

Biomassa: van afval naar grondstof

We onderzoeken in een serie van vier artikelen hoe we minder fossiele grondstoffen kunnen gaan gebruiken om klimaatverandering tegen te gaan. In het vorige artikel keken we naar CO₂ als grondstof. In dit artikel onderzoeken we de mogelijkheden met biomassa.

Biomassa is een verzamelnaam voor een grote hoeveelheid materialen, die een biologische oorsprong hebben. We kunnen dus denken aan suikers, hout, oliën en vetten, maar ook aan exoskeletten van schaaldieren. Een deel van deze materialen kan ook gebruikt worden buiten de energie- en chemietoepassingen. Zo wordt hout ingezet als bouw materiaal, en veel suikers, oliën en vetten dienen als voedsel voor mens en dier (soja, palmolie, maïs). We zullen ons voor onze toepassing uiteraard beperken tot biomassa die niet concurreert met voedsel. Er zijn dan een aantal verschillende bronnen.

Afval uit hout- en tuinbouw bevat cellulose, hemicellulose en lignine. Van deze drie is

lignine het minst makkelijk om te zetten naar bruikbare moleculen, maar tegelijk bevat het wel gewenste aromaten. Suikers kunnen worden gewonnen uit maïs, suikerriet en suikerbieten (een deel zal uiteraard worden ingezet als voedsel, maar sommige van deze gewassen worden specifiek voor biomassa geteeld). Oliën en vetten kunnen bijvoorbeeld worden gewonnen uit soja of oliepalmen, maar ook uit gebruikt frituurvet, of uit speciaal gekweekte algen. Chitine of keratine van dierlijke oorsprong kan ook als biomassa-gebaseerde grondstof worden ingezet.

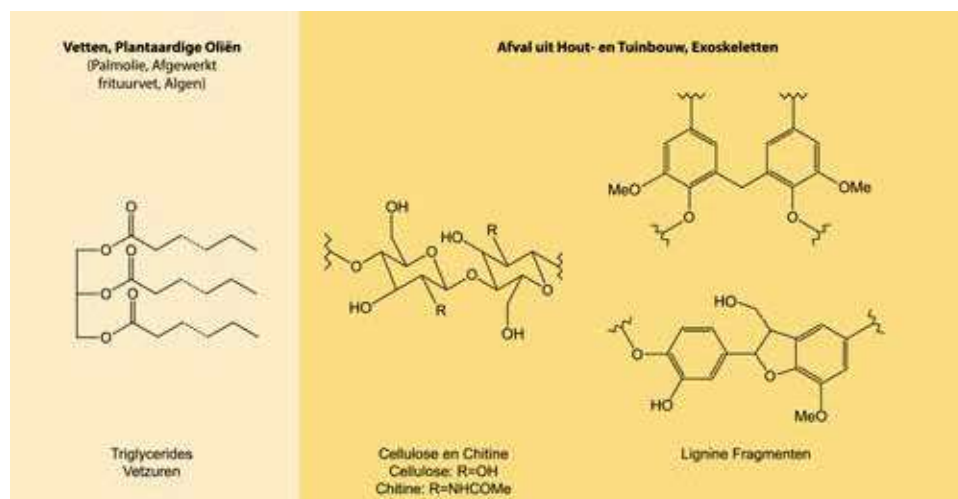
Waarom biomassa?

Biomassa heeft een groot voordeel ten opzichte van fossiele brandstoffen: het wordt

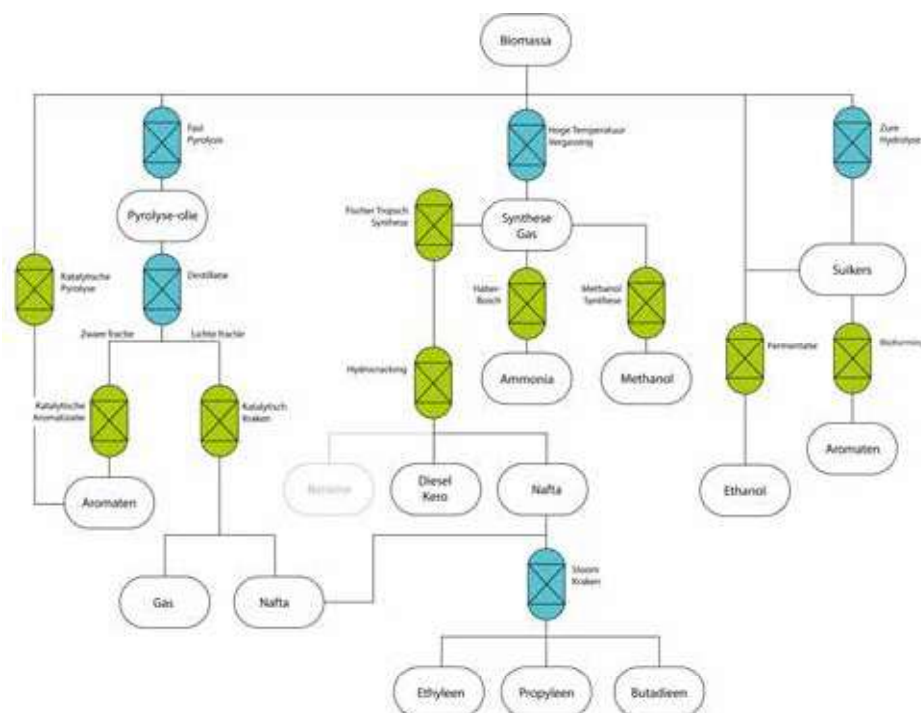
gevormd door biologische processen, en legt koolstof in ieder geval tijdelijk vast. Bij de groei van bomen wordt bijvoorbeeld direct CO₂ gevangen en omgezet tot hout, wortels en bladeren. Dat betekent dat het gebruik van biomassa zelfs voor transportbrandstoffen in theorie koolstofneutraal zou kunnen zijn. In de praktijk ligt dat iets lastiger, omdat de conversie van biomassa naar chemicaliën of brandstof vaak niet voor 100% efficiënt is, maar ook omdat biomassa ten opzichte van fossiele grondstoffen relatief weinig koolstof per gram bevat, zodat alleen al het transport duurder wordt.

Biomassa naar chemicaliën

Vanwege de zorgen over de concurrentie van biomassa met voedsel, en de veel grotere schaal van de brandstofeconomie vergeleken met de chemische industrie, is het logisch om te kijken naar de toepassing van biomassa als grondstof voor chemicaliën. In tonnen is de brandstofindustrie ongeveer tien keer zo groot als de chemische industrie terwijl de opbrengsten vergelijkbaar zijn. Dus chemicaliën zijn per kilo veel waardevoller. In de op fossiele grondstoffen gebaseerde petrochemie worden de meeste chemicaliën gemaakt uit een beperkt aantal basismoleculen, die ook wel platformmoleculen worden genoemd: etheen, propeen, butadiën, BTX (Benzeen, Tolueen, Xyleen), en methanol. De eerste vraag is natuurlijk of we de nieuwe processen moeten bouwen rond deze platformmoleculen, of dat we nieuwe moleculen



Figuur 1. Biomassa: moleculen van verschillende herkomst



Figuur 2. Schema voor een bio-refinery die houtachtige biomassa (cellulose, lignine) omzet tot conventionele platformmoleculen. De processen zijn deels gelijk aan de processen in de conventionele raffinaderij, zie het eerste artikel in de serie. Ethyleen = etheen, Propyleen = propeen.

en routes kunnen verzinnen. Als we de moleculen in biomassa bekijken, zien we dat het grote verschil met fossiele koolwaterstoffen met molecuulformule C_nH_m , is dat ze bestaan uit koolhydraten met molecuulformule $C_nH_{2m}O_m$ en dus dat er zuurstof in de biomassa zit. En hoewel de huidige platformmoleculen grotendeels koolwaterstoffen zijn, worden ze wel direct omgezet tot zuurstofhoudende moleculen, zoals etheenoxide, propenoxide, acrylzuur, en tereftaalzuur. Er is dus wat voor te zeggen om te proberen de al ingebouwde zuurstof te behouden als we de biomassa gaan inzetten. Dan kom je op nieuwe platformmoleculen zoals glucose, melkzuur, hydroxymethylfurfural, furfurylalcohol en barnsteenzuur.

Zure hydrolyse

Houtachtige biomassafracties, zoals cellulose, worden door zure hydrolyse omgezet in simpele suikers, die kunnen worden ingezet in fermentaties (zie hierna), maar ook via bioforming en dehydratie worden omgezet naar bruikbare producten. Bioforming is een combinatie van processen die suikers door hydrogenatie en hydrodeoxygenatie omzetten naar specifieke alcoholen, gevolgd door een zuur-gecatalyseerde condensatiereactie naar aromaten over een zeoliet-katalysator. De Amerikaanse firma Virent maakt op deze wijze synthetische vliegtuigbrandstof, ook wel SAF, Sustainable Aviation Fuel, genoemd.

Fermentatie

De bekendste fermentatiereactie is natuurlijk de hierboven genoemde omzetting van suiker naar ethanol. Ethanol kan weer verder worden omgezet. De bereiding van etheen uit glucose heeft de totaalvergelijking $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_4 + 2 CO_2 + 2 H_2O$ (het proces gaat via fermentatie van ethanol), laat een belangrijk aspect zien van de conversie van biomassa: de conversie van 100 ton glucose leidt tot slechts 31 ton etheen, de rest van de grondstof gaat verloren als water en koolstofdioxide. Dat verlies van koolstof en zuurstofatomen is een probleem bij veel conversieprocessen van biomassa.

We kunnen daarom wellicht beter de fermentatie naar melkzuur laten verlopen, en hebben we direct een mooi monomeer. De reactievergelijking is dan $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 CH_3CH(OH)COOH$. Melkzuur is de grondstof voor polymelkzuur, PLA, een veelzijdige kunststof voor verpakkingen, behuizingen van apparaten en medische implantaten. Het wordt ook veel gebruikt in 3D-printers.

Vergassing

Een van de beproefde manieren om houtachtige biomassa om te zetten is via vergassing. De bedoeling is hier om de biomassa om te zetten naar synthesesgas (een mengsel van H_2 en CO)

van waaruit we vrij gemakkelijk de conventionele platformmoleculen weer kunnen maken, en dus eigenlijk bijna 'as usual' het petrochemische complex kunnen inzetten (zie figuur 2). Voor vergassing brengen we de stoffen in een omgeving met hoge temperatuur en druk. De vergassing is endotherm (er worden bindingen verbroken; dat kost energie), de benodigde procesenergie is te halen door de minst waardevolle component (lignine) op te offeren voor verbranding. Vergassing breekt dus alle C-C bindingen, en creëert C_1 -bouwstenen. Hoewel een grote omweg, is dit wel een zeer flexibele mogelijkheid, omdat uit synthesesgas vrijwel alle benodigde chemicaliën kunnen worden geproduceerd.

Biobrandstoffen bevatten zuurstof en fossiele brandstoffen niet

Pyrolyse

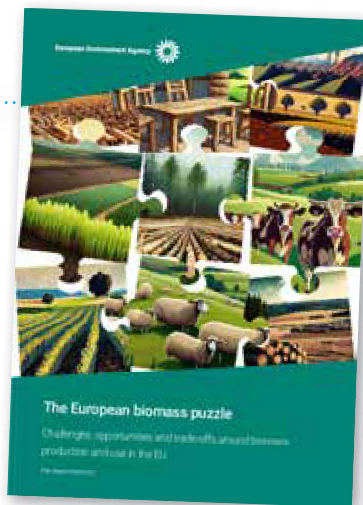
Pyrolyse is de verhitting van de biomassa in afwezigheid van zuurstof. Bij pyrolyse ontstaat een pyrolyse-olie, die vele verschillende moleculen bevat, waaronder aromaten en olefinen. De aromaten zijn direct in te zetten. Andere delen van de pyrolyse-olie kunnen worden bijgemengd in bestaande processen in de raffinaderij, waaronder het kraakproces. De producten hiervan zijn weer vrijwel hetzelfde als in de conventionele raffinaderij, zodat ze in de bekende fracties kunnen worden omgezet.

Uit biomassa kun je behalve chemicaliën op verschillende manieren brandstof maken die in de huidige benzine- en dieselmotoren kunnen worden gebruikt. Dat is op dit moment een grote toepassing van biomassa. Oliën en vetten zijn triglyceriden, die je kunt omesteren met methanol tot biodiesel met als basis vetzuur-methyl-esters, FAME (Fatty



VRAGEN VOOR LEERLINGEN:

1. Etheen is een zogenaamd platformmolecuul. Het kan bereid worden uit aardolie en uit biomassa. Geef voor beide routes de reactievergelijkingen. Neem voor aardolie octadecaan ($C_{18}H_{38}$) en voor biomassa cellulose ($C_6H_{10}O_5$)_n dat eerst wordt omgezet in glucose.
2. De E-factor (E van environment; Binas tabel 97 F) voor de bereiding van etheen uit aardolie is veel lager dan voor de bereiding uit biomassa. Verklaar het verschil.
3. Leg uit of de E-factor en de atomeconomie zinvol zijn voor het vergelijken van beide productiewijzen ten aanzien van duurzaamheidsdoelen.
4. PE, PP, PVC, PS en PET zijn de vijf meest geproduceerde polymeren. Ze worden vrijwel uitsluitend gemaakt uit fossiele grondstoffen. Geef per polymeer het platformmolecuul en zoek uit welk polymeer voor een deel of geheel is te maken uit biomassa. Vermeld bronnen en reactievergelijkingen.
5. Verklaar dat biodiesel een lagere verbrandingswarmte per mol heeft dan 'gewone' diesel.



De Europese biomassa puzzel

6. De EU doelstelling voor 2030 is een verplicht aandeel van 14% hernieuwbare energie in de transportsector. Geef betrouwbare bronnen voor informatie over het huidige aandeel biobrandstoffen in brandstoffen voor Nederland en voor de EU.
7. Maatschappelijk debat: "Nadenken over het gebruik van biomassa in Europa is hard nodig" (zie <https://tinyurl.com/eea-biomassa>). Informeer je over de beleidskeuzes die in de EU gemaakt moeten worden en neem een berekend standpunt in.

Acid Methyl Esters) in het Engels. De oliën en vetten kunnen komen uit speciaal geteelde gewassen, zoals palmolie of soja, maar dat gaat vaak ten koste van regenwoud, dus dat is niet een gewenste oplossing. Beter is om de oliën en vetten uit bijvoorbeeld speciaal gekweekte algen of afgewerkt frituurvet te halen. Een nadeel van deze biodiesel is dat de zuurstof uit de estergroepen de kwaliteit negatief beïnvloedt. Daarom worden voor nieuwere generaties biodiesel de zuurstofatomen verwijderd met een katalytisch proces, hydrodeoxygenatie (HDO). De kunst is om dat te doen zonder dat er koolstof

verloren gaat. Neste gebruikt een dergelijk proces in hun NexBTL-proces in Rotterdam, waar 1,3 miljoen ton biodiesel per jaar wordt gemaakt. Een andere toepassing van biomassa als brandstof is het gebruik van ethanol, bijvoorbeeld gemaakt door de vergisting van suiker uit maïs. De E10 benzine die je kunt tanken bij de benzinepomp bevat maximaal 10% van deze bio-ethanol. Net zoals bij de FAME-biodiesel zit er door de ethanol zuurstof in de brandstof, en dat kan de motor niet altijd goed aan, vandaar dat er maximaal 10% wordt bijgemengd. Brandstoffen met hogere hoeveelheden ethanol bestaan wel (E85), maar kunnen alleen worden gebruikt in auto's die daarvoor speciaal zijn aangepast. Zuurstof in de brandstofmoleculen leidt in ieder geval tot een iets lagere verbrandingswarmte (een deel is immers al geoxideerd), maar ook tot een verhoogde hygroscopiciteit.

Is er genoeg biomassa?

Een recent rapport van Imperial College London Consultants gaat er van uit dat er rond 2050 tussen de 1000 en 1300 miljoen ton beschikbare duurzame biomassa (land- en bosbouwafval, energiegewassen zoals suikerbieten, organisch afval zoals slib uit rioolwaterzuiveringsinstallaties, en (micro) algen en zeewier) wordt geproduceerd in Europa, waarvan 539 tot 915 miljoen ton beschikbaar zou zijn voor toepassing in energie of chemie. Dat lijkt ruim voldoende als we alleen de toepassing in chemie beschouwen maar dat ligt anders als we de veel grotere volumes benodigd voor transportbrandstoffen bekijken, zie de vragen in het kader.

Conclusie

We hebben gezien dat verschillende soorten biomassa kunnen worden omgezet naar bruikbare (platform)moleculen. Omdat er verschillende soorten biomassa zijn, is er niet één eenduidige route aan te geven. Wel is altijd belangrijk om te zorgen dat de gebruikte biomassa niet concurreert met voedsel voor mens of dier, en om te zorgen dat de vraag naar landbouwgrond voor bijvoorbeeld soja of oliepalmen geen regenwoud verwoest. Hoewel het mogelijk is om transportbrandstof te maken uit biomassa, is het waardevoller en verstandiger om de biomassa in te zetten als grondstof voor chemicaliën, zowel vanwege de al in de biomassa aanwezige functionaliteiten, als vanwege de schaal van de benodigde biomassa. Verbranden is eigenlijk het laatste wat je met een materiaal wilt doen. ●

De bronnen en antwoorden op de vragen voor leerlingen (gemaakt door redacteur Rolf Soer) bij dit artikel staan op de NVON-website.

Chemicaliën en geen brandstof maken uit biomassa