokken partijen*

ECN, WUR, RUG, Aston University; BASF, Bayer en Avantium in industriële adviesraad.

### *Financiering*

EOS-LT project LignoValue (EOS-LT05011).

### *Meer informatie*

Paul de Wild, [dewild@ecn.nl](mailto:dewild@ecn.nl).

## **15. Anellotech (VS)**

### *Focus*

Anellotech is in 2008 opgericht. Anellotech heeft een proces ontwikkeld om aromaten uit reststromen te produceren, het CFP proces (catalytical fast pyrolysis). CFB is een vinding van prof Huber van University of Massachusetts. In oktober 2012 is het eerste patent op dit proces in de

VS verleend. Maart 2013 heeft Anellotech aangekondigd om eind 2013 hoeveelheden van ca. 100 kg bioBTX (benzeen en toluen) te produceren voor applicatie onderzoek door strategische partners.

*Feedstock*

Reststromen.

*Technologie*

Biomassa reststromen worden gedroogd en gemalen. Vervolgens volgt een pyrolysestap (fluid bed reactor met zeolietkatalysator) met als eindproduct een mengsel van aromaten, waaronder BTX. Kenmerkend voor het proces is dat alle reactiestappen in één reactor plaatsvinden.

*Betrokken partijen*

Niet bekend.

## 16. Bio-BTX BV

*Focus*

De productie van BTX (benzeen, toluen, xyleen) uit laagwaardige biomassa.

*Feedstock*

Laagwaardige biomassa. Bio-BTX heeft tot nu toe gewerkt met hout, cellulose, lignine, miscanthus en ontkingslib. Men claimt ook allerlei soorten organische afvalstromen te kunnen verwerken. Samen met afvalverwerkingsbedrijf Attero onderzoekt Bio-BTX de omzetting van verschillende afvalstromen naar bioBTX.

*Technologie*

Thermochemische conversie met behulp van katalysatoren. Het product is een gas dat na condensatie en zuiveringsstap ondergaat. Bio-BTX claimt een energetisch rendement van 35%. Bio-BTX heeft een proefopstelling gebouwd bij de chemische technologie werkgroep van prof. Heeres op de RUG en op kg-schaal BTX geproduceerd (capaciteit proefopstelling: 0,5 kg input/uur). Hierbij kwam ook een grote reststroom vrij.

*Betrokken partijen*

BioBTX is een Gronings bedrijf, Joint Venture van Syncom en KNN Groep. Samenwerking vindt plaats met de Rijksuniversiteit Groningen. Cor Kamminga is CEO, André Heeres CSO en Niels Schenk COO.

*Financiering*

In eerste instantie is ondersteuning ontvangen vanuit de Provincie Groningen en EU. Nu zorgt contractonderzoek voor derden voor een deel van de cashflow. Daarnaast heeft BioBTX een MIT subsidie voor het maken van een showcase van 100% biobased PET. Hierin werkt men samen met Dufor/Cumapol.

*Meer informatie*

Niels Schenk, n.j.schenk@biobtx.nl

## 17. Nettenergy

*Focus*

Productie van biochar, 2<sup>e</sup> generatie pyrolyse olie en houtazijn als basis voor bio-chemicaliën en biophenolen.

*Feedstock*

Houtachtige biomassa

*Technologie*

In-house ontwikkelde PyroFlash technologie produceert 2<sup>e</sup> generatie (droge) pyrolyse olie dat als feedstock wordt gebruikt voor een selectief extractie proces van aromaten. De mobiele Pyroflash installatie verwerkt 50-100kg/h aan biomassa.



### *Betrokken partijen*

Nimaro Ageno Consult

### *Financiering*

Top Sector Bio Based Economy MIT (MIT-BI13204)

### *Meer informatie*

Rob Vasbinder, [rob.vasbinder@nettenergy.com](mailto:rob.vasbinder@nettenergy.com)

## **18. Milena**

### *Focus*

De Milena technologie is een vergassingstechnologie, die primair is ontwikkeld voor de productie van gas voor motoren, turbines en recent ook SNG (aardgas uit biomassa). De BTX is een bijproduct, een deel van het gas. Op dit moment circa 10% op energiebasis zonder enige vorm van optimalisatie. Er zijn opties om de BTC-opbrengst te verhogen, ECN geeft aan dat verdubbeling al is gehaald.

### *Feedstock*

De Milena technologie is brandstofflexibel. ECN heeft getest met afval en hout is getest en is voornemens ook testen met lignine en bioreststromen uit te gaan voeren.

### *Technologie*

De vergassingstechnologie Milena is in feite een snel pyrolyseproces. Na vergassing volgt teerverwijdering via het eveneens door ECN ontwikkelde OLGA-proces. Het teer wordt teruggevoerd aan de vergassingsinstallatie, via scrubbing worden BTX en organisch zwavel afgescheiden.

### *Betrokken partijen*

ECN

### *Financiering*

De Milena technologie is via diverse technologie ontwikkeling programma's van het Ministerie van Economische Zaken ondersteund.

### *Meer informatie*

Bram van der Drift, [vanderdrift@ecn.nl](mailto:vanderdrift@ecn.nl)

## **19. Stora Enso Oyj, VTT: Katalytische raffinage van terpenen uit houtpulp**

### *Focus*

In de papierindustrie wordt het Kraft proces gebruikt om hout te converteren tot houtpulp die bestaat uit nagenoeg zuivere cellulosevezels. Hiertoe wordt verkleind hout behandeld met een mengsel van natriumhydroxide en natriumsulfide. Het belangrijkste bijproduct van dit proces is crude sulfate turpentine (CSF). VTT heeft een proces ontwikkeld dat CSF omzet in p-cymene, een aromatische koolwaterstof die als grondstof kan dienen voor de productie van polymeren en fijnchemicaliën.

### *Feedstock*

Terpenen. Oorsprong: turpentine, afkomstig uit de destillatie van hars uit naaldbomen en CST, bijproduct van het Kraft proces.

### *Technologie*

Katalytische conversie (zeoliet katalysator) in gasfase bij temperaturen van 300-350°C.

### *Betrokken partijen*

Stora Enso Oyj, VTT (Finland)

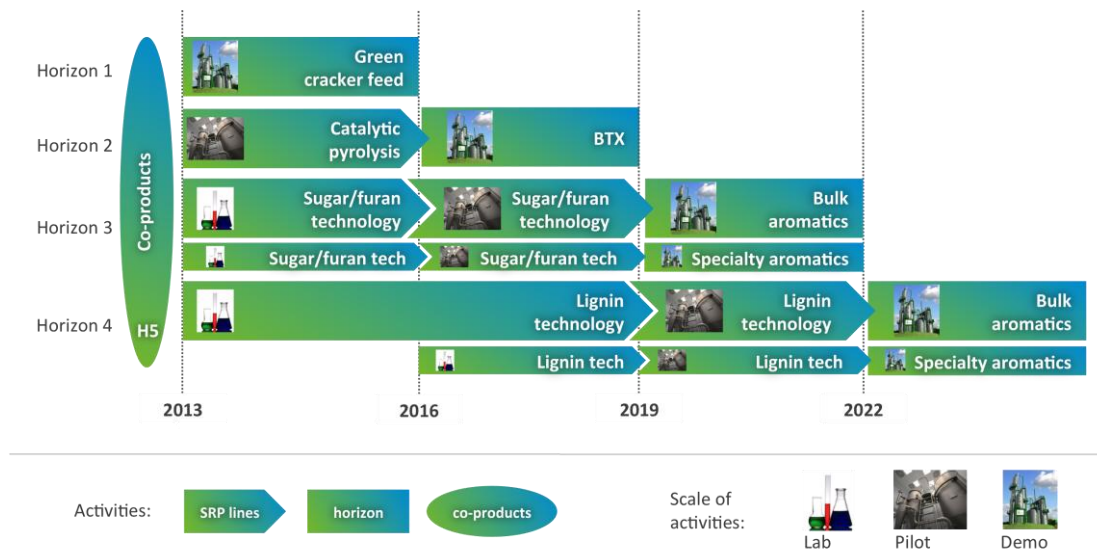
### *Financiering*

Niet bekend.

## 20. Biorizon (Shared Research Centre Biobased Aromatics)

### Focus

Biorizon gaat onderzoeken hoe bio-aromatische verbindingen uit agro-reststromen kunnen worden ontwikkeld en heeft de ambitie om binnen 5 jaar uit te groeien tot een van de top Centers van de wereld op dit onderwerp. Eind 2013 heeft men een roadmap afgerond die de contouren schetst van de gewenste activiteiten de komende jaren (zie figuur).



Op termijn vallen labexperimenten, pilot/demo-schaal proeffabriek(en) van geselecteerde technologieën en een uitgebreide kennis en patent portfolio op specifieke katalysatoren, micro-organismen en apparatuur te verwachten. Biorizon is op zoek naar industriële samenwerkingspartners, die mede de concretisering van de roadmap zullen bepalen.

### Feedstock

VITO zal zich focussen op lignine als feedstock, TNO op suikers.

### Technologie

VITO: depolymerisatie van lignine, gevolgd door fractionatie met membranen en functionalisatie. Katalytische aanpak gericht op productie van alkylphenolen (huidige selectiviteit 70%).

TNO: omzetting van C5/C6 suikers in furfural/HMF; opbrengst van huidige commerciële furfural proces bedraagt circa 50%, meerdere technologieën zijn in ontwikkeling met een beoogde opbrengst van 80-90%. Furfuralomzetting via commercieel beschikbare modificatie processen met opbrengsten >95% in platform furanics. Gevolgd door Diels-Alder reactie tot aromaten. Focus van Biorizon op opschaling van Diels-Alder technologie voor omzetting in phtalaten, proof of principle van Diels-Alder voor phenolic aromates. Daarnaast focus op opschaling van productscheiding (biphasic en monophasic).

### Betrokken partijen

Biorizon is een initiatief van de Green Chemistry Campus, VITO en TNO. Beoogde partners zijn internationale, toonaangevende spelers uit de agro/food- en chemische industrie, zowel aanbieders die reststromen willen verwaarden, als technologische bedrijven die uit deze reststromen groene bouwstenen halen en partijen die deze bouwstenen gebruiken voor de productie van hoogwaardige biobased chemicaliën, materialen en coatings.

### Financiering

Biorizon ontvangt co-financiering van TNO, VITO, REWIN, de provincie Noord-Brabant en de Green Chemistry Campus. Daarnaast zullen deelnemende bedrijven financieel gaan participeren

in Biorizon. De Strategic Board Zuid-West Nederland ondersteunt dit initiatief en zal zich mede inzetten voor het aantrekken van additionele nationale en Europese financiering. Begin 2014 heeft Biorizon subsidie ontvangen uit EFRO.

*Meer informatie*

[Joop Groen](mailto:joop.groen@tno.nl), business development manager Biorizon, [joop.groen@tno.nl](mailto:joop.groen@tno.nl), tel. +31-651 918 096.

## 21.a In planta route

*Focus*

Productie van limoneen in planta, onderzoek naar veredeling om het gehalte aan stabiele limoneen derivaten in planten op te hogen en onderzoek naar nieuwe technologie om deze verbindingen om te zetten in tereftaalzuur.

*Feedstock*

Per jaar wordt 300.000 ton limoneen geëxtraheerd uit reststromen van de fabrieken die citrusvruchten verwerken en verkocht tegen een prijs van €3-5 per liter. Veredeling gericht op productie van limoneen en limoneen hydroxylaten is aangetoond bij nachtschade-achtige planten.

*Technologie*

Plantenveredeling.

*Betrokken partijen*

WUR-PRI. Sabic bezit een patent, op moment echter geen samenwerking tussen WUR en Sabic.

*Meer informatie*

Andries Koops, [andries.koops@wur.nl](mailto:andries.koops@wur.nl).

## 21.b. Sabic Innovative Plastics (Pittsfield, MA, USA): limoneen → paraxyleen

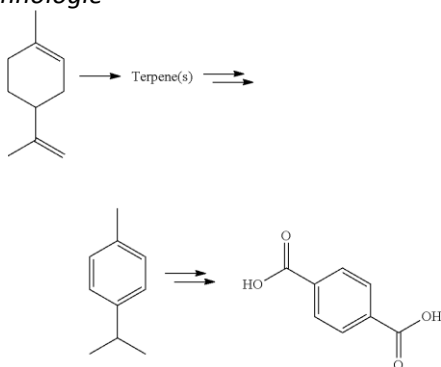
*Focus*

Omzettingen in meerder stappen van natuurlijk voorkomende 1,4 digesubstitueerde 6-ringen zoals limoneen uit citrus schillen naar PTA.

*Feedstock*

Terpenen en terpenoiden zoals pineen en limonene uit citrus schillen.

*Technologie*



Na extractie uit citrus schillen wordt limoneen gehydrogeneerd (zijketen) en gedehydrogeneerd (ring) naar p-cymeen wat vervolgens wordt geoxideerd naar PTA. Basic patenten gefiled: US2010/0168371 /72/73.

*Betrokken partijen*

Sabic