

BIOBEST PRODUCTS

Openbaar eindrapport

Technische Ontwikkeling voor de Productie van Acetaatzouten als Alternatief Stroomiddel

TOPAAS



Pieter Claassen

Rapport 1399

Titel	Openbaar eindrapport TOPAAS, Technische Ontwikkeling voor de Productie van Acetaatzouten als Alternatief Stroomiddel
Auteur(s)	Pieterneel Claassen <i>et al.</i>
Nummer	1399
ISBN-nummer	978-94-6173-692-5
Date of publication	10 april 2013

Wageningen UR Food & Biobased Research
Postbus 17
6700 AA Wageningen
Tel: +31 (0)317 480 221
E-mail: info.fbr@wur.nl
Internet: www.wur.nl

© Wageningen UR Food & Biobased Research, instituut binnen de rechtspersoon Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden veeleelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, hetzij mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever. De uitgever aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele fouten of onvolkomenheden.

Inhoudsopgave

1.	Samenvatting	5
2.	Introductie	7
3.	Resultaten	9
3.1	Biomassa voor TOPAAS	9
3.1.1	Bermgras	9
3.1.2	Organische restfracties	10
3.2	Fermentatie	12
3.2.1.	Fermentatie van bermgras hydrolysaat	12
3.2.2	Immobilisatie van bacteriën	12
3.2.3	Continu fermentatie	14
3.2.4	Ontwerp voor een industriële plant	15
3.3	Productopwerking	16
3.2.1.	Opwerking van acetaat	16
3.2.2.	Opwerking van waterstofgas	18
4.	Blauwdruk voor een CMA productie faciliteit	19
4.1	Technisch ontwerp	19
4.2	Economische evaluatie	20
5.	Conclusie en aanbevelingen	23
6.	Geraadpleegde literatuur	25

1. Samenvatting

TOPAAS is het acroniem van “Technische Ontwikkeling voor de Productie van Acetaatzouten als Alternatief Stroomiddel”.

Dit project werd gedeeltelijk gefinancierd door de Provincie Gelderland in het kader van het BIOBEST programma.

De looptijd van TOPAAS was van 1 oktober 2011 tot 31 maart 2013.

Wageningen UR Food & Biobased Research (FBR) was de projectleider.

Partners in TOPAAS waren:

- Heijmans Techniek en Mobiliteit B.V.
- Rijkswaterstaat Dienst Verkeer en Scheepvaart (RWS)
- Van Gansewinkel Groep B.V.
- Nijhuis Water Technology B.V. (NWT)
- Hydrogen Efficiency Technologies B.V. (HyET).
- Albemarle Catalysts Company B.V.

De technisch-economische evaluatie van een conceptueel calcium-magnesium-acetaat (CMA) productie proces op basis van biomassa leidt tot een minimale verkoopprijs van CMA die competitief is met de marktprijs van CMA dat uit fossiele grondstoffen is geproduceerd. Dit gunstige resultaat wordt veroorzaakt door de economische winst die verkregen wordt doordat in TOPAAS niet alleen CMA maar ook waterstof wordt geproduceerd. Deze innovatieve strategie heeft het bestaande concept waarin alleen CMA geproduceerd wordt, sterk verbeterd.

Met behulp van een conceptueel ontwerp en aannames voor kostprijs van biomassa (NREL 2011) alsmede een zeer efficiënte acetaatopwerking is de marktprijs van CMA geschat op € 431,-. Dit betekent dat biobased CMA iets goedkoper zal zijn dan fossiel CMA maar bijna 10 maal zo duur zal blijven als het conventionele strooizout NaCl.

De geschiktheid van bermgras voor de productie van CMA en waterstof is, op kleine schaal, experimenteel bewezen. Er is een aanzet gemaakt voor de optimalisatie van de voorbehandeling. De hoeveelheid bermgras die in Nederland jaarlijks beschikbaar komt zou de gemiddelde vraag naar strooizout tot 72% kunnen dekken.

Diverse organische restfracties zoals overdatum-producten of restanten voedsel uit grootkeukens en voedingsmiddelenindustrie zijn geanalyseerd. De samenstelling ervan wijst op geschiktheid voor acetaatproductie met uitzondering wellicht van de overdatum vlees- en visproducten. De huidige lucratieve afzet in veevoederbedrijven van de restanten uit de voedingsmiddelen industrie zou in economisch perspectief een bedreiging voor biobased CMA kunnen zijn tenzij het CMA productie proces een onderdeel van een bioraffinage proces kan worden.

De fermentatieve productie van acetaat en waterstof is op continue schaal bewerkstelligd tot en met een aanvaardbare acetaat concentratie. De productiviteit moet nog met een factor 5 verhoogd worden om te beantwoorden aan de aannames in het simulatie model. De experimentele opwerking van waterstof is zeer succesvol gebleken en betekent een doorbraak voor de procesvoering van de fermentatie. De efficiëntie van het opwerken van acetaat uit de fermentatie vloeistof moet minstens met een factor 3 verbeterd worden alvorens als economisch haalbaar te kunnen worden beoordeeld.

2. Introductie

Het huidige gebruik van pekels (NaCl of CaCl_2) om in de winter de infrastructuur ijsvrij te houden is kosteneffectief maar niet duurzaam. Het gebruik van deze zouten kan tot corrosie leiden van rails, bruggen, ondergrondse kabels etc. en tot verzilting van bermen en sloten. Milieuvriendelijke alternatieven zoals calcium-magnesium-acetaat (CMA) en kalium-acetaat (KA) worden toegepast in corrosie gevoelige niches zoals bijvoorbeeld vliegvelden. Deze toepassing is beperkt vanwege de hoge kostprijs van deze acetaatzouten. Voor de productie van CMA en KA wordt acetaat synthetisch bereid uit fossiele grondstoffen en daarom zijn deze alternatieven op dit moment niet duurzaam.

De doelstelling van het TOPAAS project is de ontwikkeling van een kosteneffectief proces voor productie van acetaatzouten uit biomassa.

In TOPAAS worden in een biotechnologisch proces acetaat en waterstof uit biomassa geproduceerd. Dit acetaat wordt opgewerkt en omgezet in acetaatzouten die voldoen aan de specificaties van stroommiddelen. Het waterstof kan worden gebruikt als energiedrager voor elektrische energie en warmte met behulp van een brandstofcel of als co-product dat in de chemische industrie voor groene hydrogeneringsprocessen ingezet kan worden.

De belangstelling voor het milieuvriendelijke CMA is wereldwijd. Figuur 1 is een beknopt overzicht van significante onderzoeksinspanningen op het gebied van CMA waarbij de USA aan kop loopt. In het algemeen werd en wordt gezocht naar een fermentatief proces voor de productie van CMA uit organische restfracties. De gebruikte bacteriën zijn *Clostridia* sp. waarbij acetaat het eindproduct is. In TOPAAS worden andere bacteriën gebruikt die naast acetaat ook waterstof produceren. Dit is een innovatieve strategie die een doorbraak zal betekenen voor het economisch perspectief van het productieproces.

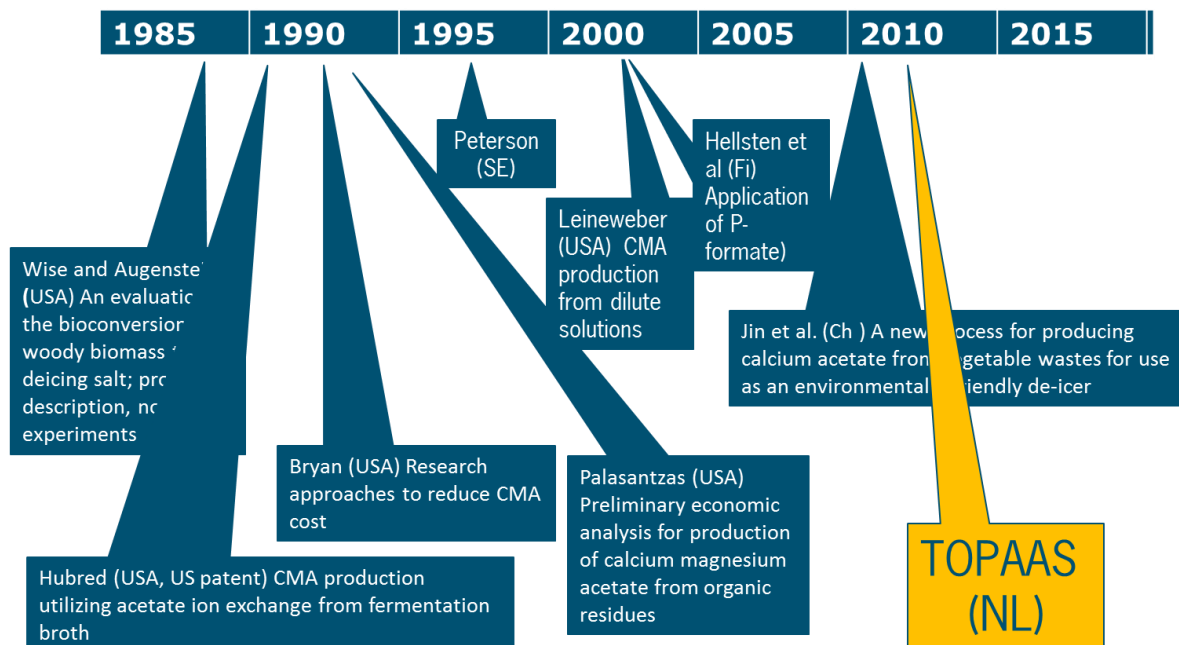


Fig. 1 Beknopt overzicht van CMA onderzoek in de wereld.

De experimentele activiteiten in TOPAAS betreffen de analyse van biomassa, hoeveelheid en geschiktheid, de fermentatie tot acetaat en waterstof, de opwerking van de producten uit de fermentatievloeistof en de conversie van acetaat in oplossing tot CMA. Als blauwdruk van een industrieel CMA productieproces is een 'conceptual design' gemaakt op basis van realistisch geachte reactiesnelheden en kosten voor de benodigde installatie.

Het geheel aan activiteiten is door het TOPAAS consortium uitgevoerd met een taakverdeling zoals beschreven in Tabel 1.

Tabel 1. Taakverdeling in TOPAAS

Taken	Partners	Maanden													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
1.1	Selectie biomassa	Van Gansewinkel; FBR	■												
1.2	Logistiek biomassa stromen	Van Gansewinkel; Heijmans	■	■											
1.3	Voorbehandeling biomassa en leverantie	Van Gansewinkel; Heijmans, FBR		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■		
2.1	Thermofiele fermentatie voor acetaat en waterstof productie	FBR	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■		
2.2	Benchmark fermentatie voor acetaat productie	FBR; Nijhuis			■	■									
2.3	Bioreactor ontwerp	Nijhuis; FBR				■	■	■	■	■	■	■	■		
3.1	Innovatieve opwerking acetaat	Albemarle; FBR; Nijhuis	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■		
3.2	Benchmark opwerking acetaat	Nijhuis; FBR	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■		
4.1	Opwerking waterstof	FBR; HyET;	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■		
5.1	Integratie unit operations	FBR; Nijhuis				■	■	■	■	■	■	■	■		
5.2	Systeem ontwerp	Nijhuis; FBR					■	■	■	■	■	■	■		
5.3	Product specificaties van acetaatzouten	RWS;										■	■		
5.4	Techno economische evaluatie	Alle partners	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
5.5	Toepassingsgebied acetaatzouten	RWS; Heijmans							■	■	■	■	■	■	
6	Blauwdruk	FBR; Nijhuis; Van Gansewinkel; HyET, RWS												■	
7	Eindrapportage	FBR													■

3. Resultaten

3.1 Biomassa voor TOPAAS

3.1.1 Bermgras

Door Heijmans is op 26 juni 2012 bermgras gemaaid langs de A58 in de provincie Zeeland. Dit maaisel is direct verwerkt in een extruder (doorzet 100 kg/u, Fig. 2) bij FBR en, iets later, in een pers (doorzet 1500 kg /u) bij de firma Markan in Arnhem. De scheiding vloeistof/vaste stof was vrijwel gelijk met 70% van het drooggewicht als perskoek en 30% als perssap, waarin 35 (FBR) en 20 (Markan) g suikers/L. Na enzymatische hydrolyse van de met $\text{Ca}(\text{OH})_2$ behandelde perskoek was de opbrengst 40 g suiker/L na 24 uur.



2a Bermgras na verwijdering grof vuil



2b Extrusie voor scheiding vloeibaar/vast



2c $\text{Ca}(\text{OH})_2$ voorbehandeling voor ontsluiting

Fig. 2 Voorbehandeling van bermgras in een extruder met 7.5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / 100 g droog gewicht bij 85-100 °C

3.1.2 Organische restfracties

De hoeveelheden van de belangrijkste organische restfracties die jaarlijks in Nederland worden geproduceerd zijn in kaart gebracht alsmede de tarieven die door de afnemer betaald moeten worden bij afname (Tabel 2). Afgezien van de restfracties zoals swill en overdatumproducten vertegenwoordigen de gegeven restfracties een niet onaanzienlijke waarde. Dit wordt grotendeels veroorzaakt door de toepassing ervan in de veevoederindustrie. Hiernaast bestaat de optie van toepassing in de tot dusver gesubsidieerde energiesector. Het is nu nog niet duidelijk of het gebruik ervan als grondstof voor TOPAAS een haalbare kaart zal zijn of zal worden.

De tarieven van swill, etensresten uit grootkeukens, en overdatum producten uit de supermarkt lijken wel perspectief te bieden. Hiervan zijn ook de samenstellingen bepaald (Tabel 3). Deze restfracties zijn vrij divers in samenstelling. Koolhydraten zoals in swill, ODP groentemix en groente-fruit-en-tuinafval (GFT) zijn goede substraten voor het fermentatieproces in TOPAAS. Eiwitten en vetten zijn minder geschikt. Eerder onderzoek op FBR met etensresten heeft laten zien dat fermentatie met acetaat en waterstof als eindproduct goed werkt. Het effluent van deze fermentatie is dan nog wel erg rijk aan organische stof en zou voor procesoptimalisatie verder omgezet moeten worden in een biogasinstallatie. De experimenten hiervoor zijn in TOPAAS niet uitgevoerd.

Tabel 2. Overzicht van diverse organische restfracties die in Nederland jaarlijks geproduceerd worden. De bronnen staan vermeld onder geraadpleegde literatuur.

Soort biomassa	Beschikbaar (ton)	Tarief	Opmerkingen
Swill (etensresten van grootkeukens)	51 kton (9 kton d.s.)	€ 0 – 10,- per ton opbrengst	Tarief geldt voor fijn vermalen product in bulk.
Overdatumproducten uit supermarkten en productuitval	400 kton (60 kton ds)	€ 0 – 20,- per ton opbrengst	Tarief geldt voor uitgepakt en fijn vermalen product in bulk.
Voorgebakken aardappelproducten	117.000	€ 25,- per ton opbrengst	Afzet naar rundvee- en varkensbedrijven
Aardappelstoomschillen	726.000	€ 40,- per ton opbrengst	idem
Aardappel snijverlies/snipers	147.000	€ 25,- per ton opbrengst	idem
Aardappelpersvezels	395.000	?	(5-10% droge stof)
Aardappelzetmeel	83.000	€ 35- per ton opbrengst	
Tarwezetmeel	1.180.000	€ 35 -50,- per ton opbrengst	Afzet naar varkensbedrijven en graanalcohol (25%)
Bierbostel	540.000	€ 35- per ton opbrengst	Afzet naar diervoederbedrijven

Tabel 3. Samenstelling van swill (etensresten uit grootkeukens) en overdatum-producten. Groen omcirkeld betekent goed substraat voor acetaat en waterstof fermentatie, rood omcirkeld is geen goed substraat. De bronnen staan vermeld onder geraadpleegde literatuur.

Samenstelling van swill	Volume (%)	Analyses swill en overdatumproducten	eenheid	swill	ODP groentemix	ODP vlees en vis	GFT
Vlees	8%	Droge stof (ds)	%	13,6	20	37,6	54,7
Vis	7%	Totaal koolhydraten	g/100g	2,8	35,1	0,6	1,9
Zetmeel	15%	Ruw eiwit	% in ds	21,3	14,0	52,7	6,3
Brood	25%	Ruw vet	% in ds	25	13,6	40,2	2,1
Groente en fruit	32%	Totaal koolstof (C)	% in ds	50,5	46,1	48,6	19,7
Diversen	13%	NDF (neutraal-oplosbare vezel)	% in ds	16,2	17,9	19,8	75,1
Totaal	100%	ADF (zuur-oplosbare vezel)	% in ds	9,6	8,3	1,7	70,0
		Lignine (ADL zuur-oplosbaar)	% in ds	< 11	< 1,6	< 1,6	10,1
		Cellulose	% in ds	< 9,6	< 8,3	< 1,7	59,9
		Hemicellulose	% in ds	6,5	9,6	18,1	5,1
		Zetmeel	% in ds	20,6	29,9	0,6	1,9
		Suiker totaal, als glucose	% in ds	< 1,5	5,3	< 0,2	< 0,2

3.2 Fermentatie

3.2.1 Fermentatie van bermgras hydrolysaat

Bermgras is voorbehandeld met $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en NaOH en gehydrolyseerd met enzymen om de suikers vrij te maken voor fermentatie. In kleine vaatjes is getest of door de voorbehandeling geen remmende stoffen worden geproduceerd. Deze kleinschalige fermentatie is uitgevoerd met 3 verschillende bacteriestammen waarvan de *Caldicellulosiruptor* spp. het meest robuust zijn en *Thermotoga neapolitana* de grootste tolerantie voor opgelost zout bezit. In figuur 3 is opbrengst van fermentatie van zuivere suikers in een samengesteld 'ideaal' medium (Ref) vergeleken met de opbrengst na fermentatie van een medium waarin de suikers vervangen zijn door de suikers in hydrolysaat van bermgras. In alle gevallen blijkt dat bermgras hydrolysaat geschikt is voor fermentatie tot acetaat en waterstof en dat er geen nadelig effect van de voorbehandeling op de fermentatie optreedt.

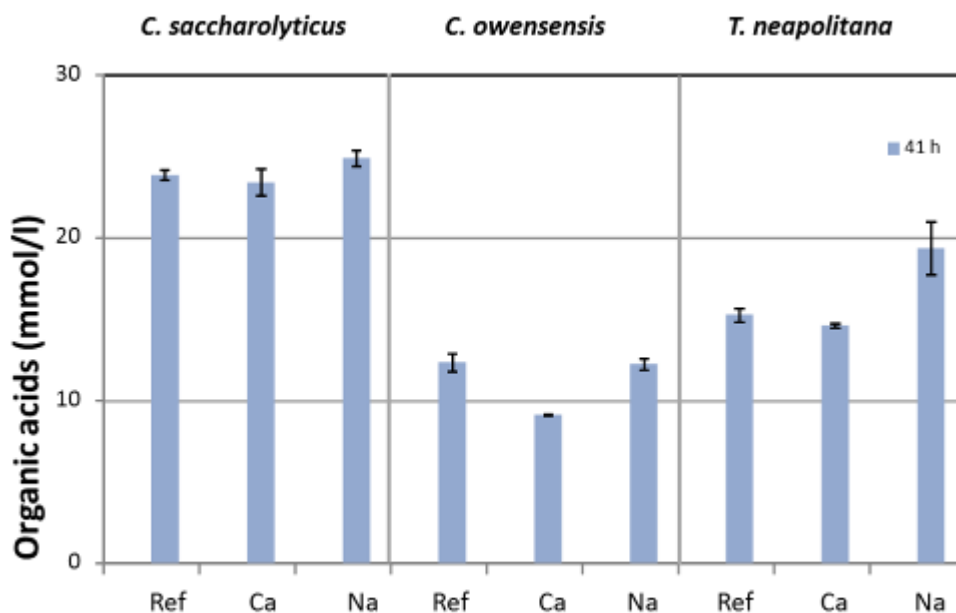


Fig. 3. Fermentatie van zuivere suikers in een 'ideaal' medium (Ref) en suikers verkregen door voorbehandeling en hydrolyse van bermgras. De stammen zijn *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*, *Caldicellulosiruptor owensensis* en *Thermotoga neapolitana*. Ca is voorbehandeling met $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en Na is NaOH .

3.2.2 Immobilisatie van bacteriën

Om de fermentatie te optimaliseren is getest of de bacteriën zich hechten aan dragermateriaal. Door hechting kan een biofilm worden gevormd waardoor de bacteriën bij een continue procesvoering in de reactor blijven zitten. Hierdoor wordt de bacteriële populatie vergroot en kan een hogere productiviteit worden bewerkstelligd. Op FBR zijn diverse dragermaterialen getest zoals in figuur 4 gedemonstreerd.



Fig. 4. Dragermaterialen voor immobilisatie van *Caldicellulosiruptor* spp. De soorten staan vermeld in de figuur. Zeoliet gaf de beste hechting van de bacteriën maar bleek ongeschikt in een geroerde tank reactor vanwege vergruizing. Low density Polyethylene (Bioflow) was 'second best'.

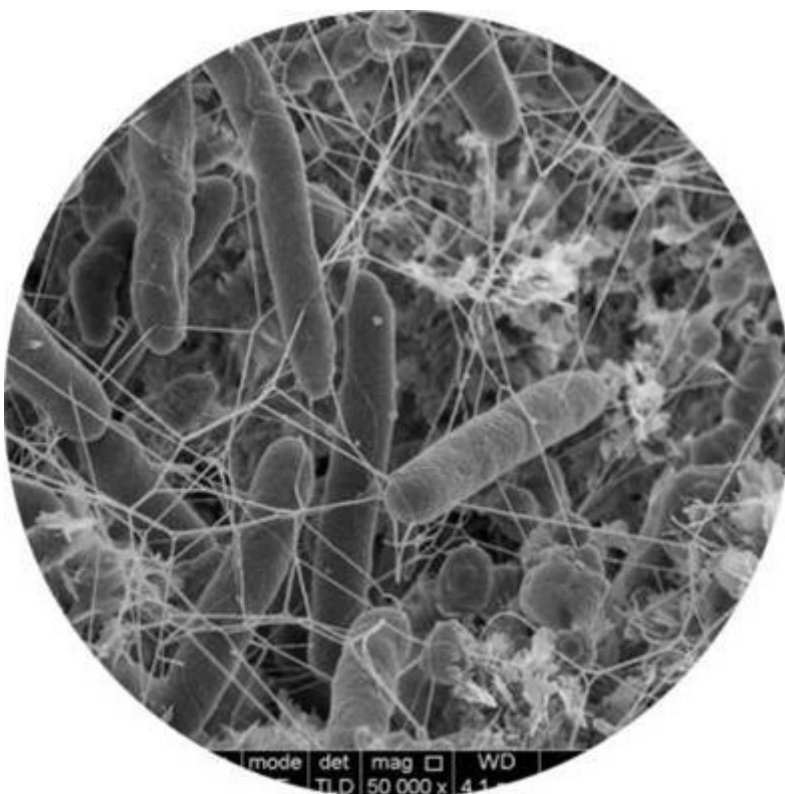


Fig. 5. Scanning Electron Microscopic vergroting (50000x) van *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* na immobilisatie op zeoliet. De bacteriën hebben een netwerk van 'nanowires' gevormd dat bij gesuspendeerde cellen afwezig is.

3.2.3 Continu fermentatie

Voor industriële processen gaat de voorkeur uit naar continue processen zodat er geen of weinig kosten gemaakt hoeven worden voor 'down' time van de productie. Bacteriën kunnen continu gekweekt worden in een reactor waar een constante toevoer van voeding plaatsvindt en een constante afvoer van fermentatievloeistof. In TOPAAS is hiervoor een reactor ontworpen en gebouwd die uit twee vaten bestaat. In het eerste vat vindt de fermentatie plaats, het tweede vat dient voor de scheiding van waterstofgas uit de vloeistoffase.

Voor een verhoging van de productiviteit worden de bacteriën geïmmobiliseerd op een dragermateriaal zodat ze niet uit het fermentatievat worden uitgespoeld. In figuur 6 is de reactor afgebeeld en worden de specificaties gegeven. Als dragermateriaal is Bioflow gekozen, de bacteriën zijn een co-cultuur van *C. saccharolyticus* en *C. owensensis*. De reactor wordt geflusht met stikstofgas om het waterstofgas uit de reactor te strippen. Onder het dragermateriaal bevindt zich een laag van holle polypropyleen balletjes om een goede verdeling van gasbellen te bewerkstelligen.

De fermentatie in deze reactor is uitgevoerd gedurende 22 dagen. De voeding bestond uit een gedefinieerd medium met glucose als koolstof en energiebron en de verblijftijd was 25 uur. Dit betekent dat na 25 uur een volledige volumewisseling heeft plaatsgevonden. De resultaten van de fermentatie staan in figuur 7. Tijdens deze fermentatie is het flushen met stikstof gevarieerd om de verdunning van het geproduceerde waterstofgas zoveel mogelijk te beperken.



- Packed bed in fermentatievat
 - Volume
 - Totaal 8.7 L
 - Vloeistoffase 5.1 L (Bed 3.6 L)
 - Carriers
 - Bioflow 9 (PE, 800 m²/m³)
 - PP balletjes
- Gas-vloeistof scheiding
 - Volume
 - Totaal 7.2 L
 - Vloeistoffase 0.3 L
- Totaal werkvolume 5.8 L

Acetaat productie: 0.12-0.17 g/L.h

Waterstof productie: 10.4-9.2 mg/L.h

Fig.6. Packed bed reactor voor de productie van acetaat en waterstof uit suikers.

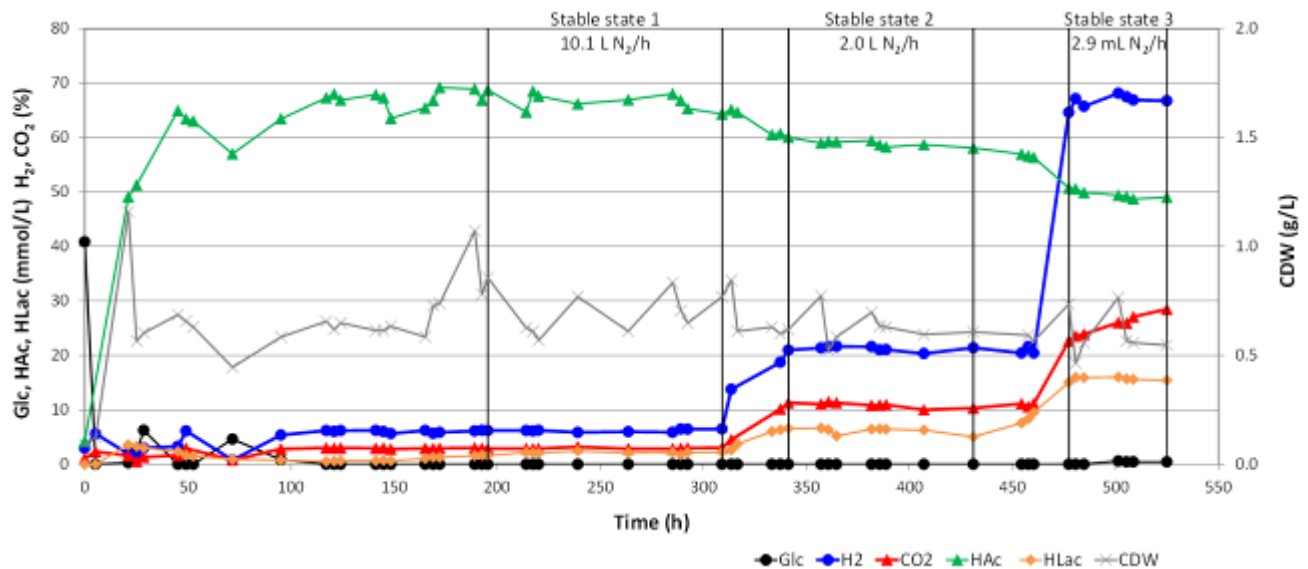


Fig.7. Continue fermentatie van suikers met *C. saccharolyticus* en *C. owensensis* in een packed bed reactor. Glc: glucose, HAc: acetaat; HLac: lactaat; CDW: droog gewicht van de bacteriën. De hoogste acetaatconcentratie was 4.2 g/L.

3.2.4 Ontwerp voor een industriële plant

Door Nijhuis Water Technology is een ontwerp gemaakt voor een reactor op industriële schaal waarbij het uitgangspunt is te voorkomen dat de bacteriën geremd worden door het waterstofgas dat ze produceren (Fig. 8). Hiervoor zijn allerlei mogelijkheden geëvalueerd. In bestaande systemen wordt hiervoor vaak stikstof als drijfgas gebruikt, maar hierdoor moet weer een bewerkingsstap plaatsvinden om waterstof en stikstof te scheiden.

Vanuit de waterbehandeling is de parallelle plaatafscheider bekend als een scheider die snel zorgt voor de afvoer van de te scheiden materialen.

Het voorstel voor de uitvoering van de reactor omvat het toepassen van deze plaatscheidingstechniek in de reactieve fase. In het gebied waar biomassa actief is worden platen onder 60° geplaatst, zodat de gevormde waterstof langs deze platen snel wordt afgevoerd. Onder de platen wordt voldoende ruimte gecreëerd voor het gas om ongehinderd omhoog te gaan en voor de bacteriële biomassa om te bezinken. Menging wordt gerealiseerd door de upflow van de vloeistof en de bezinkende eigenschappen van de biomassa, zodat er een circulatie patroon ontstaat.

Bovenin de reactor worden dezelfde platen toegepast om de biomassa in de reactor te houden. Vervolg onderzoek zal moeten aantonen in hoeverre door deze methoden de hydraulische verblijftijd kan worden verkort voor verdere kostenbesparing.

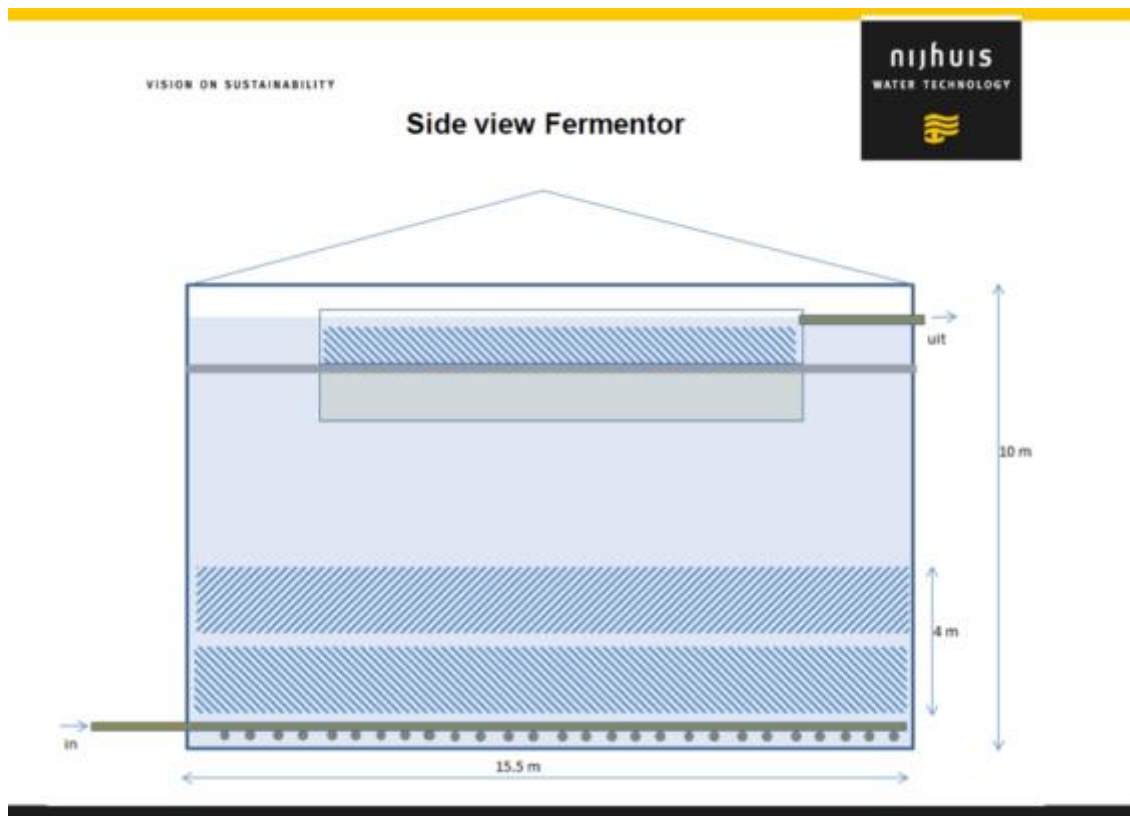


Fig. 8. Zij-aanzicht van een conceptuele industriële reactor voor acetaat en waterstof productie met parallelle platen voor scheiding van gas en vloeistof. Het volume bedraagt circa 2000 m³ voor een productie van 13 kton CMA en 0.7 kton waterstofgas. Investeringskosten zijn begroot op M€ 1.5.

3.3 Productopwerking

3.2.1 Opwerking van acetaat

Uit de vier meest gangbare technieken voor de opwerking van acetaat, ionen-wisseling, elektrolyse, liquid ion uitwisseling en specifieke adsorptie, is gekozen voor specifieke adsorptie. FBR heeft een aantal adsorbentia getest waaronder hydrotalcieten die door Albemarle werden aangeleverd. Amberlite FPA-53 is geselecteerd als “best getest”. Het principe van de scheiding van acetaat uit de vloeistof bestaat uit specifieke adsorptie van azijnzuur aan het materiaal bij een lage pH. Door de pH te verhogen, bijvoorbeeld met Ca(OH)₂ en Mg(OH)₂ wordt het azijnzuur weer omgezet in acetaat en komt het vrij als CMA.

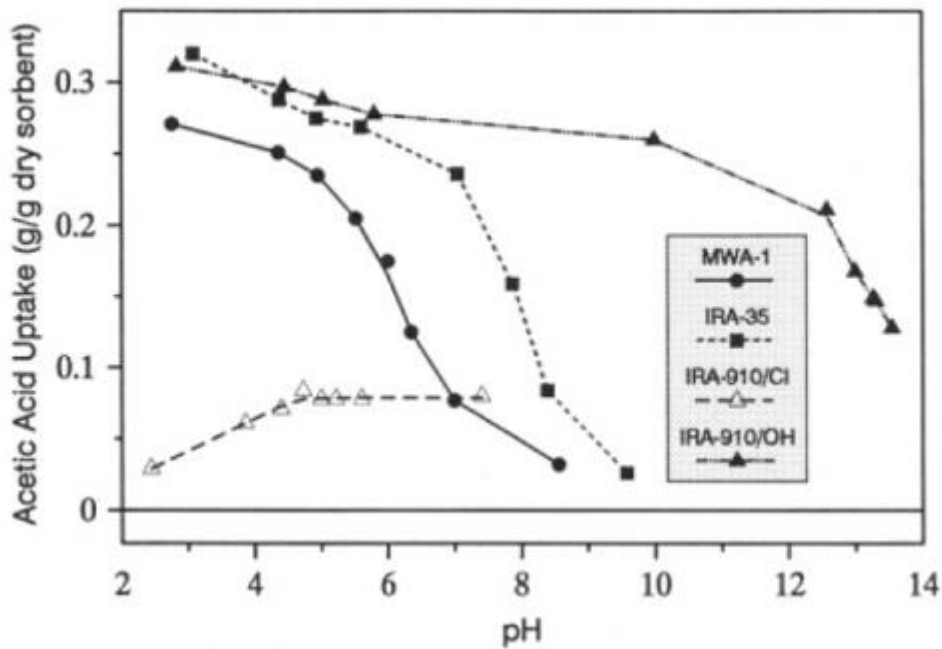


Fig. 10. Principe van specifieke adsorptie van acetaat. Met het adsorbens IRA-35 wordt bij pH < 4 een adsorptie bereikt van 0.3 g azijnzuur per g IRA-35. Door de pH te verhogen naar 9.5 kan een bijna volledige recovery van acetaat worden gerealiseerd. Bron: Reisinger et al.

De resultaten met specifieke adsorptie van acetaat met Amberlite FPA-53 staan vermeld in Tabel 4. De adsorptie van acetaat uit water en medium bij een lage pH is zeer succesvol, ondanks mogelijke concurrentie met andere componenten in het medium. Uit de concentreringsfactor, 55 in geval van water, blijkt dat het gebruik van dolime ook zeer geslaagd is. Bij het opwerken van acetaat uit medium bij pH 5.5 zijn de resultaten minder gunstig. De gevolgde aanpak biedt gunstige perspectieven waarbij verder onderzoek naar de pH niche voor optimale adsorptie nodig is.

Tabel 4. Opwerking van acetaat door specifieke adsorptie aan Amberlite FPA-35

	Water	Aangezuurd medium	Medium na fermentatie
Type sorbent	FPA-53	FPA-53	FPA-53
pH begin	2.8	3.2	5.5
Azijnzuur adsorptie (%)	97	79	29
Eluens	dolime	2N NH ₄ OH	dolime
Recovery (%)	85	79	37
Concentratie factor	6.0	0.8	0.7
Eindconcentratie HAc (g/L)	55	7.3	4.4

- Dolime is een equimolair mengsel van Ca(OH)₂ en Mg(OH)₂

3.2.2 Opwerking van waterstofgas

De verwijdering van het waterstof uit de reactor is noodzakelijk voor het handhaven van een hoge productiviteit van de bacteriën en het oogsten van het product. Tot dusver wordt hiervoor stikstof als drijfgas gebruikt zodat een gasstroom bestaande uit waterstof, kooldioxide en stikstof de reactor verlaat. Door HyET is een elektrochemische methode voor het opwerken en comprimeren van waterstof ontworpen voor toepassing in de gasindustrie onder hoge temperatuur en/ of druk. Deze methode bestaat uit het ioniseren van waterstof, migratie door een specifiek membraan en regenereren van de protonen tot waterstof. Omdat waterstof als enige component geïoniseerd kan worden is deze methode zeer specifiek.

De toepassing voor gasopwerking onder lage temperatuur, atmosferische druk en verdunde waterstofconcentratie is eerst onderzocht met een modelgas waarin de waterstofconcentratie 10% bedroeg. Hiervan werd meer dan 90% geoogst met een zuiverheid van 99.5%. Hierna is de gasopwerkingsinstallatie aan een lopende fermentatie gekoppeld om in-line waterstofopwerking te testen. Bij een concentratie van 8% waterstof in het off-gas uit de fermentor kon 45% van het waterstof gewonnen.



Fig. 11. Elektrochemische opwerking van waterstof uit het off-gas van een fermentatie op FBR met de apparatuur van HyET.

4. Blauwdruk voor een CMA productie faciliteit

4.1 Technisch ontwerp

Op basis van de experimentele resultaten, daaruit voortvloeiende realistisch geachte prognoses en met inbreng van alle partners is een concept ontworpen voor een productie faciliteit van CMA uit biomassa (Fig. 12). De focus van dit concept ligt op de fermentatie en de productopwerking. Voor biomassa voorbehandeling is uitgegaan van eerder beschreven proces (NREL) voor de productie van suikers uit lignocellulose-achtige biomassa waarbij de kosten verhoogd zijn naar € 300/t suiker bij een concentratie van 125 g suiker/L. Het geproduceerd CMA wordt in zuivere en droge vorm afgeleverd met een 1:1 verhouding van calcium en magnesium op mol basis. Waterstof wordt gezuiverd tot 99% en onder 14 Mpa druk afgeleverd in opslagtanks. Voor de dimensionering van de processtappen is uitgegaan van 90% efficiëntie in omzetting en een productiviteit van 0.75 g azijnzuur/L.h en 25 mg waterstof/L.h. De acetaat absorptie capaciteit is op 0.15 g azijnzuur/ g Amberlyst A24 geschat. De concentratie acetaat in het desorbaat is op 75 g/L gesteld.

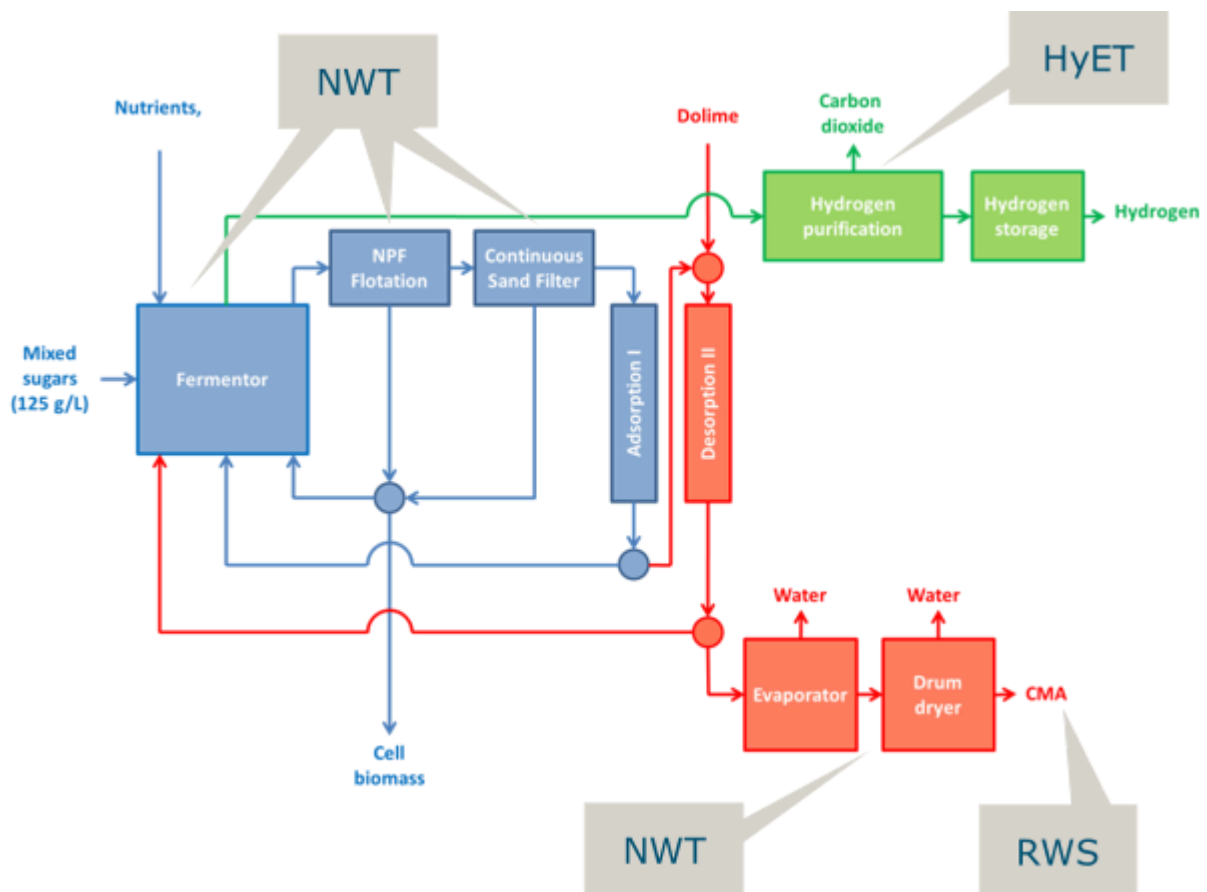


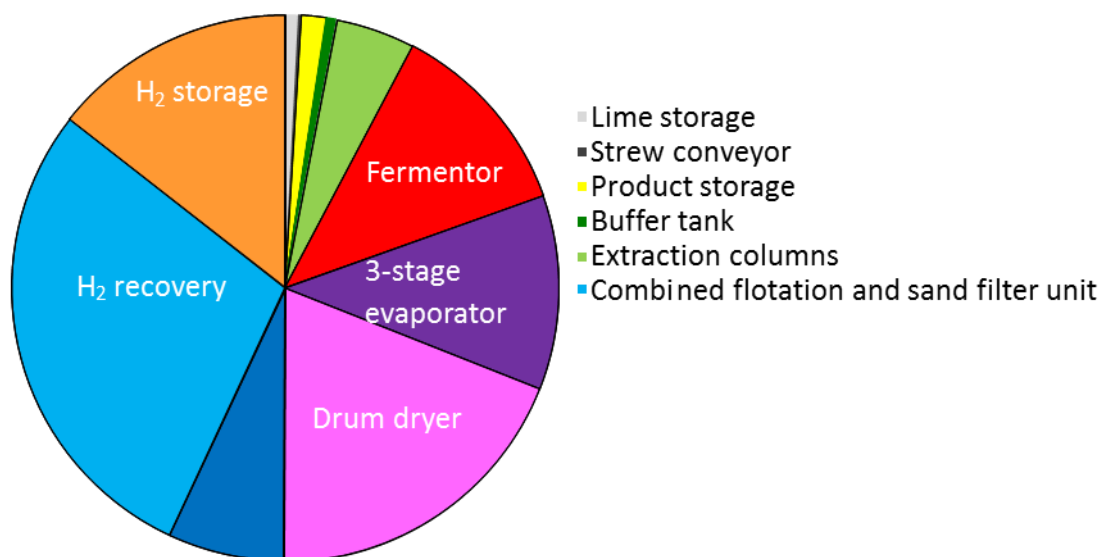
Fig.12. Blauwdruk voor een industriële plant voor de productie van CMA en waterstof uit suikers. Simulatie is gedaan met SuperPro V8.5.

In de industriële productieplant in figuur 12 kan, per jaar, 13 kton CMA en 0.7 kton waterstof geproduceerd worden uit 16 kton suiker en 7 kton dolime, Door RWS wordt geschat dat in Nederland 107 kton CMA nodig is om de gemiddelde hoeveelheid pekel te vervangen. Met de geschatte hoeveelheid bermgras, 240 kton/j, kan tot 72% hiervan geleverd worden. Het restant zou in dit geval dan uit de organische reststromen moeten worden bereid.

4.2 Economische evaluatie

Het technisch ontwerp met de ingaande en uitgaande stromen is gecombineerd met de kosten voor de opgevoerde faciliteiten. Om een minimale verkoopprijs van CMA te berekenen is de verkoopprijs van het geproduceerde waterstof op € 10/kg waterstof gesteld. De revenuen van de verkoop van waterstof worden in mindering gebracht op de return on investment (ROR). De ROR bedraagt 25% en is gedefinieerd als $100 \cdot (\text{totale inkomsten} - \text{totale variabele kosten}) / \text{vaste kosten}$.

Voor het berekenen van de grondstofkosten is uitgegaan van de hierboven gedefinieerde suikerstroom a € 300/ t suiker. De kosten van de investeringen die nodig zijn om een CMA productie plant te bouwen met een capaciteit van 13 kton CMA en 0.7 kton waterstof per jaar (CAPEX) bedragen M€ 15 en de jaarlijkse variabele kosten (OPEX) M€ 8.2. De opbrengsten uit de verkoop van waterstof zijn geschat op M€ 6.6. Bij een ROR van 25% leiden deze CAPEX en OPEX tot een minimale verkoopprijs voor CMA van € 431/t.



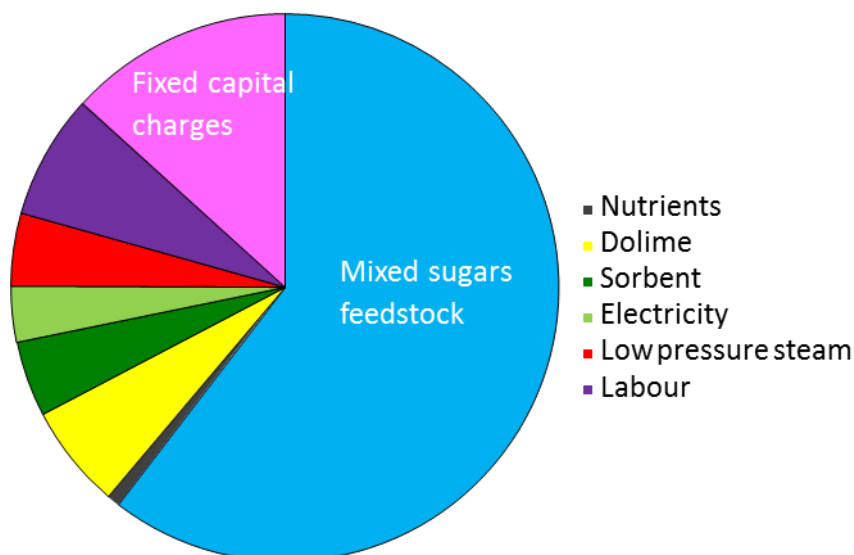


Fig. 13. Bijdrage van de procesonderdelen in de blauwdruk van een industriële CMA en waterstof productie plant aan de totale investeringskosten (top) en jaarlijkse operationele kosten (bodem).

CAPEX: € 15 453 493, OPEX: € 8 155 010

De kosten voor CMA uit een proces waarin alleen acetaat wordt geproduceerd en geen waterstof zijn beduidend hoger, zelfs wanneer gecorrigeerd wordt voor de hogere productiesnelheid van *Clostridia* spp. Bij een 5x hogere productiesnelheid wordt de minimale verkoopprijs van CMA € 635/t CMA.

Uit het technisch ontwerp blijkt dat de hoeveelheid bermgras en organische reststromen voldoende zouden moeten zijn om de benodigde hoeveelheid CMA te leveren. Het is wel zo dat de kostencalculatie voor deze grondstoffen op het moment nog niet is uitgevoerd. Dit is o.a. vanwege het gebrek aan data voor de voorbehandeling (bermgras) en het inzicht dat de samenstelling van de reststromen dermate divers is dat een CMA proces alleen kans lijkt te maken als onderdeel van een bioraffinage proces.

De minimale verkoopprijs van CMA in de blauwdruk is iets lager dan de huidige verkoopprijs van fossiel CMA. Aan de ene kant moet dit nog bewezen worden door het concretiseren van de aannames, aan de andere kant lijken er nog interessante verbeterpunten op het vlak van de grondstofkosten en de applicatie kosten te zijn. Indien CMA niet als vast eindproduct aangeleverd kan worden maar als pekkel dan leidt vermeerdering van het vochtgehalte tot 60 % tot een verlaging van de minimale verkoopprijs naar € 343/t.

Tabel 5. Samenvatting van de technische en economische evaluatie van de grondstoffen en producten in een CMA productie plant, op jaarbasis.

Unit operation	Resultaat
Conceptuele plant input	16 kton suiker +7 kton dolime
Conceptuele plant output	13 kton CMA +0.7 kton H ₂
Potentieel CMA gebruik in NL op RWS wegen	107 kton CMA
Potentieel suiker uit bermgras	100 kton suiker
Potentieel CMA + H ₂ uit bermgras	76 kton CMA + 4 kton H ₂
Conceptuele kostprijs 'groen' CMA	€ 431/ton bij opbrengst H ₂ a €10/kg
Marktprijs fossiel CMA	> € 500/ton
Potentiele vervanging NaCl	72%

5. Conclusie en aanbevelingen

De samenwerking tussen industriële partijen, een overheidsinstantie en een kennisinstelling heeft een belangrijke bijdrage geleverd aan het ontwerp van een productieproces voor stroomzuur uit biomassa. De experimentele resultaten hebben een doorbraak betekend voor de opwerking van waterstof uit het effluent gas van de fermentatie. Met de kennis van de industriële partijen inzake reële kosten van apparatuur en installaties is een economische evaluatie gedaan waaruit een minimale verkoopprijs voor CMA volgt die lager is dan het fossiele CMA. Daarnaast is gebleken dat het scenario voor een productieproces met zowel CMA als waterstof als eindproduct beduidend gunstiger is dan een productieproces voor CMA alleen.

Op basis van deze resultaten is verder onderzoek gewenst. De uitdagingen staan beschreven in tabel 6.

Tabel 6. Uitdagingen en doelstellingen voor verder onderzoek.

	Status quo	Doel
Grondstof bermgras	Voorbehandeling nog onvolledig	Opwerking naar suikers < € 300/ t
Grondstof organische residuen	Nog niet getest	Valideren. Onderzoek van opties in bioraffinage
Productiviteit fermentatie	0.15 g/L.h	0.75 g/L.h
Efficiëntie acetaat opwerking	37%	95%
Concentratie acetaat	4.4 g/L	75 g/L
Reactor configuratie	Nog niet getest	Testen
Waterstof opwerking	Veelbelovend	Minimalisatie opwerkingskosten
Applicatie groen CMA	Onbekend	Toepassing als pekel

TOPAAS is een onderwerp dat het publiek in grote mate aanspreekt (tabel 6). Deze brede belangstelling zou benut moeten worden om de transitie naar een biobased economie een grote zet te geven.

Tabel 7. Overzicht van TOPAAS in het landelijke nieuws.

Medium	Datum	
Parool	4 mei 2012	
Website Wageningen UR	nov 2012	http://wageningenur.nl/nl/show/Groen-strooizout-als-duurzaam-alternatief.htm http://www.wageningenur.nl/nl/show/Strooizout-uit-bermgras-of-keukenafval.htm
Omroep Gelderland Radio en TV	13 dec 2012	http://content.omroep.nl/omroep gelderland/uitzendingen/video/2012/12/121213_001_Nieuws_18.00_uur.mp4 http://content.omroep.nl/omroep gelderland/uitzendingen/audio/2012/12/20121213_1700.m4a
NRC weekend	15&16 dec 2012	
BNR nieuwsradio	dec 2012	http://www.biohydrogen.nl/downloadattachment/32729/24445/130105%20REPO%20Duurzaam%20strooizout.mp3
Trouw	15 jan 2013	
Radio 5	jan 2013	http://www.wetenschap24.nl/programmas/hoezo-radio/Uitzendingen/2013/januari/25-01-2013-Criminele-vrouwen.html
Tuin en Landschap	jan 2013	

6. Geraadpleegde literatuur

Rapport Beschikbaarheid Biomassa in de Agro-industrie, 20 januari 2010, Wageningen UR Food & Biobased Research

Reisinger, H., King, C.J., Extraction and sorption of acetic acid at pH above pK_a to form calcium magnesium acetate, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34 (1995) 845-852.

Humbird, D., Davis, R., Tao, L., Kinchin, C., Hsu, D., Aden A., Schoen, P., Lukas, J., Olthof, B., Worley, M., Sexton, D., Dudgeon, D., *Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol*, Technical Report NREL/TP-5100-47764 (2011)

Harmsen, P., Lips, S., Bakker, R., *Productie groene grondstoffen (BO-03-007-012)*, WUR-FBR Project report 1249 (2011)

Koppejan, J., Elbersen, W., Meeusen, M., Bindraban, P., *Beschikbaarheid van Nederlandse biomassa voor elektriciteit en warmte in 2020*, Report of SenterNovem project 200809 (2009).