

[C₂W]

Jrg 109 | # 6

12 april 2013

TWEEWEEKLIJKS VAKBLAD VOOR CHEMIE,
LIFE SCIENCES EN PROCESTECHNOLOGIE

DE ONDERZOEKSVRIJHEID VAN
REACTIEKINETICUS GUY MARIN
DUURZAME PROCESSEN GETEST
PRIJS VOOR KATALYSE-EXPERT

Pionieren met *barnsteen*zuur





De omzetting van suikers in barnsteen­zuur is goed voor flinke investeringen in de industriële biotechnologie. Nu moet het de belofte als **vervanger voor tal van petrochemische bouwstenen echt gaan waarmaken.**

ARJEN DIJKGRAAF

Onlangs kwam na jaren experimenteren de eerste bio-barnsteen­zuurfabriek op commerciële schaal online. Reverdia, een joint venture van DSM en het Franse Roquette, bouwde haar in Cassano Spinola in Noord-Italië. De fabriek kan jaarlijks 10.000 ton Biosuccinium, zoals de merknaam luidt, produceren.

Minstens drie ondernemingen zitten Reverdia op de hielen. In Lake Providence, Louisiana, legt Myriant Technologies de laatste hand aan een fabriek met een streefcapaciteit van 13.600 ton. In Sarnia, Ontario, hebben het Amerikaanse Bio-Amber en het Japanse Mitsui er samen ook een gepland, die goed moet zijn voor 17.000 ton per jaar. En Succinity, een joint venture van BASF en CSM-dochter Purac, verbouwt een bestaande fermentor van dat laatste bedrijf in Barcelona. Vanaf

eind dit jaar komt daar nog eens minstens 10.000 ton uit; er zijn ook bronnen die spreken van 25.000 ton.

Technisch lijkt niemand grote problemen te verwachten. De grootschalige inzet van micro-organismen als productiemedewerkers is onderhand bijna routine. Myriant heeft er de bacterie *E. coli* voor gemodificeerd. BASF zet *Basfia succiniciproducens* in, een micro-organisme dat in

‘Laat er een diol op los’

het eigen lab is geïsoleerd uit een koeienpens en een natuurtaent voor barnsteen­zuurproductie bleek. Reverdia geeft de voorkeur aan een gepatenteerd proces met gemodificeerde gistcellen, met als belangrijkste voordeel dat zo'n gist een pH van 3 verdraagt, zodat hij rechtstreeks

barnsteen­zuur kan produceren in plaats van een kaliumzout dat je achteraf moet aanzuren. BioAmber, dat in eerste instantie bacteriën gebruikte, wil ook op dergelijke gisten overstappen.

CITROENZUURCYCLUS

Volgens Jo Kockelkoren, commercieel directeur van Reverdia, is 10.000 ton eigenlijk nog te weinig. Voor een volgende fabriek denkt hij aan 50.000 ton. "Dan is de schaal groot genoeg om écht te kunnen concurreren met producten die op aardolie gebaseerd zijn, en kun je ook veel grotere toepassingsgebieden ontsluiten." Ook de andere marktpartijen geven aan hun productiecapaciteit op zijn minst te willen verdubbelen zodra dat economisch gerechtvaardigd is. Kockelkoren meent dat al die projecten goed nieuws zijn voor de klanten. Die lopen immers minder risico wanneer ze niet meer volledig afhankelijk zijn van één fabriek.



Maar wie worden die klanten dan? Biobarnsteenzuur lijkt vooral populair te zijn geworden omdat het deel uitmaakt van de citroenzuurcyclus, het natuurlijke chemische proces dat energie vrijmaakt uit suikers en andere voedingsstoffen. Micro-organismen maken het dus toch al aan en het was relatief simpel om het natuurlijke evenwicht zo te verstoren dat er barnsteenzuur overblijft voor de verkoop.

Veel vraag vanuit de industrie is er in het verleden echter nooit geweest. Daar is barnsteenzuur tot nu toe alleen bekend als eindproduct van een tamelijk dure synthese op basis van aardolie. DSM maakt het al vele jaren op deze manier, net als het Japanse Kawasaki Kasei Chemicals. De voedingsmiddelenindustrie past het toe als voedingszuur, en hier en daar wordt het ook verwerkt in polyesters. De biovariant kun je daar zonder meer ook voor gebruiken. Maar daarbij gaat het wereldwijd om hooguit 30.000 ton per jaar. De nu geplande fabrieken leveren dus een behoorlijke extra capaciteit.

Als bouwsteen voor andere verbindingen lijkt het, alle investeringen ten spijt, niet zo voor de hand te liggen. Vraag een

willekeurige organicus maar eens waaraan hij als eerste denkt bij barnsteenzuur als grondstof. De kans is groot dat hij het antwoord schuldig moet blijven.

Herman van Bekkum, die generaties Delftse eerstejaars het vak heeft bijgebracht, heeft wel een suggestie. "Maak er een polymeer van door er een diol op los

Straks barnsteenzuur in vochtinbrengende crème?

te laten", is zijn voorstel. "Bijvoorbeeld 1,4-butaandiol, dat je ook weer van dat biobarnsteenzuur kunt maken. Of 1,6-hexaandiol. Je zou het ook nog kunnen omzetten in tetrahydrofuraan."

Het zou de klassieke petrochemie radicaal omkeren. Daar is butaandiol immers juist een grondstof voor barnsteenzuur, en trouwens ook voor tetrahydrofuraan. De Wageningse biomassa-expert Johan Sanders heeft dan ook zo zijn twijfels. "Ik ben nogal kritisch tegenover mensen die aangeven dat barnsteenzuur een goede grondstof voor butaandiol is, omdat je

ontzettend veel waterstof nodig hebt. Het kost net zoveel energie als er in je succinaat zit. Het is veel logischer om butaandiol direct via fermentatie te maken!"

BIOPLASTIC

De industrie denkt volgens dezelfde lijnen als Van Bekkum. Het copolymeer van barnsteenzuur en 1,4-butaandiol staat bekend als polybuteensuccinaat, afgekort PBS. En die kunststof lijkt zeker bruikbaar als 'groene' vervanger voor bepaalde plastics, al wordt hij volgens Kockelkoren op dit moment nog maar op beperkte schaal toegepast. Hij schat dat er wereldwijd 'twee handenvol' marktpartijen mee experimenteren. Namen noemt hij liever niet, daarvoor is het wereldje te klein.

Een paar van hen hebben zelf de publiciteit gezocht. De bekendste is het Franse Faurecia, een grote toeleverancier van de auto-industrie. Die wil interieurdelen van PBS gaan maken. De kunststof wordt ingekocht bij Mitsubishi Chemicals (MCC) dat momenteel een fabriek voor 20.000 ton bio-PBS per jaar bouwt in Map Ta Phut, Thailand, samen met het lokale bedrijf PTT. Kockelkoren laat doorschemeren dat hij het plan vrij ambitieus vindt: ten eerste staat de auto-industrie

► bekend als veeleisend op het gebied van materialen, ten tweede is het afwachten wat het uiteindelijke kostenplaatje wordt. En je moet nog maar zien of het gebruik van een biodegradeerbare kunststof in combinatie met natuurlijke vezels daadwerkelijk aan de eisen van interieurdelen gaat voldoen.

Het barnsteenzuur dacht MCC ooit zelf te gaan maken, via een fermentatieproces waar nooit veel over naar buiten is gekomen. Maar inmiddels blijken afspraken te zijn gemaakt met BioAmber, dat prompt een nieuwe installatie heeft gepland met een capaciteit van maar liefst 65.000 ton barnsteenzuur en 50.000 ton butaandiol. Die komt volgens de laatste berichten ook in Map Ta Phut.

Kennelijk wil BioAmber de omzetting naar butaandiol, die niemand tot nu toe echt goed onder de knie heeft, dus zelf ter hand nemen. Een jaar geleden probeerde het bedrijf het al eens voorzichtig uit met een paar ton. Het huurde ergens reactoren en destillatiekolommen; de hydrogeneringskatalysator kwam van DuPont. Een paar maanden later werd een overeenkomst gesloten die een betere katalysator moet opleveren – niet met DuPont overigens, maar met het Duitse Evonik.

ADIPINEZUUR

Reverdia verkoopt een deel van zijn barnsteenzuur aan het Vlaamse Proviron, dat er dimethylsuccinaat van maakt als oplosmiddel en grondstof voor pigmenten. Een ander deel wordt aangeboden via de Hamburgse groothandel Helm, waarmee Reverdia een exclusieve samenwerking heeft afgesproken voor marktontwikkeling en distributie van Biosuccinium in Europa. Een van de hoofdmarkten wordt volgens Kockelkoren de vervanging van polyurethaan, als component van polyurethaan. “Zo maak je het voor de helft groen”, legt hij uit. “Voorafabrikanten van sportschoenen, zoals Nike en Adidas, zijn hier bijzonder in geïnteresseerd. Maar ook partijen in de bouw- en constructiewereld.”

Adipinezuur is ook een klassiek product van de petrochemie. Chemisch gezien lijkt het sterk op barnsteenzuur, met twee extra koolstofkernen in de keten. Maar de markt is vele malen groter: naar schatting 2,5 miljoen ton per jaar, waarvan het grootste deel wordt verwerkt tot nylon. Voor die toepassing kun je waarschijnlijk geen barnsteenzuur als vervanging

gebruiken, omdat de materiaaleigenschappen daardoor te veel veranderen, maar polyolen als basis voor polyurethaan en harssystemen voor coatings blijkt een ander verhaal te zijn.

Kockelkoren: “Ons eigen onderzoek heeft laten zien dat je barnsteenzuur met de huidige apparatuur kunt verwerken. De eigenschappen worden wel iets anders dan wanneer je adipinezuur gebruikt. Het wordt wat harder en wat meer kristallijn, en het neemt wat moeilijker oplosmiddelen op. Dat laatste is in elk geval een voordeel als je het gebruikt



‘Voorafabrikanten van sportschoenen-geïnteresseerd’

in drukrollen. Wat schoenzolen betreft weten we het gewoon nog niet. Het kan een voordeel zijn of een nadeel. Het kan ook nog blijken dat het weinig uitmaakt. Dat proberen we samen met spelers binnen de industrie uit te zoeken.”

UITVERKOCHT

De laatste maanden zwelt de stroom van toepassingen verder aan. Zo ging BioAmber in zee met NatureWorks, een spin-off van Cargill die polymelkzuur (PLA) produceert. Een joint venture genaamd AmberWorks wil mengsels van PLA en PBS gaan maken die ideaal zouden moeten zijn voor wegwerpvoedselverpakkingen.

Myriant meldt zelfs dat de productiecapaciteit volledig is uitverkocht. Ook hier verdwijnt een gedeelte in PBS, met dank aan het Japanse Showa Denko dat er composteerbare plastic zakken van maakt. En minstens twee Amerikaanse

klanten willen Myriants barnsteenzuur combineren met bio-propaandiol van DuPont Tate & Lyle. Piedmont Chemicals denkt zo ‘groene’ polyolen te maken als component voor polyurethaanschuim. DaniMer Scientific wil er etiketten mee op PET-flessen plakken. Het voordeel van zulke lijm is dat ze uit elkaar valt in het sopje waarmee PET-granulaat wordt gereinigd voor hergebruik. Kockelkoren verklapt dat Reverdia ook al met succes met het Tate & Lyle-product heeft geëxperimenteerd. Wat Purac met zijn barnsteenzuur gaat doen, is nog niet duidelijk. Het bedrijf laat weten geen mededelingen te doen over mogelijke klanten.

OPSTAPJE

Er zijn meer veelbelovende toepassingen. Zo lijken esters op basis van barnsteenzuur bruikbaar als weekmakers in pvc, ter vervanging van in diskrediet geraakte ftalaten. Het Duitse Lanxess is hiermee bezig. En BioAmber haalde de Amerikaanse cosmeticaproductent Inolex binnen als klant. Die wil barnsteenzuur verwerken in vochtinbrengende crème, als biologisch afbreekbaar alternatief van de nu nog gebruikte siliconen.

Maar hier en daar schemert al door dat barnsteenzuur niet de ultieme bio-bouwsteen is. BioAmbers proefje met chemische omzetting beperkte zich niet tot butaandiol. Het liet een deel doorreageren tot tetrahydrofuraan en gamma-butyrolacton, stoffen waar veel meer vraag naar is.

En Myriant laat weten dat de wereldmarkt voor barnsteenzuur wordt ingeschat op 7,1 miljard dollar, genoeg om de huidige plannen voor productieuitbreiding te rechtvaardigen. Maar acrylzuur is goed voor 12,4 miljard dollar, muconzuur voor 22 miljard en voor melkzuur durven ze niet eens een bedrag te noemen. Al die stoffen zou je moeten kunnen produceren met vrijwel dezelfde fermentatietechnieken die nu voor barnsteenzuur worden ingezet.

Adipinezuur misschien ook wel. “Ik weet dat er binnen DSM onderzoek naar wordt gedaan. Op labschaal kan het in elk geval. Maar als het in een reageerbuisje lukt, weet je nog niet of het op commerciële schaal kan concurreren met aardolieproducten”, geeft Kockelkoren aan. Wellicht blijkt achteraf dat barnsteenzuur vooral een belangrijke opstap was om de bioroute naar andere producten onder de knie te krijgen. We wachten af.