

Verkenning van een bioraffinaderij voor isobutanol in Rotterdam *suiker en bietenpulp*

J.A. Posada Duque (**Utrecht University**)

H. Zirkzee (**Zirk@Technology BV**)

E.W. van Hellemond (**Suiker Unie**)

A. Lopez-Contreras (**Wageningen UR Food & Biobased Research**)

J. van Hal (**ECN**)

A.J.J. Straathof (**Delft University of Technology**)

February 2014

ECN-F--14-003



Verkenning van een bioraffinaderij voor isobutanol in Rotterdam *suiker en bietenpulp*

Exploratory study on an isobutanol
biorefinery in Rotterdam
sugar and beet pulp

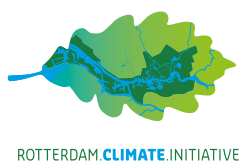


ROTTERDAM **CLIMATE** INITIATIVE

Iso Butanol Platform Rotterdam



The Iso Butanol Platform Rotterdam is supported by



Inhoud

Agro meets chemistry	3
Samenvatting	4
Rotterdam Climate Initiative	5
De keuze voor isobutanol	6
Iso Butanol Platform Rotterdam	7
Biograndstoffen uit suikerbieten	8
Opbrengst uit fermentatie	8
Basischemicaliën	9
Logistiek	9
Conclusies en vooruitzichten	10
Colofon	11

Contents

Agro meets chemistry	3
Executive summary	4
The choice for isobutanol	6
Iso Butanol Platform Rotterdam	7
Biomass from sugar beets	8
Fermentation yield	8
Basic chemicals	9
Logistics	9
Conclusions and prospects	10
Credits	11

Agro meets chemistry

De (inter)nationale doorbraken in de biotechnologie lijken de mogelijkheden voor ontwikkeling van 'groene' chemie nu snel dichterbij te brengen. Valorisatie van deze kennis is alleen mogelijk wanneer ook de economische potentie wordt aangetoond. De juiste partners in de keten vinden, is daarbij van groot belang.

Begin 2013 heeft een aantal industriële bedrijven uit de Rotterdamse regio met diverse kennisinstellingen de krachten gebundeld in het consortium Iso Butanol Platform Rotterdam (IBPR). Dit consortium bestaat uit Suiker Unie, Indorama Ventures, SkyNRG, The GTBE Company, AVR, ZirkTech, ECN, TU Delft, Wageningen Universiteit, Universiteit Utrecht, met Deltalinqs, de ondernemersorganisatie voor de haven en industrie in Rotterdam, als penvoerder.

Uniek is dat in dit Iso Butanol Platform Rotterdam samengewerkt wordt door bedrijven uit verschillende bedrijfstakken, met name de agrarische sector (Suiker Unie), de chemische industrie (Indorama, producent van PET) en bedrijven uit de brandstofmarkt (SkyNRG, de wereldleider in de levering van duurzame jetfuels aan vliegmaatschappijen, GTBE, producent van duurzame additieven voor diesel). Kortom: agro meets chemistry.

Met subsidie uit het Topsectorenprogramma (TKI Biobased Economy) van het ministerie van Economische Zaken en van het Europees Fonds voor Regionale Ontwikkeling (ERDF) is een uitgebreide verkenning uitgevoerd naar de ontwikkeling van een biobased waardeketen rond het basismolecuul isobutanol.

Isobutanol is een veelzijdig basismolecuul voor de productie van chemicaliën, brandstoffen en materialen. De productie van isobutanol en verdere verwaarding naar derivaten, waarbij gebruik gemaakt wordt van biomassa als hernieuwbare bron, kan aan de Rotterdamse regio waarde toevoegen in zowel economisch als ecologisch opzicht.

Agriculture meets chemistry

National and international breakthroughs in biotechnology seem to be bringing opportunities for the development of "green" chemistry rapidly within reach. Valorising this knowledge is only possible if its economic potential is also demonstrated. Finding the right partners in the chain is of great importance in this context.

At the beginning of 2013, a number of industrial companies in the Rotterdam region joined forces with various knowledge institutes in the Iso Butanol Platform Rotterdam consortium. This consortium consists of Suiker Unie, Indorama, SkyNRG, The GTBE Company, AVR, ZirkTech, ECN, Delft University of Technology, Wageningen University and Utrecht University, with Deltalinqs, the business organisation of the port and industry in Rotterdam, as secretary.

Iso Butanol Platform Rotterdam is unique in that it includes companies from various sectors, particularly the agricultural sector (Suiker Unie), the chemical industry (Indorama, producer of PET) and companies in the fuel market (SkyNRG, world leader in the supply of sustainable jet fuels to airline companies, GTBE producer of sustainable diesel additives). In short, agriculture meets chemistry.

With a subsidy from the Top Sector Programme (TKI Biobased Economy) of the Ministry of Economic Affairs and the European Regional Development Fund (ERDF), an extensive exploratory study was carried out into the development of a bio-based value chain for the basic isobutanol molecule.

Isobutanol is a versatile basic molecule for the production of chemicals, fuels and materials. The production of isobutanol and further valorisation to derivatives, in which biomass is used as a sustainable source, can add value to the Rotterdam region both economically and environmentally.



Samenvatting

Het consortium Iso Butanol Platform Rotterdam heeft in 2013 de mogelijkheden onderzocht voor op korte termijn te realiseren bio-
raffinage in de Rotterdamse regio. De focus lag op een waardeketen uit biomassa met isobutanol als basismolecuul. Isobutanol kan gebruikt worden voor de productie van duurzame jetfuels, aromaten (p-Xyleen) en derivaten voor bijmenging in dieselbrandstoffen. Suiker, diksap (een halffabrikaat) en bietenpulp zijn de hernieuwbare grondstoffen die voor deze waardeketen zijn onderzocht. Deze grondstoffen kunnen, eventueel na een voorbehandeling, volledig of gedeeltelijk gefermenteerd worden tot isobutanol. Isobutanol kan via katalyse verder omgezet worden in drie geselecteerde producten: aromaten als p-Xyleen (met waterstof als bijproduct) voor de kunststoffenindustrie, vliegtuigbrandstoffen en de fijnstofonderdrukker Glycerol Tertiair Butyl Ether (GTBE) voor bijmenging in diesel.

Conclusies voor de korte termijn

Eind 2013 is de eerste fase van het onderzoek afgerond met uitwerking van de business case voor de productie van isobutanol uit suiker en suikerbietenpulp. Met de specifieke kennis en ervaring van de betrokken bedrijven en kennisinstellingen kon een concrete doorrekening worden gemaakt van de productie van isobutanol en de aansluitende productie van jetfuels en aromaten.

De conclusie is dat er geen technische belemmeringen zijn voor het opzetten van een waardeketen rond isobutanol, maar dat op de korte termijn de business cases voor 'groene' grondstoffen economisch nog niet haalbaar zijn. De business case voor de productie van isobutanol is op dit moment negatief voor zowel de grondstoffen diksap als bietenpulp. Als we de mogelijke opbrengst van isobutanol uit diksap beoordelen, dan is diksap als grondstof economisch nog niet haalbaar door de beperkte conversiegraad. Bij de toepassing van bietenpulp ligt dat anders:

daar wordt de negatieve opbrengst voornamelijk veroorzaakt door de hoge kosten van enzymen voor de hydrolyse van pectine. De beoordeling van de levenscyclus van de biograndstoffen diksap en bietenpulp tot het basismolecuul isobutanol en daarop gebaseerde producten leidde tot een interessante conclusie: voor de productie van isobutanol uit suiker is zo'n 40 tot 60 procent minder energieverbruik nodig in vergelijking met productie uit fossiele grondstoffen. Dit levert een reductie op van 65-70 procent aan broeikasemissies. Deze milieuwinst leidt echter nog niet tot een positieve business case.



Summary

In 2013, the Iso Butanol Platform Rotterdam consortium investigated the feasibility of building a biorefinery in the Rotterdam region in the short term. The focus was on a biomass value chain with isobutanol as the basic molecule. Isobutanol can be used for the production of sustainable jet fuels, aromatics (paraxylene) and derivatives for additives in diesel fuels. Sugar, syrup (a semi-finished product) and beet pulp are the sustainable raw materials that were studied for this value chain. After pre-processing if necessary, these raw materials can be fermented entirely or in part into isobutanol. Via catalysis, isobutanol can be further converted into three selected products: aromatics such as p-xylene (with hydrogen as by-product) for the plastics industry, jet fuel and glycerol tertiary butyl ether (GTBE) as a diesel additive.

Conclusions for the short term

At the end of 2013, the first phase of the study was concluded with elaboration of the business case for the production of isobutanol from sugar and sugar beet pulp. Using the specific knowledge and experience of the companies and knowledge institutes involved, a concrete calculation was made of the production of isobutanol and the subsequent production of jet fuels and aromatics.

The conclusion was reached that although there are no technical hurdles for setting up a value chain for isobutanol, the business cases for 'green' raw materials are not yet economically feasible in the short term. Calculations of all possible applications show that the production price of products based on biomass exceed the fossil equivalent by a factor of 1.8. Specifically, the costs of the raw materials for

using sugar and the costs of enzymes or using beet pulp are too high.

However, the environmental gain when using sugar or beet pulp for the products intended has become clear from the calculations. In comparison to the fossil equivalents, a reduction of 60-70% appears possible due to considerably lower energy consumption.



*Maasvlakte 2 Rotterdam:
Biomass cluster*

Scope vervolgonderzoek

Na evaluatie van de resultaten van de business case voor isobutanol uit suiker en bietenpulp is in het consortium besloten om ook andere materialen uit biomassa te onderzoeken. De scope wijzigt nu naar business cases voor de toepassing van lignocellulose uit o.a. houtachtige reststromen voor de productie van isobutanol en andere basischemicaliën. Hiertoe zal de samenstelling van het consortium deels wijzigen en kunnen nieuwe partijen toetreden voor wie deze toepassingen van belang zijn.

Rotterdam Climate Initiative

Zorgen over de effecten van fossiele brandstoffen en grondstoffen op milieu en klimaat stimuleren het politieke draagvlak voor beperking van CO₂-emissies. Bedrijven zien zowel de noodzaak als de kansen voor ontwikkeling van processen voor duurzame brandstoffen en chemicaliën uit hernieuwbare bronnen als biomassa. Het Rotterdam Climate Initiative (RCI) – een samenwerkingsverband van de gemeente Rotterdam met Havenbedrijf Rotterdam, Deltalinqs en DCMR Milieudienst – heeft hoge ambities voor de kwaliteit van de leefomgeving, waterveiligheid en veerkracht voor klimaatverandering. De pijlers van dit beleid zijn CO₂-reductie door innovatie en energie-efficiency, gebruik van hernieuwbare energie en grondstoffen en hergebruik dan wel opslag van CO₂. De toepassing van biomassa als hernieuwbare bron is dan ook een relevant speerpunt in het programma. RCI-partner Deltalinqs richt zich namens de Rotterdamse haven en industrie ook op mogelijkheden voor de groene chemie: vervanging van petrochemicaliën door biobased chemicaliën.

Scope of follow-up study

After evaluation of the results of the business case for isobutanol from sugar and beet pulp, the consortium decided to examine other materials from biomass as well. The scope has now changed to business cases for the use of lignocellulose a.o. from biorenewable wastes for the production of isobutanol and other basic chemicals. To this end, the composition of the consortium will change in part, and new parties to whom these applications are important can join.

Rotterdam Climate Initiative

Concerns about the effects of fossil fuels and raw materials on the environment and the climate are generating political support for limiting CO₂ emissions. The business community recognises both the necessity of and the opportunities associated with developing processes to produce sustainable fuels and chemicals from renewable resources such as biomass. The Rotterdam Climate Initiative (RCI), a collaboration between the City of Rotterdam, the Rotterdam Port Authority, Deltalinqs and DCMR Environmental Agency has high ambitions for the quality of the environment, water safety and resilience to climate change. The cornerstones of this policy are CO₂ reduction by innovation and energy efficiency, the use of sustainable energy and raw materials and the recycling or storage of CO₂. Consequently, the use of biomass as a renewable resource is an essential part of the programme. On behalf of the Port of Rotterdam and its industry, RCI partner Deltalinqs is focusing also on opportunities for green chemistry; that is, on replacing petrochemicals with bio-based chemicals.

De keuze voor isobutanol

Bij uitstek geschikt voor productie uit biomassa is het basismolecuul 2-methyl-1-propanol: isobutanol. Het ontstaat van nature bij fermentatieprocessen; zo komt isobutanol voor in onder andere brood en whiskey. Tot nu toe is de commerciële toepassing van isobutanol nog beperkt. Recente innovaties in de microbiologie en de biochemie hebben de traditionele gisten echter zo kunnen veranderen dat deze in plaats van ethanol isobutanol kunnen produceren.

De toepassingsmogelijkheden van isobutanol komen sterk overeen met die van 1-butanol. Isobutanol gooit hoge ogen als brandstof-additief, omdat het een aantal voordelen heeft boven de nu gebruikte alcoholen om het octaangehalte te verhogen.

Daarnaast, en anders dan de traditionele oxo-alcohol producten, wordt isobutanol in brede kring gezien als dé grondstof voor de productie van C4 olefinen via bewezen dehydratatie chemie. Dehydratatie van isobutanol tot 2-methylpropeen (isobutyleen of isobuteen) levert een veelzijdig basismolecuul op dat verder verwerkt kan worden tot hoogwaardige koolwaterstofproducten. Dit kan via conventionele petrochemische katalyse.

De waardeketen rond isobutanol

Behalve de verschillende typen producten die uit isobutanol geproduceerd kunnen worden, kunnen er ook verschillende gewassen als bron van biomassa worden ingezet. Deze biomassa bestaat vooral uit polysacchariden die in principe gefermenteerd kunnen worden tot isobutanol.

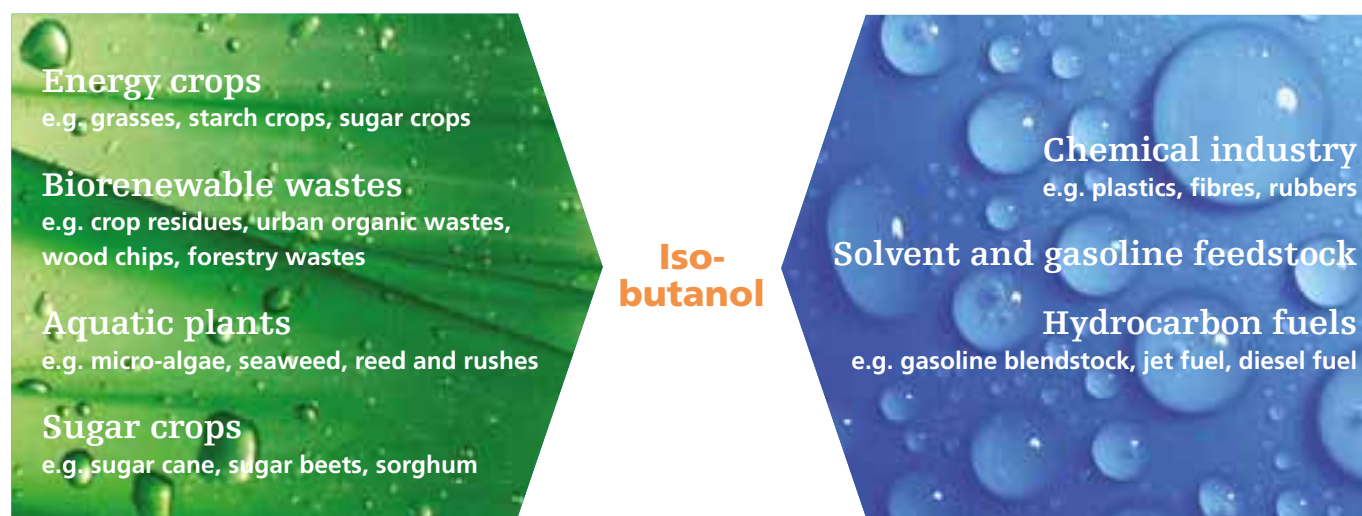
The choice for isobutanol

The basic 2-methyl-1-propanol (isobutanol) molecule is eminently suitable for production from biomass. It is a naturally occurring product of fermentation and is found in many products such as bread and scotch whiskey. Although its commercial use is still limited at present, recent innovations in microbiology and biochemistry have managed to modify the traditional yeasts to make them capable of producing isobutanol instead of ethanol.

The fields of application for isobutanol closely resemble those for 1-butanol. Isobutanol has attracted considerable interest as a potential fuel additive to suppress particulate matter, as it has a number of advantages over other common alcohols used for improving octane ratings. In addition, and unlike traditional oxo-alcohol products, isobutanol is widely regarded as the raw material for the production of C4 olefins via established dehydration chemistry/organic compound processes. Dehydration of isobutanol to 2-methylpropene (isobutylene or isobutene) generates a versatile platform molecule that can be further processed into other high-value hydrocarbon products using conventional petrochemical catalysis.

Value chain involving isobutanol

Besides the different types of products that can be produced from isobutanol, various plants can also be used as a source of biomass. This biomass consists chiefly of polysaccharides, which can theoretically be fermented into isobutanol.



Figuur 1: Grondstoffen en productportfolio bij de bioraffinage tot isobutanol

Figure 1. Raw materials and product portfolio that could be considered for the isobutanol biorefinery.

Samenwerking over sectorgrenzen

De biobased economy vraagt om nieuwe vormen van samenwerking, over de traditionele sectorgrenzen heen. Die samenwerking tussen bedrijven uit de agrosector aan de ene kant en uit de chemie- en energiesector aan de andere kant, is de sleutel tot het realiseren van een nieuwe waardeketen. Nodig daarvoor is de ontwikkeling van een nieuw bioraffinageconcept met innovatieve conversie- en scheidingstechnologie, waarbij ook nieuwe typen reststromen ontstaan die bijdragen aan de totale verwaarding van biomassa. Voor elke schakel in de keten moet een partij gevonden worden die zich aan die schakel verbindt, erin investeert en er voldoende waarde mee creëert. Universiteiten en kennisinstellingen kunnen voorzien in de nog ontbrekende kennis (op onderdelen) van processen.

Iso Butanol Platform Rotterdam (IBPR)

Het Iso Butanol Platform Rotterdam is het consortium dat is opgericht om een waardeketen rond isobutanol te ontwikkelen in de regio Rotterdam.

Verschillende partijen maken deel uit van deze waardeketen: Suiker Unie als grondstofleverancier, SkyNRG als afnemer van bio-jetfuels, Indorama als klant voor p-Xyleen, The GTBE Company NV als afnemer van isobutanol en AVR als leverancier van oplossingen voor reststromen.

Naast alle kennis die de deelnemende bedrijven leveren, draagt ECN vooral kennis aan voor de chemische conversies die nodig zijn, Wageningen UR voor de biochemische conversies en TU Delft op beide terreinen. Economische analyses van de waardeketen zijn met name door Zirk-Tech uitgevoerd. De Universiteit Utrecht leverde met de LCA de beoordeling van de levenscyclus van biograndstoffen tot het basis-molecuul isobutanol en daarop gebaseerde producten.

Het Iso Butanol Platform Rotterdam is geleid door penvoerder Deltalinqs, met ondersteuning van Havenbedrijf Rotterdam. Het beoogde vervolgonderzoek wordt opgezet in samenwerking met Stichting BE-Basic. Het platform wordt financieel ondersteund door het Rotterdam Climate Initiative, de TKI Biobased Economy en de provincie Zuid-Holland.

Collaboration beyond sector boundaries

The bio-based economy requires new forms of collaboration that go beyond traditional sector boundaries. Collaboration between companies in the agricultural sector on the one hand and in the chemical and energy sector on the other is the key to establishing a new value chain. This requires development of a new biorefinery concept involving innovative conversion and separation technology, which will also generate new types of residual flows that contribute to valorisation of the total biomass.

For each link in the chain, a company has to be found that can adopt it, invest in it and generate sufficient value from it. Universities and knowledge institutes can fill gaps in information for (parts of) processes.

Iso Butanol Platform Rotterdam (IBPR)

IBPR is the consortium founded to develop a value chain for isobutanol in the Rotterdam region. Various companies play a role in the value chain: Suiker Unie as a raw material supplier, SkyNRG as a client for bio-jet fuels, Indorama as a client for p-xylene, The GTBE Company NV as a client for isobutanol itself and AVR as the supplier of solutions for residual flows.

In addition to knowledge provided by these companies, ECN supplies knowledge primarily concerning the required chemical conversions, Wageningen UR supplies knowledge with respect to biochemical conversions and Delft University of Technology supplies knowledge regarding both. Economic analyses are performed chiefly by ZirkTech. Utrecht University carried out the life cycle assessment and therefore provided the evaluation of the life cycle from raw biomass materials to the basic isobutanol molecule and the products based on it.

IBPR is managed by secretary Deltalinqs and supported by the Port of Rotterdam Authority, and will be brought under the aegis of the BE-Basic Foundation. The platform is financially supported by the Rotterdam Climate Initiative, TKI Biobased Economy and the Province of South Holland.



Biograndstoffen uit suikerbieten

De aangekondigde afschaffing van de EU suikerquota in 2017 biedt de Suiker Unie mogelijkheden om de capaciteit voor verwerking van suikerbieten uit te breiden. Nederlandse suikerbieten zijn een duurzame bron van biomassa door de hoge suikeropbrengst per hectare. Zowel de gekristalliseerde suiker als het halffabrikaat diksap zijn fermenteerbare grondstoffen voor de productie van isobutanol. Beide kunnen direct gefermenteerd worden door bestaande giststammen.

Omdat de waardeketen van de suikerproductie uit suikerbieten in Nederland al meer dan honderd jaar bestaat, heeft het IBPR-consortium zich primair gericht op suiker als grondstof. Tegelijkertijd zal ook de inzet van andere, mogelijk goedkopere biomassa uit niet voedselgewassen zoals hout, onderzocht worden.

Technologie nog niet marktrijp

Tijdens het productieproces voor suiker uit suikerbieten ontstaat er evenveel bietenpulp als suiker. Deze bietenpulp is een bijproduct dat voor een deel (gedenatureerde) eiwitten bevat en daarom waarde heeft als veevoer. Het merendeel van de

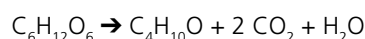
droge pulp massa bestaat echter uit polysacchariden: cellulose, hemicellulose en pectine. Deze polysacchariden zijn niet direct fermenteerbaar voor gisten. Pectine is afwezig in lignocellulose biomassa zoals stro en hout; deze bevat in plaats daarvan lignine.

De huidige processen voor de voorbehandeling van biomassa die wereldwijd worden ontwikkeld, richten zich vooral op de omzetting van stro en hout in fermenteerbare suikers. Deze technologieën zijn minder geschikt voor de voorbehandeling van bietenpulp. Enzymen voor de hydrolyse van pectine leveren nog niet de gewenste opbrengst en zijn te duur vergeleken bij enzymen voor de hydrolyse van cellulose of hemicellulose.

Een efficiënte voorbehandeling van bietenpulp zou daarnaast ook processtappen moeten omvatten voor de terugwinning van eiwitten, zodat deze nog als veevoer kunnen worden gebruikt.

Opbrengst uit fermentatie

Als glucose ($C_6H_{12}O_6$) als basiskoolhydraat wordt genomen, is de maximale opbrengst aan isobutanol ($C_4H_{10}O$) volgens de ideale stoichiometrie 0,41 g/g:



Op basis van experimenten wordt tot dusver een resultaat van 0,35 g/g gerapporteerd, doordat microbiële groei en de vorming van bijproduct nog niet voorkomen kunnen worden. Als we ervan uitgaan dat het stoichiometrische maximum voor ethanol 0,51 g/g is, wat in onderzoek dicht is benaderd, dan kunnen we ervan uitgaan dat een opbrengst van 0,40 g/g voor isobutanol haalbaar is.

Biomass from sugar beets

The announced abolition of the EU sugar quota in 2017 makes it possible for Suiker Unie to expand its beet processing capacity in the Netherlands. Dutch sugar beets are a sustainable source of biomass due to their high sugar yield per hectare. Both crystalline beet sugar and the semi-finished product sugar syrup are potential fermentation raw materials for isobutanol production. They can both be fermented directly using existing yeast strains. Since the value chain for sugar production from sugar beets has existed in the Netherlands for more than a hundred years, sugar was the IBPR consortium's first choice of raw material. The use of other, potentially cheaper non-food biomass sources, such as wood, will be studied at the same time.

Technology not yet ready for the market

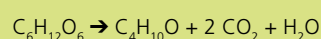
The amount of beet pulp created as a by-product during the production process of sugar from sugar beets is equal to the amount of sugar produced. This beet pulp is a by-product consisting in part of (denaturalised) proteins and is therefore useful as feed. Most of the pulp dry matter, however, is

polysaccharide: cellulose, hemicellulose and pectin, none of which are directly fermentable for yeast. There is no pectin in lignocellulosic biomass sources, such as straw and wood, which contain lignin instead. The biomass pre-treatment processes currently being developed worldwide focus mainly on converting straw and woody biomass into fermentable sugars. These technologies are less

suitable for the pre-treatment of beet pulp. Enzymes for the hydrolysis of pectin do not produce the desirable output and are too expensive in comparison to enzymes for hydrolysis of cellulose or hemicellulose. Efficient beet pulp treatment should also include steps to recover the proteins so they can be sold as feed.

Fermentation yield

Taking glucose ($C_6H_{12}O_6$) as the default carbohydrate, the maximum isobutanol ($C_4H_{10}O$) yield according to the ideal stoichiometry is 0.41 g/g:



To date, 0.35 g/g has been reported experimentally, since it is not yet possible to prevent microbial growth and by-product formation. Note that the stoichiometric maximum for ethanol is 0.51 g/g, and this has been approximated experimentally. About 0.40 g/g should therefore be achievable for isobutanol.



Uit de wijnproductie is bekend dat gisten ethanol verdragen tot een niveau van boven 100 g/L. Isobutanol is meer toxisch voor de gistcellen, waardoor slechts een niveau rond de 22 g/L verdragen wordt. Met verwijdering van isobutanol tijdens de fermentatie is het gelukt om de fermentatie op gang te houden.

Als bietenpulp de grondstof is in plaats van suiker en men niet alleen de glucose maar alle monosacchariden die gewonnen worden uit de hydrolyse van bietenpulp (arabinose, galacturonzuur, xylose) wil gebruiken, zullen de isobutanol producerende giststammen verder moeten worden aangepast.

Basischemicaliën

Er zijn verschillende katalytische stappen nodig om de gewenste producten in de waardeketen te maken. Katalytische dehydratatie van isobutanol tot isobutyleen kan analoog aan bestaande commerciële processen voor dehydratatie van tert-butanol en ethanol plaats vinden. De daarop volgende stappen voor oligomerisatie en aromatisatie zijn in patentliteratuur wel beschreven, maar vragen nog aanzienlijke ontwikkeling voordat deze commercieel haalbaar zijn.

Logistiek

Er zijn verschillende logistieke scenario's denkbaar. In scenario 1 kunnen diksap of bietenpulp voor verwerking naar Rotterdam verscheept worden. In scenario 2 kunnen de verwerking van bietenpulp en de fermentatie direct naast de suikerfabriek gebeuren. Dan wordt isobutanol getransporteerd naar Rotterdam, wat een veel kleiner volume betreft. Het nadeel van scenario 2 is de installatie van grote destillatietorens en de inrichting van het vereiste veiligheidsmanagement buiten de bestaande petrochemische complexen. Bij de keuze voor optimale logistiek spelen nog meer factoren een rol, waaronder de bestemming van de reststromen die ontstaan uit de voorbehandeling en fermentatie van bietenpulp en de synergie-mogelijkheden voor proceswarmte.

As is known from wine production, yeasts will tolerate ethanol up to levels greater than 100 g/L. Isobutanol is more toxic to the yeast cells, with a tolerance of only about 22 g/L. In-situ product recovery has been developed to continue the fermentation.

If beet pulp is to be used as raw material instead of beet sugar, and one wishes to use not only glucose but all monosaccharides obtained by beet pulp hydrolysis (arabinose, galacturonic acid, xylose, etc.), additional genetic engineering of the isobutanol-producing yeast is required.

Basic chemicals

Several catalytic steps are required to produce the desired products in the value chain. Catalytic dehydration of isobutanol to isobutylene can be done analogously to existing commercial dehydration processes for tert-butanol and ethanol. Subsequent oligomerisation and aromatisation steps have been described, but require further development in order to be commercially feasible.

Logistics

Several logistic scenarios are conceivable. In scenario 1, sugar syrup or sugar beet pulp could be shipped to Rotterdam for processing. In scenario 2, beet pulp processing and fermentation could also be done next to the sugar plant, leaving a much smaller volume of isobutanol to be transported to Rotterdam. The latter case would have the disadvantage of large isobutanol distillation towers and associated safety management outside the existing petrochemical complexes. The destination of residual flows from beet pulp pre-processing and fermentation, and the potential for heat integration are other factors to be taken into consideration in choosing the best logistics.

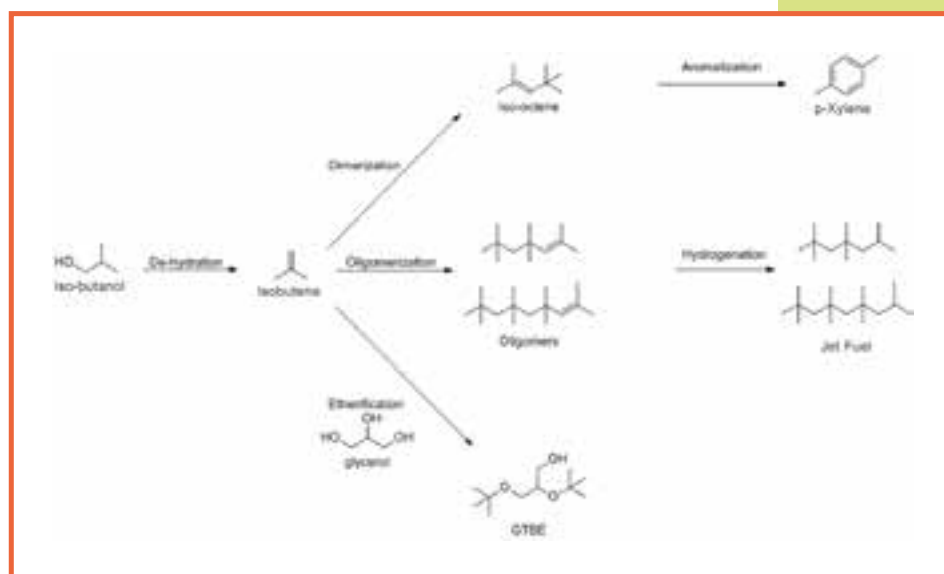


Figure 2. Basic chemicals obtained via isobutanol dehydration. Isobutylene market: rubbers and p-Xylene market (e.g. PET).

Figuur 2: Basischemicaliën verkregen via isobutanol dehydratatie. Markt voor isobutyleen: rubbers en de p-Xyleen markt (bijv. PET).

Conclusies

De business case voor de productie van isobutanol is op dit moment negatief voor zowel de grondstoffen diksap en bietenpulp. Als we de mogelijke opbrengst van isobutanol uit diksap beoordelen, dan is op dit moment diksap als grondstof economisch niet haalbaar door de beperkte conversiegraad. Bij de toepassing van bietenpulp ligt dat anders: daar wordt de negatieve opbrengst voornamelijk veroorzaakt door de hoge kosten van enzymen voor de hydrolyse van pectine.

De beoordeling van de levenscyclus van de biograndstoffen diksap en bietenpulp tot het basismolecuul isobutanol en daarop gebaseerde producten leidde tot een interessante conclusie: voor de productie van isobutanol uit suiker is zo'n 40 tot 60 procent minder energieverbruik nodig in vergelijking met productie uit fossiele grondstoffen. Dit levert een reductie op van 65-70 procent aan broeikasemissies. Deze milieuwinst leidt echter nog niet tot een positieve business case.

Vooruitzichten

Het ontwikkelde proces voor de productie van isobutanol uit suiker (figuur 3), kent geen grote technische belemmeringen. De meeste stappen moeten echter nog wel uitgebreider getest worden. Ook moeten verschillende stappen nog aanzienlijk verbeterd worden voor de productie van jetfuels of p-Xyleen. De productie van glycerol tert-butyl ether op basis van bietenpulp lijkt kansrijker. De kosten voor enzymen moeten omlaag. Dat kan bereikt worden door lagere intrinsieke kosten van de enzymen en de ontwikkeling van scenario's voor de terugwinning van enzymen. In het vervolgtraject voor bioraffinage van isobutanol bekijkt het IBPR ook andere biomassaroutes, waaronder de inzet van lignocellulose als grondstof.

Een grote stap vooruit is te verwachten als het mogelijk wordt om met micro-organismen in de bioreactor direct de fermenteerbare suikers in isobuteen om te zetten. Op dit moment zijn er bedrijven die zulke micro-organismen ontwikkelen. Figuur 3 houdt rekening met deze optie.

Conclusions

The business case for the production of isobutanol is currently negative for both raw materials syrup and beet pulp. If we assess the possible output of isobutanol from syrup, this raw material is currently not economically feasible because of the limited degree of conversion. Things are different when using beet pulp, as the negative cash flow is due chiefly to the high costs of enzymes for pectin hydrolysis. However, if we include the entire life cycle from raw material to final product in the evaluation, we see that approximately 40-60% less energy consumption is required for production of isobutanol from sugar in comparison to production from fossil fuels, resulting in a reduction of 65-70% in greenhouse gas emissions.

Outlook

The process developed for the production of isobutanol from sugar, shown in Figure 3, has no major technical hurdles, although most steps do require more extensive testing, and several steps require significant improvement for production of jet fuels or p-xylene. The production of glycerol tert-butyl ether, however, is more attractive. The costs of enzymes must be reduced, which can be accomplished by lower intrinsic costs of the enzymes as well as the development of scenarios for recycling enzymes. In the follow-up phase for biorefinery of isobutanol, IBPR is also looking at a different method: the use of lignocellulose as raw material.

A major improvement would be if microorganisms directly converted fermentable sugars into isobutene, which would bubble out of the bioreactor. There are companies currently developing such microorganisms. Figure 3 includes this option.

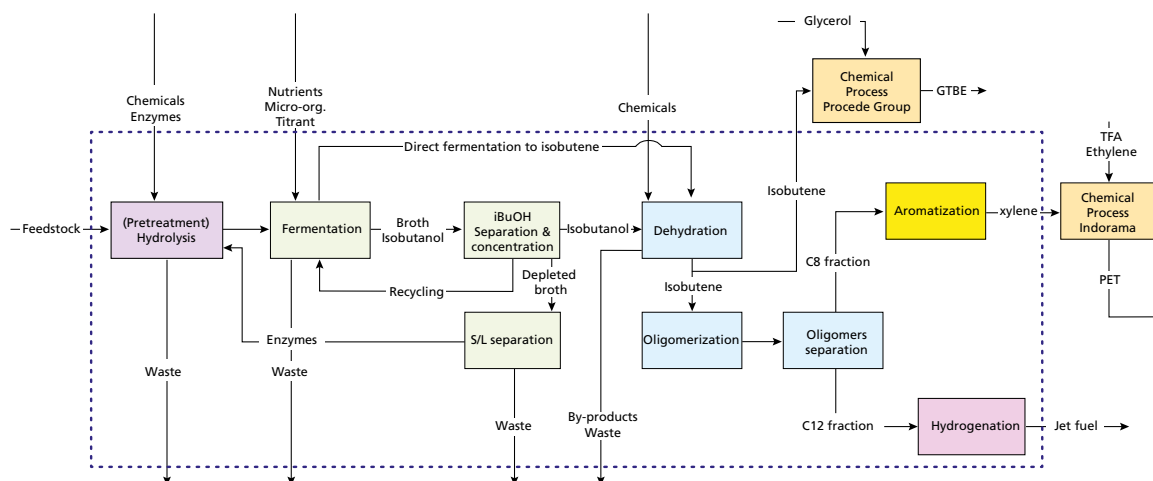


Figure 3. Block diagram of the process developed, including an alternative option with direct fermentation of isobutylene.

Colofon

Auteurs: John A. Posada Duque (Copernicus Institute of Sustainable Development, Utrecht University, Utrecht), Hennie Zirkzee (Zirk©Technology BV, Noordwijkerhout), Erik. W. van Hellemond (Suiker Unie, Dinteloord), Ana Lopez-Contreras (Wageningen UR Food & Biobased Research, Wageningen), Jaap van Hal (ECN, Petten), Adrie J.J. Straathof (Department of Biotechnology, Delft University of Technology, Delft)

Eindredactie en productie: Postema Communicatie & Advies, Inez Postema

Vormgeving: BeeldinZicht, Peter Snaterse

Fotografie: Suiker Unie, Argos, Indorama, Havenbedrijf Rotterdam, ECN, Wageningen Universiteit

Drukwerk: Telstar Media, Pijnacker

Dank

Aan deze studie droegen ook bij: Bas Walraven, Misha Valk, Noa Oubel Baltar, Zenaide Ramos Santos, Sjaak Bink, Wout Fornara, Maarten van Dijk, Frank van Noord, Harry Raaijmakers, Sjaak van Loo, George Brouwer en Paul Braams.

Financiering werd verkregen van RVO (AgentschapNL), EFRO*, RCI, Deltalinqs, Havenbedrijf Rotterdam, TU Delft, Wageningen Universiteit, ECN, Suiker Unie, AVR Afvalverwerking, Indorama Ventures, SkyNRG, The GTBE Company NV, Zirk Technology.

*Hier wordt geïnvesteerd in de toekomst. Dit project is mede mogelijk gemaakt door (een bijdrage uit) het Europees Fonds voor Regionale Ontwikkeling van de Europese Unie, het Rijkscofinancieringsfonds en de provincie Zuid-Holland.

Contact

Deltalinqs Energy Forum: secretariaatdef@deltalinqs.nl

Consortium: George Brouwer mail@georgebrouwer.nl

Change your perspective



Credits

Authors: John A. Posada Duque (Copernicus Institute of Sustainable Development, Utrecht University, Utrecht), Hennie Zirkzee (Zirk©Technology BV, Noordwijkerhout), Erik. W. van Hellemond (Suiker Unie, Dinteloord), Ana Lopez-Contreras (Wageningen UR Food & Biobased Research, Wageningen), Jaap van Hal (ECN, Petten), Adrie J.J. Straathof (Department of Biotechnology, Delft University of Technology, Delft)

Acknowledgements

Bas Walraven, Misha Valk, Noa Oubel Baltar, Zenaide Ramos Santos, Sjaak Bink, Wout Fornara, Maarten van Dijk, Frank van Noord, Harry Raaijmakers, Sjaak van Loo, George Brouwer and Paul Braams also contributed to this study.

Funding was provided by RVO (NL Agency), EFRO, RCI, Deltalinqs, HbR, Delft University of Technology, Wageningen UR, ECN, Suiker Unie, AVR Afvalverwerking, Indorama, SkyNRG, The GTBE Company and Zirk Technology.





February 2014

ECN

Westerduinweg 3
1755 LE Petten
The Netherlands

P.O. Box 1
1755 LG Petten
The Netherlands

T +31 88 515 4949
F +31 88 515 8338
info@ecn.nl
www.ecn.nl

