



# Productie groene grondstoffen (BO-03-007-012)

Van biomassa tot PLA; economische aspecten

Paulien Harmsen, Steef Lips, Rob Bakker

Rapport 1249



# **Productie groene grondstoffen (BO-03-007-012)**

## Van biomassa tot PLA; economische aspecten

Paulien Harmsen, Steef Lips, Rob Bakker

Rapport 1249

## Colofon

Titel	Productie groene grondstoffen (BO03-007-012). Van biomassa tot PLA; economische aspecten
Auteur(s)	Paulien Harmsen, Steef Lips, Rob Bakker
Nummer	1249
ISBN-nummer	-
Publicatiedatum	1 juni 2011
Vertrouwelijk	Ja, expiratiedatum 1 september
OPD-code	
Goedgekeurd door	Harriette Bos

Wageningen UR Food & Biobased Research  
P.O. Box 17  
NL-6700 AA Wageningen  
Tel: +31 (0)317 480 084  
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 verveelvoudigd, 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.

*All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system of any nature, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publisher. The publisher does not accept any liability for inaccuracies in this report.*

# Inhoudsopgave

<b>1 Inleiding</b>	<b>4</b>
<b>2 Van biomassa tot fermenteerbare suikers</b>	<b>6</b>
2.1 Introductie	6
2.2 Methodiek	6
2.3 Prijzen van fermenteerbare suikers uit verschillende grondstoffen	10
2.3.1 Suikerrijke gewassen	10
2.3.2 Zetmeelrijke gewassen	11
2.3.3 Lignocellulose	11
2.3.4 Prijzen over een periode van 10 jaar	13
2.4 Conclusies	14
<b>3 Van fermenteerbare suiker via melkzuur tot PLA</b>	<b>15</b>
3.1 Inleiding	15
3.2 Van fermenteerbare suiker tot melkzuur	15
3.2.1 Melkzuur	15
3.2.2 Routes	16
3.2.3 Melkzuurfermentatie	17
3.2.4 Polymerisatie van melkzuur tot PLA	17
3.3 Industriële productie PLA	19
3.3.1 Producenten	19
3.3.2 PLA markt	20
3.4 Conclusies	22
<b>4 Economische aspecten van melkzuurproductie uit lignocellulose</b>	<b>23</b>
4.1 Inleiding	23
4.2 Samenvatting EET studie	23
4.3 Berekening voor kosten melkzuur uit lignocellulose	23
4.4 Conclusies	26
<b>5 Discussie en conclusies</b>	<b>27</b>
<b>Literatuur</b>	<b>30</b>
<b>Appendix: Bioraffinage in Pomacle-Bazancourt, Noord Frankrijk</b>	<b>32</b>
Inleiding	32
Competitiveness clusters	33
IAR (Industries & Agro Resources)	33
ARD (Agro-Industrie Recherches et Developments)	34

# 1 Inleiding

De Nederlandse overheid stimuleert de ontwikkeling van de Biobased Economy (BbE) door middel van verschillende instrumenten, zoals onderzoeksfinanciering, investeringssubsidies en andere programma's. In de visie op de BbE wordt vanuit de keten geredeneerd: van productie naar verwerking en toepassingen. In de overheidsvisie en het Groenboek Energietransitie is aangegeven dat Nederland zeker 60% van de biomassa zou moeten importeren tegenover 40% van eigen bodem, waaronder ook de meer dan 6 Mton reststromen die jaarlijks in Nederland geproduceerd worden.

Een groot aantal grondstof-halffabrikaat-eindproduct combinaties is relevant voor de Biobased Economy in Nederland. In de rapportage “Productie Groene Grondstoffen” zijn de cases van barnsteenzuur, melkzuur en cellulase verder uitgewerkt (Harmsen *et al.* 2010). Bij de keuze van de ketens was een van de belangrijkste aspecten daarbij het actief zijn van Nederlandse bedrijven, of in Nederland gevestigde internationale bedrijven, in de keten. Bij de uitwerking stond de beschrijving en analyse, welke ontwikkelingen en randvoorwaarden nodig zijn voor de biobased productieketen om tot volledige commerciële ontwikkeling te komen, centraal.

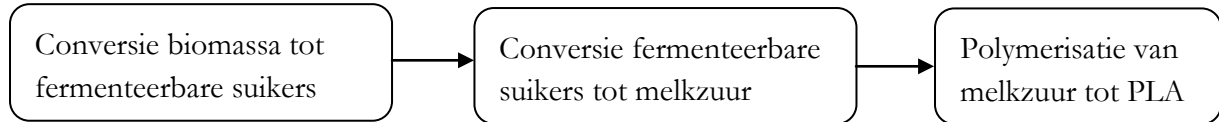
Voor twee van de drie uitgewerkte cases, i.e. barnsteenzuur en melkzuur, vormt de beschikbaarheid van goedkope en gemakkelijk te isoleren fermenteerbare suikers een zeer belangrijk criterium voor de bepaling van locatie van de productie om additionele kosten zoals transport zoveel mogelijk te beperken. Kosten van fermentatie en downstream processing (isoleren en zuiveren van fermentatieproduct) zijn vaak nog te hoog om te concurreren met de bestaande productieketens. Voor 1<sup>e</sup> generatie processen vormen de grondstoffen gemiddeld 70% van de kosten; voor 2<sup>e</sup> generatie ligt dit percentage rond 50%.

De verwachting is echter dat, terwijl de fermentatietechnologie snel verder ontwikkeld wordt, ook de productiekosten dalen mede door de inzet van goedkope, koolhydraatrijke grondstoffen zoals lignocellulose.

Voor productieketens op basis van suiker- of zetmeelrijke gewassen ligt het minder voor de hand dat productie in Nederland zal plaatsvinden, tenzij geïmporteerde grondstoffen worden gebruikt. Echter, bij verbreding van inzet van grondstoffen naar lignocellulose kan/zal dit veranderen. Een speciale positie m.b.t. het beschikbaar komen van goedkope, fermenteerbare grondstoffen wordt gevormd door de Nederlandse havens.

### *Kennisvraag*

De studie beschreven in dit rapport heeft tot doel om de melkzuurketen meer in detail uit te werken, waarbij de productieketen bestaat uit de volgende onderdelen:



Deze melkzuur-case kan mogelijk als basis dienen voor de uitwerking van meerdere productieketens die gebaseerd zijn op fermenteerbare suikers.

### *Aanpak*

De prijzen van fermenteerbare suikers uit in Nederland beschikbare gewassen of producten is beschreven in hoofdstuk 2. Zowel suikerrijke-, zetmeelrijke- als lignocellulose gewassen zijn geanalyseerd. Daarnaast is een vergelijking gemaakt met suikerriet en suikerrietmelasse uit Brazilië. De conversie van fermenteerbare suikers tot melkzuur en uiteindelijk tot het polymeer PLA is beschreven in hoofdstuk 3. In hoofdstuk 4 is de case van melkzuur uit lignocellulose in meer detail beschreven en het rapport wordt afgesloten met algemene conclusies in hoofdstuk 5. Een samenvatting van het bezoek aan het bioraffinage cluster in Frankrijk is opgenomen in de appendix.

## 2 Van biomassa tot fermenteerbare suikers

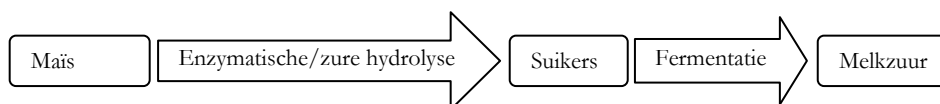
### 2.1 Introductie

In principe komen alle grondstoffen en bijproducten die een aanzienlijke hoeveelheid suikers, zetmeel of (hemi)celluloses bevatten in aanmerking om als grondstof te dienen voor fermentatie. De technologie is aanwezig om uit deze typen grondstoffen suikers te kunnen produceren. In dit rapport is een onderscheid gemaakt tussen suikerrijke gewassen, zetmeelrijke gewassen en lignocellulose:

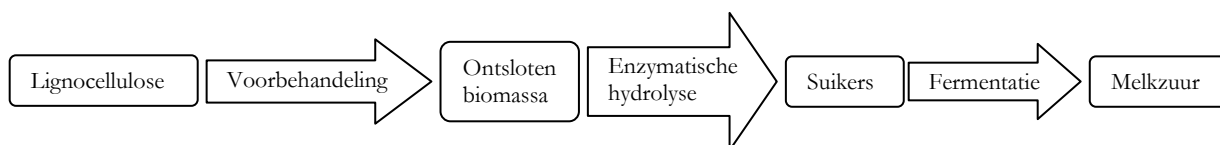
- Voor suikerrijke gewassen zoals suikerriet en suikerbiet kan de suiker relatief eenvoudig gewonnen worden door extractie van opgeloste suikers.



- Voor zetmeelrijke gewassen zoals maïs, gerst en tarwe moet het zetmeel eerst worden omgezet tot suikers door enzymatische afbraak (hydrolyse) van het zetmeelpolymeer. Vervolgens kan dan de suiker door extractie gewonnen worden.



- Voor lignocellulose grondstoffen is, door het stevige, stabiele netwerk van cellulose, hemicellulose en lignine, een eenvoudig enzymatische hydrolyse niet afdoende voor de isolatie van suikers. In lignocellulose wordt het enzym geremd door sterische hindering en absorptie aan lignine. Een alkalische of zure voorbehandeling is noodzakelijk waarbij een deel van de storende componenten wordt verwijderd en een meer open structuur ontstaat. Als gevolg hiervan neemt het rendement van een enzymatische hydrolyse sterk toe. Na de enzymatische hydrolyse kunnen dan vervolgens de suikers geïsoleerd worden.



### 2.2 Methodiek

De prijzen van fermenteerbare suikers (€/ton) die zijn weergegeven in de grafieken zijn berekend op basis van de gegevens die hieronder per gewas zijn vermeld en, indien van toepassing met de aannames hieronder genoemd (gehalte suiker in biomassa, rendementen). Het gaat om prijzen van fermenteerbare suikers die in potentie uit de grondstoffen geproduceerd kunnen worden, dus voor zover bekend inclusief procesrendementen (hoeveel suiker aanwezig is in de biomassa en hoeveel suiker ook werkelijk geïsoleerd kan worden) maar exclusief proceskosten aangezien die gegevens niet bekend zijn.

### *Suikerriet*

De prijs van winbaar suikerriet is overgenomen uit een presentatie van Marcos Sawaya Jank (Jank 2010), president van de Brazilian Sugarcane Industry Association (UNICA). Het gaat hier om producentenprijzen in Brazilië, terwijl de prijzen van de andere grondstoffen Nederlandse prijzen zijn. Als suikerriet vergeleken wordt met de overige grondstoffen hier genoemd, moeten transportkosten nog worden toegevoegd.

### *Suikerriet Melasse*

Melasse bevat 50% suiker (Agriton). Deze suiker is volledig beschikbaar voor fermentatie. De melasse waarover gerapporteerd wordt in dit rapport is afkomstig van suikerriet. De prijs van melasse uit suikerriet is afkomstig uit de LEI veevoedergrondstoffen tabellen (LEI 2010), het is de groothandelsprijs in euro per ton, excl. BTW, af tank.

### *Suikerbiet*

De prijs van suiker in suikerbiet is gebaseerd op de door telers ontvangen prijzen van suikerbiet zoals genoemd in de LEI database (LEI 2010) en gebaseerd op een suikergehalte van 16%. Niet inbegrepen is het transport van teler naar de fabriek.

Over het extractierendement kon geen informatie gevonden worden, echter gezien de zeer lage hoeveelheid suiker die nog aanwezig is in de geëxtraheerde pulp (Centraal-Veevoeder-Bureau 2005) kan geschat worden dat het extractierendement in de orde grootte van 99% moet zijn.

### *Mais*

De prijs van maïs is afkomstig uit de LEI veevoedergrondstoffen tabellen (LEI 2010), het is de groothandelsprijs in euro per ton, beschikbaar (beschikbaar) binnenland, excl BTW. Hierbij gaat het om maïs met een hoog suikergehalte dat geïmporteerd wordt.

Op basis van verschillende bronnen is een zetmeelgehalte gehanteerd van 72% (FAO 1992; Séné *et al.* 2000; Patzek 2006; International-Starch-Institute 2010) en een omzettingsrendement van zetmeel naar suiker van 94% (Nebesny *et al.* 2004; Kunamneni and Singh 2005; Patzek 2006).

### *Gerst*

De prijs van gerst is afkomstig uit de LEI veevoedergrondstoffen tabellen (LEI 2010); het is de groothandelsprijs in euro per ton, beschikbaar binnenland, excl BTW.

Op basis van verschillende bronnen is een zetmeelgehalte gehanteerd van 59% (Klimeková and Lehocká ; Sanford *et al.* 2003; Hicks and all 2005; Holtekjølen *et al.* 2006) en een omzettingsrendement van zetmeel naar suiker van 71% (Linko and Javanainen 1996; Stevnebo *et al.* 2006).



### *Tarwe*

De prijs van tarwe is afkomstig uit de LEI veevoedergrondstoffen tabellen (LEI 2010); het is de groothandelsprijs in euro per ton, disponibel binnenland, excl BTW.

Op basis van verschillende bronnen (Saunders and Levin ; Hucl and Chibbar 1996; Dai *et al.* 2008; Zhang *et al.* 2010) is een zetmeelgehalte gehanteerd van 65% en een omzettingsrendement van zetmeel naar suiker van 95% (Parekh *et al.* 1989; Rahman *et al.* 1994; Nebesny *et al.* 1998).

### *Gerstestro*

De prijs van gerstestro is afkomstig uit de LEI ruwvoeder tabellen (LEI 2010) en betreft hier zowel de producentenprijzen als de verbruikersprijzen (franko boerderij). De producentenprijzen voor gerstestro en tarwestro komen echter in de LEI database niet meer voor na 2006, en om deze reden is in de figuren 3 en 4 gerekend met een gemiddelde van de producenten- en verbruikersprijzen. Daarbij is er vanuit gegaan dat de melkzuurfabriek zelf contracten met boeren afsluit waardoor de fabriek niet afhankelijk is van de handel en de handelsmarge vervalt. Het verschil tussen het hier gehanteerde gemiddelde en de producentenprijs kan de transportkosten dekken. De gemiddelde prijs is na 2006 geëxtrapoleerd op basis van het historisch verschil tussen producenten- en verbruikersprijzen. De laatstgenoemden worden ook na 2006 in de LEI ruwvoeder tabellen genoemd.

Op basis van eigen analyses is een gehalte aan suikerpolymeren gehanteerd van 50%, en op basis van eigen semi-technologische experimenten is een omzettingsrendement van (hemi)cellulose naar suiker van 66% vastgesteld voor de huidige prijs. Door onderzoek en technologische ontwikkelingen wordt op de lange termijn een sterke verhoging van het conversierendement verwacht. Voor die termijn is een omzettingsrendement gebruikt die gelijk is aan het rendement dat momenteel in het laboratorium behaald kan worden (90%). Voor de korte termijn is gerekend met een gemiddelde van het huidige semi-technologische rendement en het laboratorium rendement (i.e. 78%).

### *Tarwestro*

Op basis van eigen analyses is een gehalte aan suikerpolymeren gehanteerd van 53%, en op basis van eigen semi-technologische experimenten is een omzettingsrendement van (hemi)cellulose naar suiker van 55% vastgesteld. Voor het berekenen van de prijzen is dezelfde methode gebruikt als voor gerstestro.

In onderstaande tabel zijn de toegepaste gegevens samengevat. Gewassen zoals suikerriet, suikerbiet mais en graan zijn uitontwikkeld en rendementen zijn bekend. Voor stro, wat vaak gezien wordt als modelsubstraat voor lignocellulose, is dat niet het geval en is op basis van experimentele data een schatting gedaan (zie ook hierboven). Door verder onderzoek, het gebruik van andere (nieuwere) enzymmengsels en procesoptimalisaties mag een substantiële verhoging van experimentele rendementen in de nabije toekomst verwacht worden.

Tabel 1 Samenvatting van gegevens voor de verschillende grondstoffen

	Suiker riet	Suikerriet melasse	Suiker biet	Maïs	Gerst graan	Tarwe graan	Gerstestro	Tarwestro
Groothandels prijs (€/ton)		x		X	x	x		
Producenten-prijs (€/ton)	x		x				x	x
Suikergehalte (wt%)	7-12*	50	16					
Zetmeelgehalte (wt%)				72	59	65		
(Hemi)Cellulose (wt%)							50	53
Procesrendement (wt%)	>90**	100	99	94	71	95	Huidig 66 Korte termijn 78 Lange termijn 90	Huidig 55 Korte termijn 73 Lange termijn 90
Winbaar suiker/t grondstof (wt%)	11	50	16	68	42	62	Huidig 33 Korte termijn 39 Lange termijn 45	Huidig 29 Korte termijn 39 Lange termijn 48

\*(Unknown 2009)

\*\* (Meagher 2007)

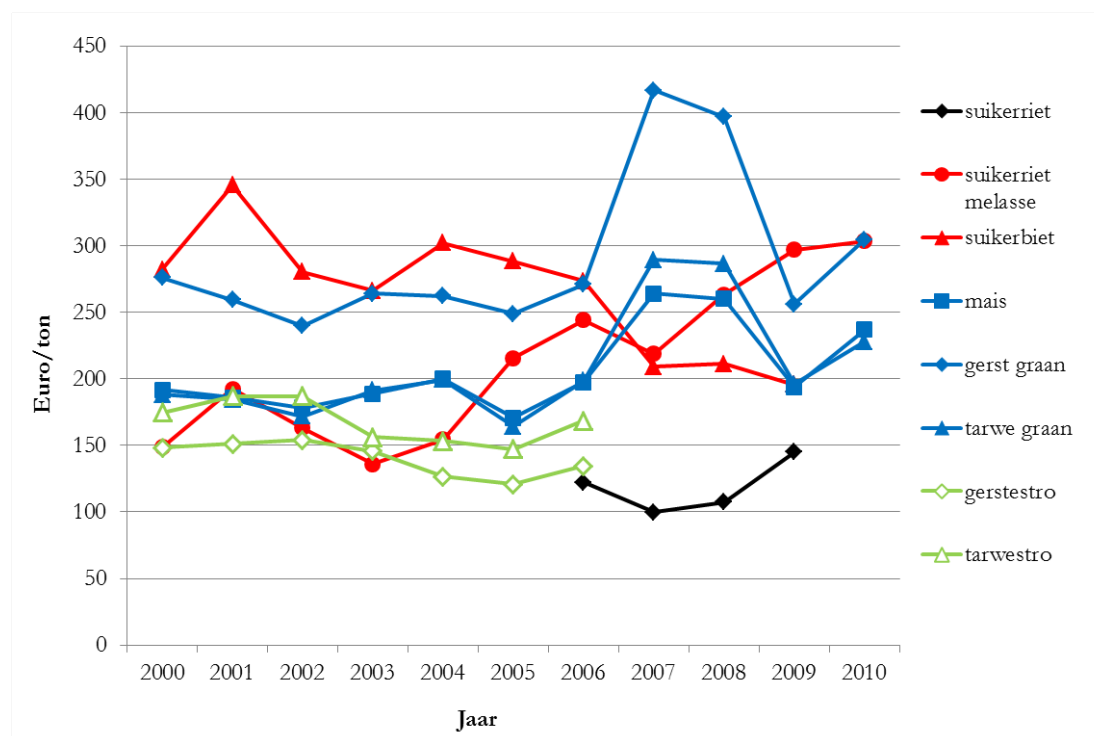
Uit deze tabel blijkt dat er grote verschillen bestaan tussen de uiteindelijke hoeveelheid winbare suiker/ton grondstof. In hoeverre een gewas/biomassa geschikt is als grondstof voor fermentatie hangt niet alleen af van deze parameter maar van meerdere factoren, zoals de opbrengst per hectare en de processtappen die nodig zijn voor het isoleren van suiker met een bepaalde zuiverheid.

### 2.3 Prijzen van fermenteerbare suikers uit verschillende grondstoffen

Om de grondstofkosten van de verschillende grondstoffen beter met elkaar te kunnen vergelijken zijn in onderstaande grafiek de kosten van fermenteerbare suikers uitgezet over een periode van 10 jaar. De kosten zijn berekend op basis van de hoeveelheid fermenteerbare suikers die uit een grondstof gewonnen kunnen worden en de prijs van die grondstof.

De grondstoffen zijn gerangschikt naar type; de kleur van de betreffende lijnen geeft aan in welke groep de grondstof valt: suikerrijk (rood), zetmeelrijk (blauw) of lignocellulose (groen). Suikerriet is buiten deze groepen gehouden aangezien het Braziliaanse prijzen betreft.

Zoals ook beschreven in de vorige paragraaf zijn van tarwe- en gerstestro geen historische prijzen gevonden na 2006. De huidige marktprijzen zijn weer sterk toegenomen ten opzicht van de eerste helft van 2010. Ook in andere landen neemt de prijs toe, zo worden er in Engeland momenteel recordprijzen voor stro betaald.



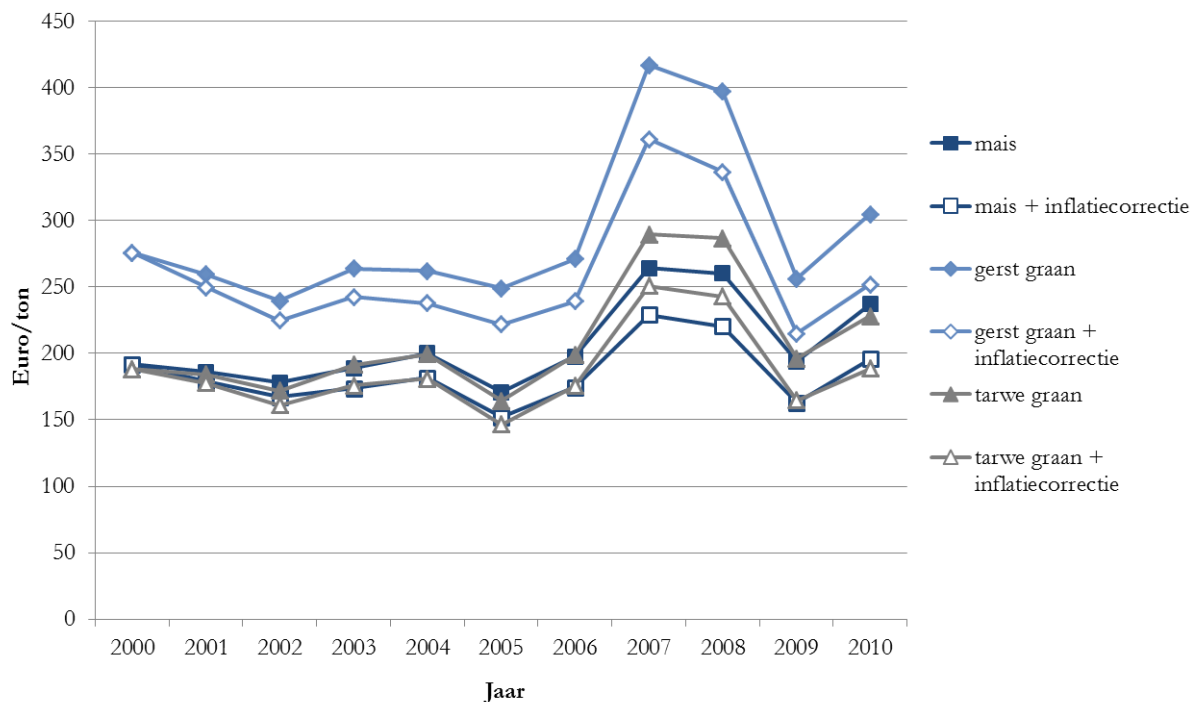
Figuur 1 Prijs van fermenteerbare suikers in €/ton suiker uit verschillende grondstoffen (inclusief procesrendement maar exclusief proceskosten). Procestype is afhankelijk van de biomassa en aangegeven door de kleur: suikerrijke gewassen (rood), zetmeelrijke gewassen (blauw), en lignocellulose (groen).

#### 2.3.1 Suikerrijke gewassen

De lage kosten voor suiker uit suikerriet maakt duidelijk waarom de ethanol productie uit suikerriet in Brazilië zo'n grote vlucht heeft kunnen nemen. Opmerkelijk is dat de prijs van rietsuiker melasse (groothandelsprijs af tank) vanaf 2003 een continue stijging te zien geeft. De prijs van suikerbieten is in de laatste jaren gedaald door verandering van het EU subsidiebeleid.

### 2.3.2 Zetmeelrijke gewassen

In Figuur 2 is het effect van de inflatie verwerkt in de prijs van de fermenteerbare suikers uit zetmeelrijke grondstoffen. De correctie voor inflatie dempt de pieken enigszins maar het totale beeld verandert hierdoor niet wezenlijk.

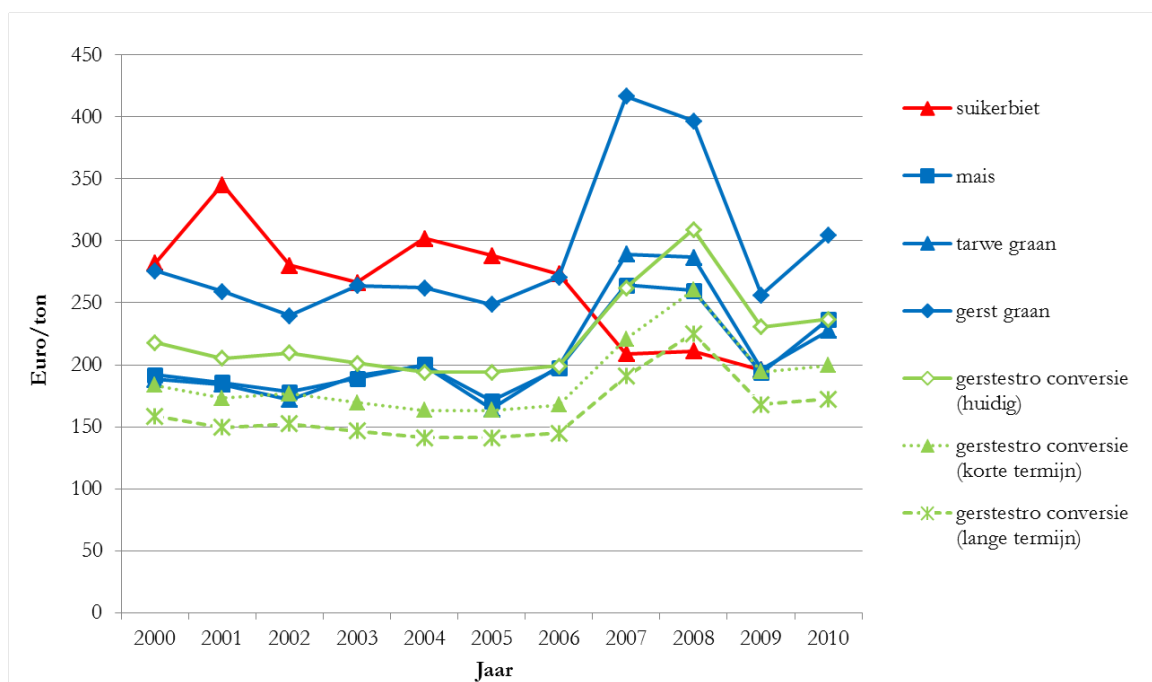


Figuur 2 Prijs van fermenteerbare suikers uit granen (inclusief procesrendement, exclusief proceskosten) met en zonder inflatiecorrectie naar het prijspeil van het jaar 2000.

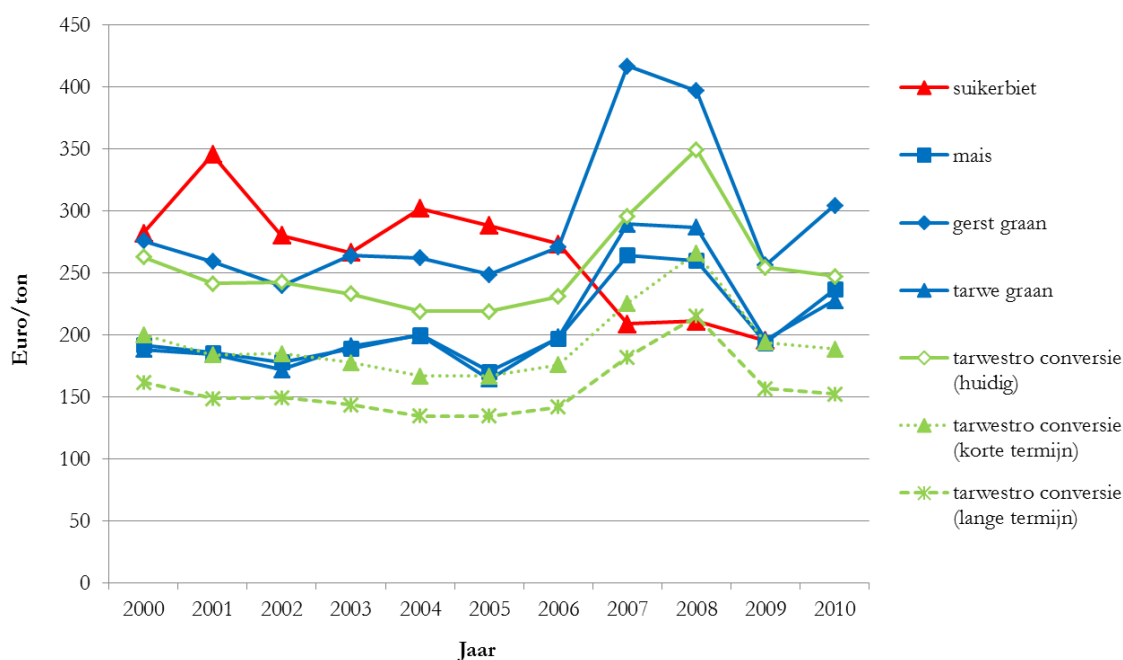
### 2.3.3 Lignocellulose

Aangezien de productie van stro in Nederland achterblijft bij de vraag zijn de stroprijzen in Nederland relatief hoog en is het daardoor mogelijk stro tot zelfs vanuit Noord-Frankrijk te importeren. In Figuur 1 is duidelijk de wereldwijde prijsstijging voor granen te zien in de periode 2007-2008; deze stijging is sterk gekoppeld aan een toename van de energieprijzen. In het algemeen volgden de prijzen van stro die van biomassa en energie in die periode.

De figuren 3 en 4 tonen de kosten van fermenteerbare suikers, op basis van de gemiddelde stroprijs van producent en verbruiker, met verschillende omzettingsrendementen (huidig, korte termijn, lange termijn). De huidige situatie is gebaseerd op het rendement dat momenteel op semi-technologische schaal bereikt wordt. Voor de lange termijn wordt uitgegaan van het rendement dat momenteel op het laboratorium bereikt kan worden en voor de korte termijn is gekozen voor het gemiddelde van het laboratorium- en het semi-technologische rendement. Uitgaande van verbeterde rendementen in de toekomst zakken de prijzen van in het stro aanwezige fermenteerbare suikers onder die van granen. Een verdere daling mag verwacht worden als er geen duur stro wordt ingezet maar lignocellulose biomassa die nu alleen geschikt is voor verbranding.



Figuur 3 Prijs van fermenteerbare suikers (inclusief procesrendement, exclusief proceskosten) met focus op gerstestro. Waarden voor gerstestro zijn gemiddelden tussen boer en verbruikersprijs en geëxtrapoleerd na 2006.



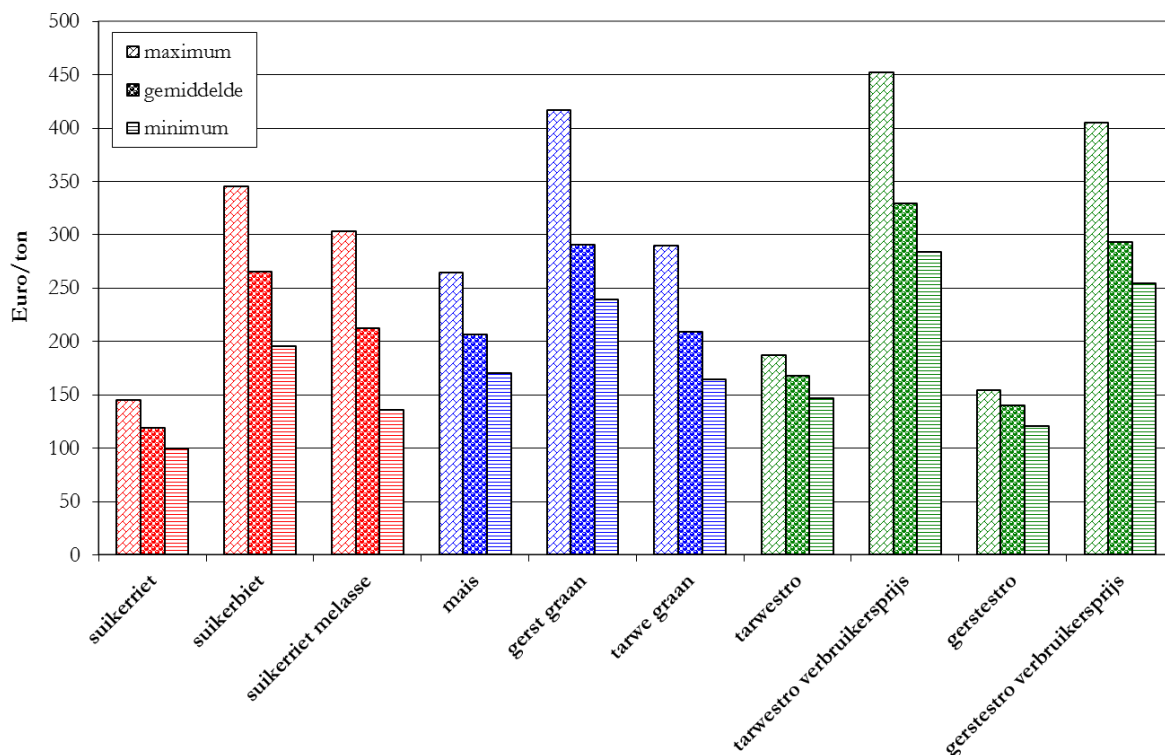
Figuur 4 Prijs van fermenteerbare suikers (inclusief procesrendement, exclusief proceskosten) met focus op tarwestro. Waarden voor tarwestro zijn gemiddelden tussen boer en verbruikersprijs en geëxtrapoleerd na 2006.

### 2.3.4 Prijzen over een periode van 10 jaar

In onderstaand figuur worden de gemiddelde, maximum en minimum prijzen van winbare suikers uit diverse grondstoffen getoond over de periode 2000 t/m 2010.

Voor suikerriet is de prijs die de teler ontvangt gebaseerd op een publicatie uit 2010 (Jank 2010). Uit deze publicatie blijkt echter niet of dit de prijzen zijn vanaf het veld of aan de fabriekspoort. Ofwel wie betaalt de oogst en transport?

De producentenprijzen voor het stro betekent af boerderij, dus geoogst en gebaald. Transport en handelsmarge brengt dit uiteindelijk op de verbruikersprijzen. Contracten tussen teler en grootverbruiker en aanvoer uit een beperkte regio kunnen de verbruikersprijzen nog wezenlijk verlagen.



Figuur 5 Gemiddelde, maximum en minimum prijs van fermenteerbare suikers (inclusief procesrendement, exclusief proceskosten) uit diverse grondstoffen in de periode 2000-2010. Procestype is afhankelijk van de biomassa en aangegeven door de kleur: suikerrijke gewassen (rood), zetmeelrijke gewassen (blauw), en lignocellulose (groen).

Figuur 5 laat zien dat suikerriet verreweg de goedkoopste bron is, echter in Nederland is teelt hiervan niet mogelijk. Zelfs als teelt wel mogelijk zou zijn dan zou die door de hoge kosten van de landbouwgronden aanzienlijk duurder zijn dan in Brazilië. Een mogelijk andere optie is het transporteren van ingedikt suikerriet sap naar Nederland. Het spreekt voor zich dat ook dit eveneens de kosten sterk zal verhogen.

Uitgaande van producentenprijzen (dit betreft suikerriet, suikerbiet, tarwestro en gerstestro) is gerstestro (prijzen van 2000-2006) de enige grondstof die een kostprijs voor fermenteerbare suikers oplevert die in de buurt komt van die van suikerriet (in Brazilië). Tarwestro geeft een wat hogere prijs voor fermenteerbare suikers vanwege een lager omzettingsrendement. De gemiddelde producentenprijzen van stro zullen echter iets te laag zijn vanwege het ontbreken van cijfers in de periode na 2006 waarin alle biomassa in prijs een piek vertoonden, zie daarvoor ook de verbruikersprijzen.

Momenteel zijn de prijzen van energie, voedingsmiddelen en eveneens stro weer sterk aan het stijgen. De marktprijs van stro is in de eerste week van 2011 100 €/ton terwijl dat in de eerste week van 2010 62-64 €/ton bedroeg (beurs Emmeloord). De marktprijs van voeder tarwe is in diezelfde periode gestegen van 111 naar 225 €/ton (beurs Middenmeer) (Landbouwbeurs 2010). De gemiddelde OPEC ruwe olieprijs (F.O.B.) is in de periode van december 2009 tot december 2010 gestegen van 72 naar 90 US\$. De relatieve prijsstijging van ruwe olie is in het laatste jaar dus aanmerkelijk minder geweest dan die van graan en stro.

## 2.4 Conclusies

Uitgaande van de prijs voor de in de grondstof aanwezige fermenteerbare suikers ligt de prijs voor fermenteerbare suiker uit suikerbieten, melasse en granen een niveau hoger dan die van suiker uit stro. Wordt voor stro de verbruikersprijs ingezet dan komt voor gerstestro de prijs van de fermenteerbare suikers te liggen op het niveau van granen en suikerbiet. Voor tarwestro betekent uitgaan van de verbruikersprijs de hoogste kostprijs van alle onderzochte grondstoffen. Er moet worden opgemerkt dat in het geval van stro er nog veel winst valt te behalen door onderzoek en verdere procesontwikkeling.

In deze discussie zijn de proceskosten echter buiten beschouwing gelaten. Er is alleen gekeken naar de prijs van de fermenteerbare suiker in de verschillende grondstoffen, maar de kosten om de suikers ook werkelijk te isoleren zijn niet meegenomen. Het aantal processtappen voor de isolatie van suikers uit biomassa neemt toe van suikerrijke- naar zetmeelrijke- naar lignocellulose grondstoffen. Met het toenemende aantal stappen nemen uiteraard ook de proceskosten toe. Lignocellulose komt daarom als grondstof slechts in beeld voor dit soort fermentaties indien de grondstofkosten wezenlijk lager zijn. Isolatie van suikers uit lignocellulose is nog volop in ontwikkeling en het is de verwachting dat door verder onderzoek de proceskosten kunnen dalen. Daarbij zal ook het verwaarden van andere waardevolle componenten in de lignocellulose naast suikers bijdragen aan een economisch interessanter proces. Maar naast een puur economische motivatie kan ook een ethische en/of politieke overweging, om geen suiker- of zetmeelrijke voedselgewassen te gebruiken voor deze doeleinden, lignocellulose tot een meer aantrekkelijke grondstof maken.

### 3 Van fermenteerbare suiker via melkzuur tot PLA

#### 3.1 Inleiding

Polymelkzuur (PLA) is met een huidig productievolume van ongeveer 150 kton/jaar momenteel het meest gebruikte commerciële bioplastic. Het monomeer melkzuur is in twee verschillende isomeren verkrijgbaar, de D- en de L-vorm. Chemisch geproduceerde melkzuur bestaat uit zowel D- als L-melkzuur (racemisch mengsel); melkzuur via fermentatie geeft een chiraal zuiver product.

Na polymerisatie van melkzuur kan een aantal verschillende polymeren worden vervaardigd, afhankelijk van het type melkzuur dat gebruikt is: zuiver D- of zuiver L-polymelkzuur, of polymelkzuur waarin beide isomeren voorkomen

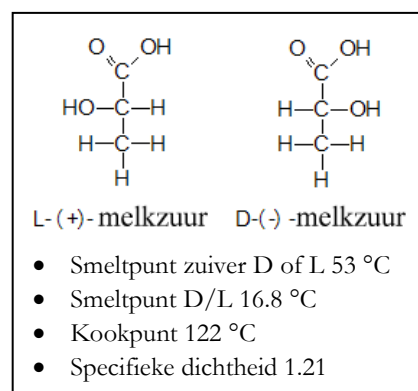
#### 3.2 Van fermenteerbare suiker tot melkzuur

##### 3.2.1 Melkzuur

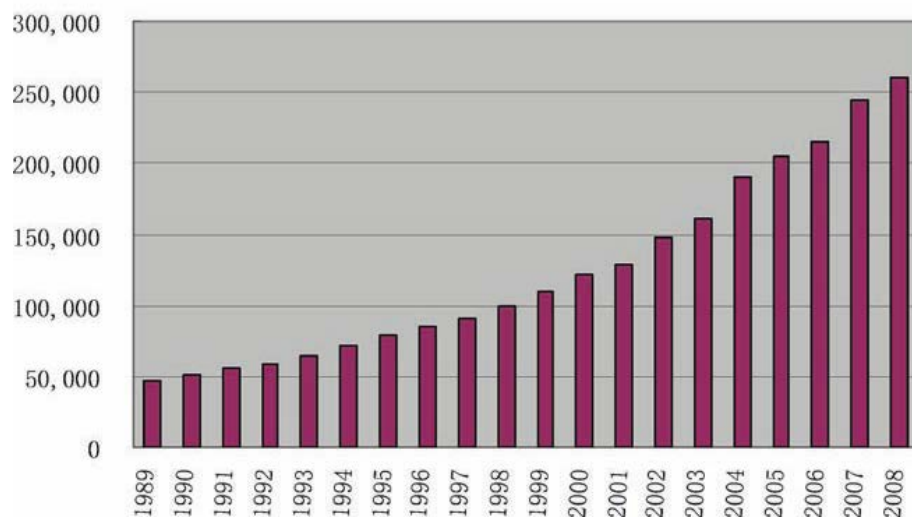
Melkzuur (2-hydroxypropaanzuur, 2-hydroxypropionzuur, Engelse term lactic acid) kan door anaerobe fermentatie geproduceerd worden uit suikers. Hiervoor kunnen micro-organismen zoals bepaalde bacteriën of schimmels worden gebruikt. Materiaal dat geschikt is voor melkzuur fermentatie zijn C6-suikers uit bijvoorbeeld suikerbiet, maïs, tarwe, rijst, aardappel, wei of rietsuiker (Shen *et al.* 2008).

Naast suikergewassen is er interesse voor het gebruik van lignocellulose biomassa als mogelijke grondstof voor melkzuur, maar momenteel is de technisch-economische haalbaarheid matig, met name door complexe downstream processing.

Melkzuur met een zeer hoge zuiverheid wordt toegepast in het hogere (fine chemical) marktsegment zoals melkzuur voor voedseltoepassingen en PLA voor medische toepassingen; het marktvolume van melkzuur en melkzuurderivaten is geschat op 260 kton in 2008, en dit is exclusief melkzuur voor PLA als bioplastic (Figuur 6). Tot voor kort was het gebruik van PLA gelimiteerd tot medische toepassingen, maar nieuwe technologische ontwikkelingen hebben geleid tot bulk productie van PLA tot de huidige 150 kton/jaar. De verwachting is dat dit nog (mogelijk zelfs exponentieel) zal gaan toenemen.







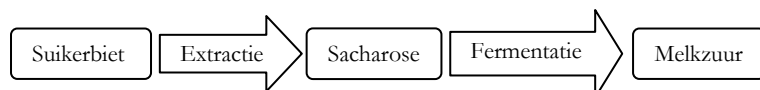
Figuur 6 Commerciële marktvolume van melkzuur en derivaten (in ton), exclusief PLA. (Jim Jem *et al.* 2010)

### 3.2.2 Routes

Voor de productie van melkzuur kunnen 3 verschillende ketens worden beschreven, uitgaande van verschillende grondstoffen, zoals ook beschreven in hoofdstuk 2. Aangezien 95% van het melkzuur geproduceerd wordt via de biochemische route, is de productie van melkzuur uit petrochemische grondstoffen hier buiten beschouwing gelaten.

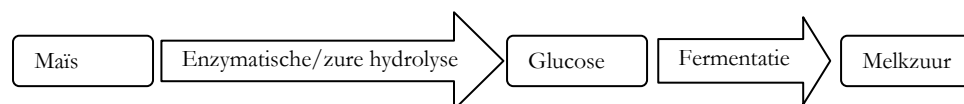
#### *Suikerrijke gewassen*

Via de biochemische route kan door fermentatie van koolhydraten optisch zuiver melkzuur verkregen worden. Grondstoffen voor deze route zijn bijvoorbeeld suikerbiet of suikerriet:



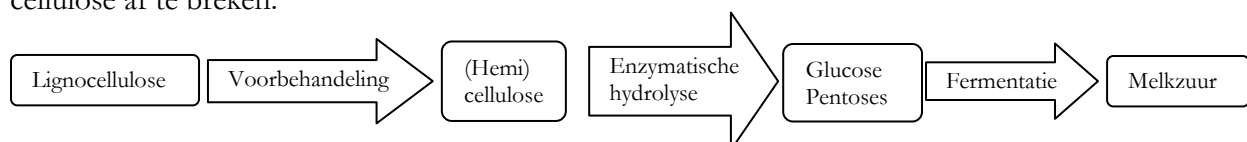
#### *Zetmeelrijke gewassen*

Op vergelijkbare wijze kan melkzuur uit zetmeelrijke gewassen verkregen worden. Het zetmeel moet daarbij wel eerst worden omgezet via hydrolyse tot fermenteerbare suikers. Grondstoffen voor deze route zijn bijvoorbeeld granen zoals maïs, tarwe of gerst:



#### *Lignocellulose biomassa*

Grondstoffen voor deze route bestaan uit lignine-houdende gewassen zoals hout en stro, of bagasse van suikerriet. Door de structuur van deze biomassa zijn verschillende stappen nodig om tot fermenteerbare suikers te komen. Voor de enzymatische hydrolyse is cellulase nodig om de cellulose af te breken.



### 3.2.3 Melkzuurfermentatie

Verscheidende micro-organismen kunnen melkzuur produceren, maar voor commerciële toepassingen wordt vaak *Lactobacillus* toegepast. Voor anaerobe fermentatie zoals met *Lactobacillus* zitten de grootste kosten in het fermentatiemedium (zoals suikers).

Tijdens de fermentatie worden 2 moleculen melkzuur ( $M=90$  g/mol) gevormd uit 1 molecuul glucose ( $M=180$  g/mol) via de glycolyse route; dit geeft een theoretisch stochiometrisch rendement van 100% (Jim Jem *et al.* 2010). Dit in tegenstelling tot ethanol, waarbij naast 2 moleculen ethanol ( $M=46$  g/mol) ook 2 moleculen  $\text{CO}_2$  worden gevormd, waardoor het theoretisch rendement is verlaagd tot 51%.

Nadat melkzuur is gevormd neemt de pH van het fermentatiemedium af. Aangezien de meeste organismen niet optimaal groeien bij dergelijke lage pH moet de pH aangepast worden naar hogere waarden door toevoegen van een base. Als calciumcarbonaat of calciumhydroxide wordt gebruikt voor het verhogen van de pH wordt calciumlactaat gevormd dat neerslaat in het fermentatiemedium. Vervolgens moet het melkzuur weer opgelost worden in het medium door middel van zwavelzuur en hierbij ontstaat gips (calcium sulfaat) als afvalstroom.

Na de fermentatie wordt het melkzuur geïsoleerd uit het fermentatiemedium en gezuiverd tot een bepaald niveau, daarbij maakt het niet uit of het gaat om D- of L-melkzuur. Voor het verkrijgen van een optisch zuiver melkzuur moeten hoge temperaturen vermeden worden, anders kan er alsnog een racemisch mengsel ontstaan.

Het downstream proces bestaat uit de volgende stappen:

1. Verwijderen van micro-organismen en vaste stoffen zoals gips (filtratie, centrifugeren, decanteren)
2. Isoleren van het onzuivere melkzuur door het verwijderen van onzuiverheden zoals eiwitten, suikers, zouten, zuren en kleurstoffen (chromatografie, destillatie)
3. Zuivering van melkzuur tot bepaalde specificaties (membraanfiltratie, kristallisatie, evaporatie)

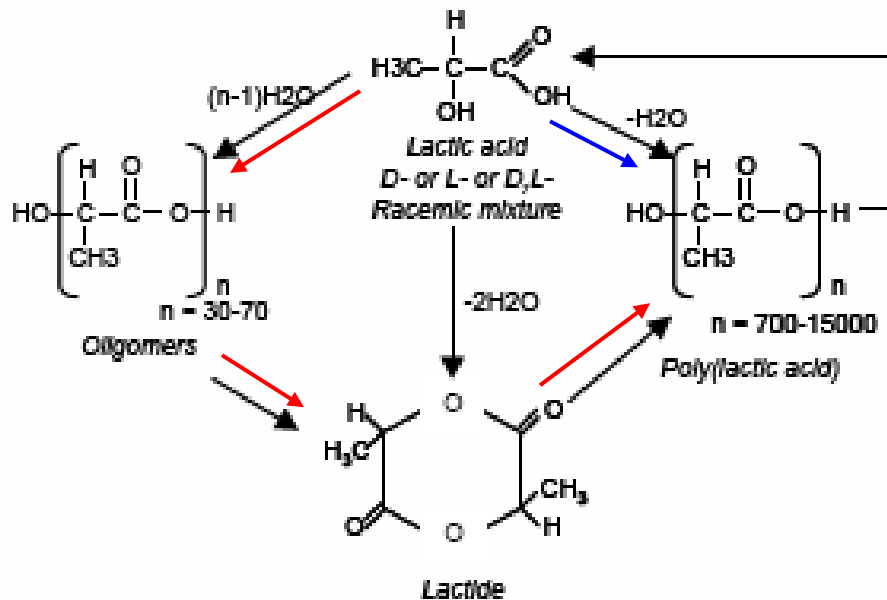
Het zuivere melkzuur kan vervolgens op meerder manieren verkregen worden:

- Door het te neutraliseren met natrium- of calciumhydroxide tot natriumlactaat of calciumlactaat. Deze zouten in vaste vorm kunnen worden verkregen door evaporatie, sproeidrogen, kristallisatie of granuleren.
- Door melkzuur te laten reageren met alcoholen (methanol, ethanol, propanol, butanol) worden esters verkregen
- Door dehydratatie waarmee lactide wordt verkregen dat gebruikt kan worden voor de productie van PLA

### 3.2.4 Polymerisatie van melkzuur tot PLA

PLA wordt gezien als een van de meest veelbelovende bioplastics uit hernieuwbare grondstoffen. Het is volledig biologisch afbreekbaar en wordt op commerciële schaal geproduceerd. Het polymerisatieproces is in de literatuur uitgebreid beschreven (Garlotta 2001; Henton *et al.* 2005) en wordt hieronder in het kort uitgelegd (Figuur 7). Er wordt daarbij onderscheid gemaakt tussen

polymerisatie van melkzuur tot PLA via directe polycondensatie (DPC) of via ringopeningpolymerisatie van lactide (ROP), het cyclische dimeer van melkzuur. In beide gevallen is de grondstof zeer zuivere melkzuur; melkzuur van mindere kwaliteit heeft invloed op de uiteindelijke kwaliteit (bv molgewicht) en opbrengst van het PLA. Om deze reden is, naast de optische zuiverheid, de zuiveringsstap na de fermentatie zeer belangrijk.



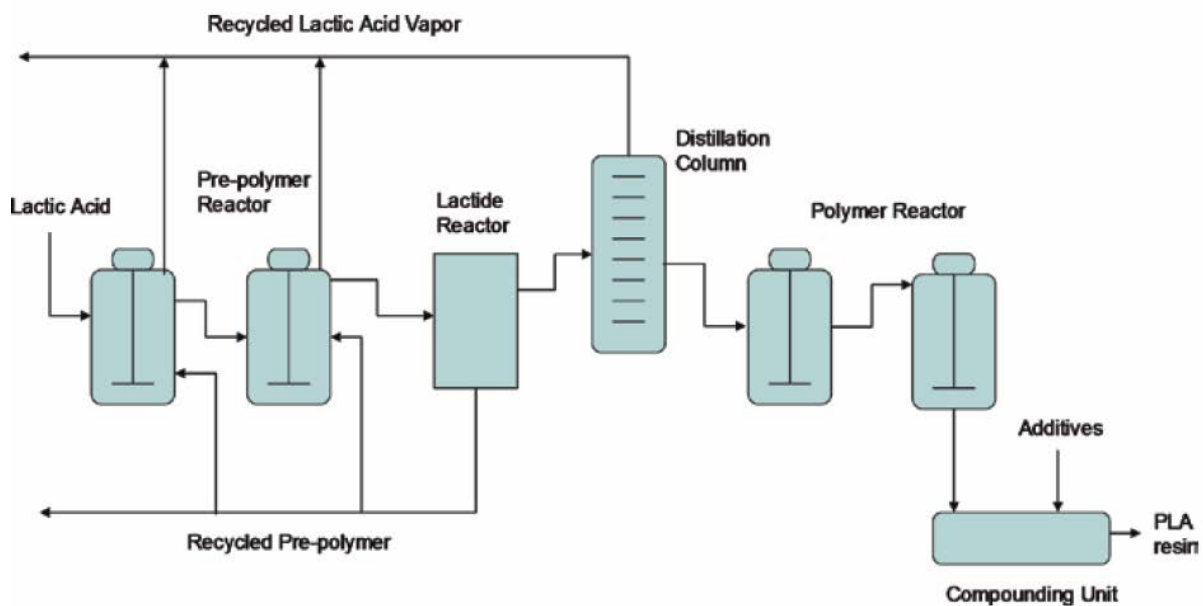
Figuur 7 Productie van PLA uit melkzuur (gedeeltelijk overgenomen uit (Shen *et al.* 2009)). De blauwe pijl geeft de DPC-route aan (direct polycondensation), de rode pijlen de ROP-route (ring opening polymerisation).

- Direct polycondensatie (DPC)

In dit proces wordt melkzuur direct omgezet tot PLA. Bij dit proces komt water vrij door de vorming van ester-verbindingen uit de combinatie van een alcohol- en een carboxylzuurgroep. Met het groeien van de polymeerketen wordt het verwijderen van het water uit de viskeuze polymeer smelt steeds moeilijker. Als water in de PLA achter blijft heeft dit negatieve effecten op de uiteindelijke eigenschappen, zoals bijvoorbeeld een laag molecuulgewicht. Om deze reden wordt deze techniek bijna niet meer toegepast.

- Ringopeningpolymerisatie (ROP)

Melkzuur wordt via dehydratie en polycondensatie omgezet tot oligomeren ((korte PLA ketens) bij hoge temperatuur en onder vacuüm (voor het verwijderen van het water). Vervolgens worden deze oligomeren katalytisch gedepolymeriseerd tot lactide (onder verlaagde druk). Ook worden restanten melkzuur verwijderd door destillatie of kristallisatie. Vervolgens wordt deze zuivere lactide door ringopening gepolymeriseerd tot PLA bij een temperatuur boven het smeltpunt van lactide maar onder de degradatietemperatuur van PLA en tot granulaat verwerkt.



Figuur 8 Schematische weergave van ROP voor de polymerisatie van melkzuur tot PLA (Jim Jem *et al.* 2010)

Over het algemeen wordt voor commercieel PLA L-melkzuur gebruikt met een hoge chemische zuiverheid en optische zuiverheid (>98-99% L-melkzuur en <1-2% D-melkzuur). Er is momenteel 1 industriële PLA fabriek van Nature Works in USA met een capaciteit van 140.000 ton/jaar; de 2<sup>e</sup> fabriek is van Hisun in China van 5.000 ton/jaar. Daarnaast zijn er verschillende initiatieven van andere bedrijven.

### 3.3 Industriële productie PLA

#### 3.3.1 Producenten

Producenten van melkzuur wereldwijd zijn Purac (Nederland, wereldmarktleider), Galactic (België), NatureWorks (USA) en ADM (USA). Purac produceert melkzuur en lactide als eindproduct en verkoopt dit aan klanten zoals het Nederlandse Synbra dat er PLA-schuim van maakt (Biofoam).

Galactic en Nature Works LLC produceren melkzuur en polymeriseren dit vervolgens tot PLA. Galactic is ook actief in de recycling van PLA door het verzamelen van PLA-producten en deze weer af te breken tot melkzuur (Galactic 2009). NatureWorks LLC, een joint venture van Cargill en Teijin, is de grootste producent van PLA met een capaciteit van 140.000 ton/jaar.

Voor de productie van melkzuur is er een verschuiving gaande naar landen met lage lonen en lage suiker prijzen. Momenteel wordt er geen melkzuur geproduceerd uit Nederlandse gewassen (Enzing *et al.* 2008). Gezien de snel groeiende PLA-markt zijn ook andere bedrijven gestart met productie van PLA (zie Tabel 2).

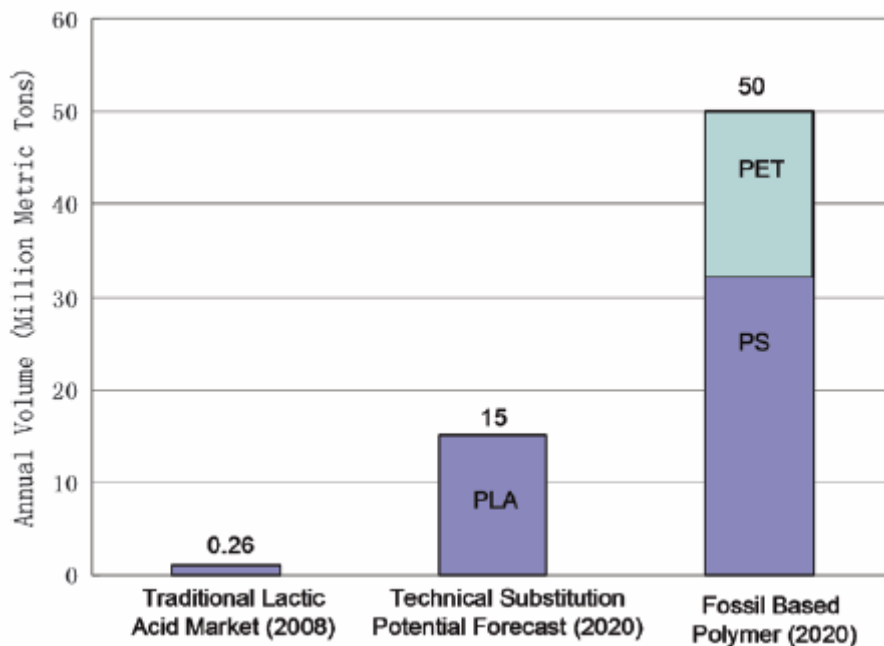
Tabel 2 Wereldwijde productie van PLA, melkzuur en lactide

Producent	Handelsmerk	Product	Capaciteit (ton/jaar)	
			Heden	Toekomst
NatureWorks LLC (USA)	NatureWorks Ingeo	PLA	140.000 (2008)	-
PURAC (NLD)		Melkzuur	100.000 (2007)	200.000
		Lactide	5.000 (2008)	75.000
Synbra (NLD)	BioFoam	PLA-schuim	5.000 (2009)	50.000
Teijin (JPN)	BIOFRONT	Hitte resistent PLA	200 (2008)	
		PLA		10.000 (2010)
Futerro (BEL)		PLA		1.500 (2009)
Pyramid Bio-plastics (DE)		PLA		60.000 (2009)
HiSun (CHI)		PLA	5.000 (2008)	

### 3.3.2 PLA markt

PLA is een thermoplastisch (wordt plastisch bij verwarmen) polyester dat via verschillende productietechnieken ( spuitgieten, thermovorming) tot verschillende vormen verwerkt kan worden (vezels, films, sheets). Het wordt toegepast in onder meer voedselverpakkingen, textiel en non-wovens (luiers, kussenvulling).

De globale PLA markt is niet bekend, wel zijn er gegevens over mogelijke groei. Zo heeft PLA eigenschappen die vergelijkbaar zijn met PET (polyethyleentereftalaat) en PS (polystyreen) (Jim Jem *et al.* 2010). Nu is de bestaande markt voor PET en PS rond de 50 miljoen ton, en als PLA een deel van deze markt kan vervangen zoals weergegeven in Figuur 9 kan de PLA markt mogelijk exponentieel groeien.



Figuur 9 Mogelijke PLA markt door gedeeltelijke vervanging van PET en PS (Jim Jem *et al.* 2010)

De prijs van PLA is sterk afhankelijk van de gebruikte grondstof, toepassing en schaalgrootte. Zo is Nature Works met 140.000 ton/jaar de grootste producent van PLA en kan door de schaalgrootte en de grondstof (gen maïs) de PLA aanbieden voor 1.8-1.9 €/kg. Deze prijs komt ook overeen met een schatting van de productiekosten van € 1.3-1.6/kg PLA door Inventa Fischer in 2007 (Shen *et al.* 2009). Van deze productiekosten is 40-50% afkomstig van de melkzuur productie, dus de fermentatie kosten zijn van grote invloed. Nature Works ziet PLA verschuiven van een specialty polymeer naar een commodity plastic.

Purac geeft een schatting van de verdeling van de initiële investering die nodig is voor de productie van PLA: 50% is voor de melkzuurproductie, 30% voor lactide en 20% voor het PLA (Shen *et al.* 2008). De minimale grootte van een volledig geïntegreerde PLA fabriek op basis van ringopeningpolymerisatie (ROP) is 50.000 ton/jaar. Daarbij is de schaalgrootte met name bij de upstream melkzuur en lactide productie en minder bij het polymerisatie deel van belang. Om deze reden kan een fabriek die lactide polymeriseert tot PLA veel kleiner zijn dan 50.000 ton/jaar, indien gescheiden van de melkzuur en lactide productie. Purac heeft een lactide pilot plant geïnstalleerd met een capaciteit van 5.000 ton/jaar, en als dit concept werkt zal naast de bestaande melkzuurfabriek in Thailand een 75.000 ton/jaar lactide fabriek worden gebouwd. Deze lactide zal dan in andere fabrieken worden gebruikt voor de productie van PLA (Jim Jem *et al.* 2010).

### 3.4 Conclusies

In dit hoofdstuk is het deel van de keten beschreven waarbij fermenteerbare suikers worden omgezet naar het bioplastische PLA. Als grondstof voor de huidige PLA productie worden suiker- of zetmeelrijke gewassen gebruikt (bijvoorbeeld rietsuiker of mais).

Schattingen met betrekking tot initiële investeringen zijn als volgt: 50% melkzuurproductie, 30% lactideproductie (tussenproduct) en 20% PLA. Uit schattingen van de productiekosten van PLA blijkt ook dat fermentatie kosten van grote invloed zijn. PLA wordt momenteel aangeboden voor 1.8-1.9 €/kg door NatureWorks die door de schaalgrootte en grondstofkeuze deze relatief lage prijs kan hanteren. De werkelijke productiekosten van PLA worden geschat op 1.3-1.6 €/kg waarvan 40-50% afkomstig is van de melkzuurproductie; dit komt overeen met >500 €/ton melkzuur (inclusief grondstofkosten).

De fermentatie van melkzuur uit suiker heeft vergeleken met ethanol een zeer hoog theoretisch rendement. Uit 1 molecuul glucose worden 2 moleculen melkzuur gevormd (theoretisch rendement 100%), terwijl bij ethanol naast 2 moleculen ethanol ook nog 2 moleculen CO<sub>2</sub> worden gevormd (theoretisch rendement 51%). Daar staat tegenover dat het isoleren en zuiveren van melkzuur uit het fermentatiemedium (DSP, down stream processing) complex en kostbaar is, terwijl ethanol relatief eenvoudig door destillatie gewonnen kan worden. Over het algemeen wordt voor commercieel PLA melkzuur gebruikt met een hoge chemische en optische zuiverheid. Melkzuur met een lagere zuiverheid resulteert in PLA van lagere kwaliteit en lagere opbrengst.

Er is momenteel 1 industriële PLA fabriek van Nature Works in USA met een capaciteit van 140.000 ton/jaar; de 2<sup>e</sup> fabriek is van Hisun in China van 5.000 ton/jaar. Daarnaast zijn er verschillende initiatieven van andere bedrijven. De globale PLA markt is niet bekend, maar er zijn wel gegevens beschikbaar over mogelijke groei. Met eigenschappen die vergelijkbaar zijn met PET (polyethyleentereftalaat) en PS (polystyreen) (bestaande markt 50 miljoen ton) heeft PLA de potentie om uit te groeien tot een bulkpolymeer.

## 4 Economische aspecten van melkzuurproductie uit lignocellulose

### 4.1 Inleiding

In het vorige hoofdstuk is de melkzuurproductie uit suiker- of zetmeelrijke gewassen toegelicht. Voor de meer geavanceerde productieprocessen, zoals melkzuur uit lignocellulose, zijn naast goedkope grondstoffen vooral de kosten van het conversieproces van belang.

Om meer inzicht te krijgen in de economische haalbaarheid van melkzuurproductie uit alternatieve grondstoffen, met name lignocellulose, is een samenvatting gemaakt van een eerdere studie (2003-2007) die in Nederland is uitgevoerd. Tevens is een eenvoudige kostenberekening gemaakt voor productie van melkzuur uit lignocellulose, waarbij naast het fermentatieproduct melkzuur ook waardevolle coproducten worden gewonnen.

### 4.2 Samenvatting EET studie

Als onderdeel van het meerjarige project “Coproductie van hernieuwbare transportbrandstoffen, groene chemicaliën, elektriciteit en warmte uit biomassa (rest)stromen” (EET K01116; 2003-2007) is een conceptueel fabrieksontwerp en economische analyse gemaakt voor de productie van melkzuur uit tarwestro (Reith and de Bont 2007). Het modelsubstraat, Nederlands tarwestro, is mechanisch en chemisch voorbehandeld en enzymatisch gehydrolyseerd tot fermenteerbare suikers. Het hydrolysaat is vervolgens gefermenteerd tot melkzuur.

In het procesontwerp wordt ca 200.000 ton tarwestro jaarlijks omgezet in 100.000 ton melkzuur. In relatie tot de gegevens uit hoofdstuk 2 (Tabel 1) komt dit globaal overeen met de lange termijn visie waarbij 48 gewichts-% van de tarwestro wordt omgezet in fermenteerbare suikers en een volledige conversie van suiker naar melkzuur.

Het proces is gebaseerd op een chemische voorbehandeling van stro, gevolgd door enzymatische hydrolyse en co-fermentatie van C5- en C6-suikers. Lignine wordt omgezet in warmte en elektriciteit, waardoor in de energiebehoefte van het gehele proces kan worden voorzien, en waaruit ook een surplus groene stroom aan het elektriciteitsnet geleverd wordt.

### 4.3 Berekening voor kosten melkzuur uit lignocellulose

Op basis van de in het EET project gemaakte economische analyse is een nieuwe berekening gemaakt van de kosten van melkzuurproductie uit lignocellulose. Hierbij is steeds de kostprijs van fermenteerbare suikers uit lignocellulose berekend die aan het melkzuurproces geleverd kunnen worden. De volgende aannames zijn gemaakt bij de berekeningen:

- De investeringskosten van de fabriek zijn 127 M€ (schatting uit 2006) voor voorbehandeling en enzymatische hydrolyse van tarwestro, en verwerking van de niet-fermenteerbare restproducten. De jaarlijkse kapitaalkosten zijn gebaseerd op een afschrijving van 15 jaar en 7% rente. Andere vaste kosten bestaan uit onderhoud en reparaties (6% van de kapitaalkosten) en kosten van belastingen, verzekeringen, en royalties (4%). De schaalgrootte van de fabriek is 100.000 ton melkzuur per jaar. Kosten voor verwijdering en opzuivering van melkzuur uit het fermentatieproces (down stream processing, DSP) zijn niet inbegrepen.



- De belangrijkste variabele kosten bestaan uit de kosten voor de grondstof, tarwestro, en het enzym dat ingezet wordt om cellulose en hemicellulose, twee bestanddelen van lignocellulose, om te zetten in fermenteerbare suikers.
- Er worden 2 cases onderscheiden: de **base case** en de **biorefinery case**
  - In de **base case** worden niet-fermenteerbare delen uit lignocellulose omgezet in warmte en elektriciteit. Hierbij wordt 5.6 MW aan elektriciteit gegenereerd die aan het net geleverd wordt, en 2.2 MW aan elektriciteit wordt in het proces verbruikt. De warmte wordt in de vorm van stoom gebruikt in het proces, hierdoor worden de kosten van andere energiebronnen (o.a. aardgas) vermeden.
  - In de **biorefinery case** wordt 30% van de lignine uit de niet-fermenteerbare componenten verder verwerkt tot platformchemicaliën zoals fenol. De resterende niet-fermenteerbare componenten worden omgezet in elektriciteit en warmte. De kosten van het opwaarderen van de lignine tot platformchemicaliën worden geschat op 250 €/ton.
- In de berekeningen zijn de volgende factoren als variabele meegenomen:
  - Kosten van de lignocellulose grondstof (40 tot 80 €/ ton droge stof)
  - Kosten van cellulase enzymen (125 tot 500 €/ton enzym)
  - Opbrengst van het coproduct uit lignine (800 tot 1200 €/ton droge stof). Ter illustratie, de huidige prijs van fenol bedraagt 1600 €/ton ([www.guidechem.com](http://www.guidechem.com))

Uit de resultaten (Tabel 3) blijkt dat bij een lage grondstofprijs (strokosten 40 €/ton) en lage enzymprijs (125€/ton) de totale kosten van fermenteerbare suikers 195 € per ton bedragen voor de base case, en 158 € per ton voor de biorefinery case. Verdere opwaardering van het niet-fermenteerbare product leidt dus tot een kostenverlaging van 19%. Verder is te zien dat een zeer belangrijk deel van de kosten bestaat uit kapitaalslasten en andere vaste kosten, hetgeen het kapitaalsintensieve karakter weergeeft van de inzet van lignocellulose biomassa als grondstof.

De berekeningen laten verder zien dat productiekosten zeer afhankelijk zijn van enzymkosten en de kosten voor het stro. Als voor de base case de enzymprijs verviervoudigt worden de kosten van fermenteerbare suikers ca 22% hoger (van 195 naar 237 € per ton). Als daarnaast ook de grondstofprijs verdubbelt van 40 naar 80€/ton (deze kostprijs wordt meer realistisch geacht voor tarwestro in Nederland) wordt de kostprijs voor fermenteerbare suikers 57% hoger (van 195 naar 305 € per ton).

In de beide gevallen kan verwerking van lignine tot platformchemicals een belangrijk gedeelte van die prijsverhoging opvangen: de productiekosten voor suikers worden dan respectievelijk 158 €/ton (bij hogere enzymkosten) en 226 €/ton (bij een combinatie van hogere enzymkosten en hogere grondstofprijs voor lignocellulose).

Tabel 3 Kosten van fermenteerbare suikers uit lignocellulose voor melkzuurproductie.

	Base case*	Biorefinery case**	Base case*	Biorefinery case**	Base case*	Biorefinery case**	Base case*	Biorefinery case**
	M€/yr	M€/yr	€/ton sugars	€/ton sugars	€/ton sugars	€/ton sugars	€/ton sugars	€/ton sugars
Capital charges	8.7	8.7	76.3	76.3	76.3	76.3	76.3	76.3
Fixed costs	8.5	8.5	74.6	74.6	74.6	74.6	74.6	74.6
Operating costs***	2.83	2.83	24.8	24.8	24.8	24.8	24.8	24.8
Feedstock costs	7.8	7.8	68.2	68.2	68.2	68.2	136.3	136.3
Enzyme costs	1.6	1.6	14.1	14.1	56.6	56.6	56.6	56.6
Revenue electricity	-3.5	-2.8	-30.7	-24.5	-30.7	-24.5	-30.7	-24.5
Revenue steam	-3.7	-2.0	-32.8	-17.2	-32.8	-17.2	-32.8	-17.2
Revenue co-products	0	-6.67	0.0	-58.5	0.0	-101.0	0.0	-101.0
<b>Total costs</b>	<b>22.2</b>	<b>18.0</b>	<b>194.5</b>	<b>157.8</b>	<b>236.9</b>	<b>157.7</b>	<b>305.1</b>	<b>225.9</b>

\* Base case: niet-fermenteerbare fracties worden omgezet in elektriciteit en warmte

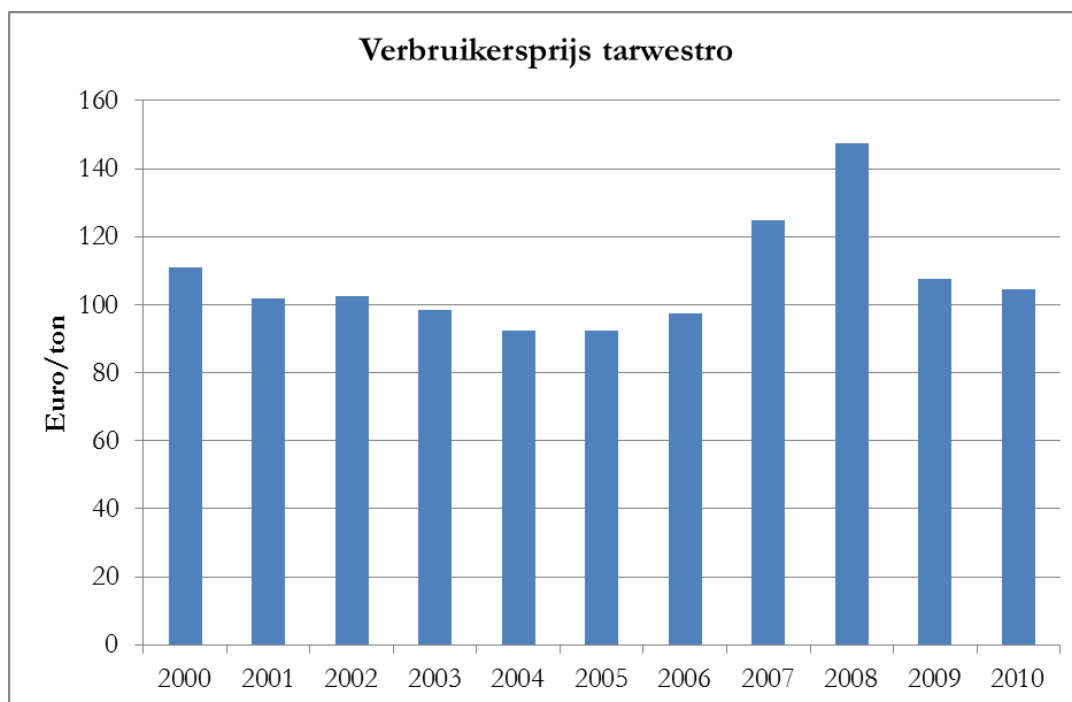
\*\* Biorefinery case: niet-fermenteerbare fracties worden omgezet in platform chemicaliën, elektriciteit en warmte

\*\*\* Kosten voor grondstof en enzym zijn niet inbegrepen bij de operating costs

#### 4.4 Conclusies

De algemene conclusie van de techno-economische analyse die destijds (2007) is uitgevoerd is dat inzet van tarwestro als alternatieve grondstof voor melkzuurproductie nog niet economisch rendabel is. Op basis van het nieuwe proces voor lignocellulose is een kostprijs berekend van 195 €/kg fermenteerbare suikers die aan het melkzuurfermentatieproces geleverd worden.

Bij deze berekeningen is uitgegaan van een prijs van 40 €/ton voor tarwestro. Voor de huidige Nederlands situatie is een kostprijs van 80 €/ton meer realistisch (zie ook het verloop van de verbruikersprijzen (franko boerderij) van tarwestro in het afgelopen decennium in onderstaand figuur). Bij deze hogere stroprijs zou de kostprijs uitkomen op ca. 237 €/kg fermenteerbare suikers

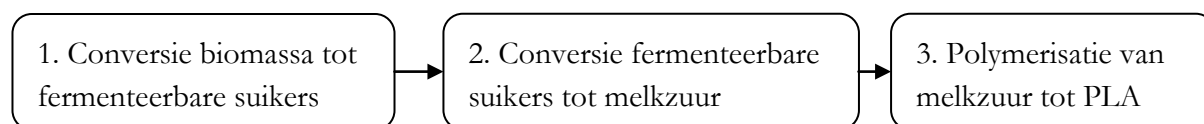


Figuur 10 Verbruikersprijzen van tarwestro in het afgelopen decennium

Ook zijn bij deze berekening de kosten voor isolatie en opzuivering van het melkzuur uit de fermentatiereactor (DSP, down-stream processing) niet inbegrepen. Alhoewel een kostprijs van 195 €/ton voor fermenteerbare suikers uit lignocellulose ruim onder de wereldsuikermarktprijs ligt, is de verwachting dat de kosten voor verwijdering en opzuivering veel hoger zullen zijn door een lagere zuiverheid van de suikerstroom. Daarom moeten significante verbeteringen van het conversieproces van stro naar melkzuur gerealiseerd worden, om de inzet van tarwestro als grondstof economisch rendabel te maken. Verbeteringen die nodig zijn liggen onder meer op de volgende gebieden: voorbehandeling van lignocellulose, enzymatische hydrolyse en fermentatie.

## 5 Discussie en conclusies

In dit rapport is de productieketen van biomassa tot het bioplastische polymelkzuur beschreven met als doel meer inzicht te krijgen in de kosten van de verschillende deelprocessen in de keten, zoals hieronder schematisch weergegeven. Deze case kan daarbij mogelijk als basis dienen voor de uitwerking van andere productieketens die ook gebaseerd zijn op (fermenteerbare) suikers.



Voor het eerste deelproces, conversie van biomassa tot fermenteerbare suikers, zijn de prijzen van fermenteerbare suikers per ton biomassa berekend op basis van tabellen afkomstig van het LEI en de gewassamenstelling. Het betreft prijzen van fermenteerbare suikers die in potentie uit de biomassa geproduceerd kunnen worden, dus inclusief procesrendement maar exclusief proceskosten aangezien deze gegevens niet bekend zijn.

Voor gewassen zoals suikerriet, suikerbiet, maïs en graan zijn processen uitontwikkeld en extractierendementen bekend. Voor stro (hierbij fungerend als modelgrondstof voor lignocellulose) is dat nog niet het geval en zijn schattingen gedaan op basis van experimentele data. Het is te verwachten dat door verder onderzoek, het gebruik van andere (nieuwere) enzymmengsels en procesoptimalisaties een substantiële verhoging van experimentele rendementen in de nabije toekomst verwacht kunnen worden. Daarnaast zullen de grondstofkosten dalen als er geen duur stro wordt ingezet maar lignocelluloses die nu alleen geschikt zijn voor verbranding. Stro heeft al een bestemming (bv voor vee) en is in dat opzicht minder geschikt. Meer geschikt is lignocellulose biomassa zonder huidige toepassing en waarvoor alleen de energiewaarde geldt.

Ook blijkt dat er grote verschillen bestaan tussen de uiteindelijke hoeveelheid winbare suiker/ton grondstof. In hoeverre een gewas of biomassa geschikt is als grondstof voor fermentatie hangt niet alleen af van deze parameter maar van meerdere factoren, zoals het droog stof gehalte, de opbrengst per hectare en de processtappen die nodig zijn voor het isoleren van suiker met een bepaalde zuiverheid.

Het aantal processtappen voor de isolatie van suikers uit biomassa neemt toe van suikerrijke- naar zetmeelrijke- naar lignocellulose grondstoffen. Met het toenemende aantal stappen nemen uiteraard ook de proceskosten toe. Lignocellulose komt daarom als grondstof slechts in beeld voor dit soort fermentaties indien de grondstofkosten wezenlijk lager zijn. De verschillen in prijzen van fermenteerbare suikers per ton biomassa tussen lignocellulose biomassa en maïs of suikerbiet moeten groot genoeg zijn om de verschillen in proceskosten te kunnen overbruggen;

lignocellulose is goedkoop maar proceskosten zijn hoog, suiker- en zetmeelgewassen zijn duur maar proceskosten zijn veel lager. Dat de proceskosten niet bekend zijn en moeilijk zijn te achterhalen maakt de keuze moeilijk, en dan zijn schommelingen in grondstofprijzen nog niet eens meegenomen. Het is de verwachting dat op korte termijn gewassen als suikerbiet en maïs aantrekkelijke grondstoffen blijven voor de productie van chemicaliën of materialen; op langere termijn zullen goedkope lignocellulose grondstoffen ingezet kunnen worden. Voor lignocellulose is ook het volledig benutten van de biomassa tot waardevolle producten, de zogenaamde bioraffinage, van groot belang voor een economisch aantrekkelijk proces.

Naast een puur economische motivatie kan ook een ethische en/of politieke overweging, om geen suiker- of zetmeelrijke voedselgewassen te gebruiken voor deze doeleinden, lignocellulose biomassa tot een meer aantrekkelijke grondstof maken. Zo zal de huidige wetenschappelijke discussie rond het indirecte effect op veranderingen in landgebruik (het zogenaamde iLUC-indirect Land Use Change<sup>1</sup>) die inzet van biomassa met zich mee kan brengen, ook bij inzet van biomassa voor melkzuur en andere platformchemicaliën een rol gaan spelen. Daarbij moet ook gekeken worden naar het marktvolume; de markt voor chemicaliën en materialen is aanzienlijk kleiner vergeleken met de biobrandstoffen en in dat opzicht zal de competitie met voeding ook minder spelen.

De productieketen van PLA is moeilijk te onderbouwen met economische data aangezien het vaak vertrouwelijke bedrijfsinformatie betreft. Voor de huidige productie van PLA uit suikerrijke of zetmeelrijke gewassen is een beperkte hoeveelheid aan industriële gegevens gepubliceerd; de totale productiekosten van PLA worden geschat op 1300-1600 €/ton PLA. Schattingen van initiële investeringen en productiekosten laten zien dat met name de fermentatiestap van grote invloed is. De productiekosten van melkzuur worden geschat op 40-50% van de totale PLA kosten (>500 €/ton) met grondstoffen en DSP (down stream processing) als grootste kostenpost. De prijzen van fermenteerbare suikers voor de Nederlandse situatie (mais, graan, suikerbiet) liggen al gauw rond de 200-300 €/ton, terwijl voor suikerriet in Brazilië dit 100-150 €/ton bedraagt. Kosten voor DSP zijn onbekend.

Naast suiker- of zetmeel gewassen is er vele interesse voor het gebruik van (goedkopere) lignocellulose biomassa. Uit een technisch-economische analyse is echter gebleken dat de inzet van tarwestro als alternatieve grondstof voor melkzuurproductie nog niet economisch rendabel is. Op basis van het nieuwe proces is een kostprijs berekend van 195 €/kg fermenteerbare suikers die aan het melkzuurfermentatieproces geleverd worden. Bij deze berekeningen is uitgegaan van een prijs van 40 €/ton voor tarwestro, maar voor de huidige Nederlands situatie is een kostprijs van 80 €/ton meer realistisch.

---

<sup>1</sup> Zie ook policybrief “De status en toekomst van indirect land use change (iLUC) in de wetenschap”; [www.lei.wur.nl/NL/nieuwsagenda/nieuws/De\\_status\\_en\\_toekomst\\_van\\_indirect\\_land\\_use\\_change\\_iLUC\\_in\\_de\\_wetenschap.htm](http://www.lei.wur.nl/NL/nieuwsagenda/nieuws/De_status_en_toekomst_van_indirect_land_use_change_iLUC_in_de_wetenschap.htm)

Alhoewel een kostprijs van 195 €/ton voor fermenteerbare suikers uit lignocellulose onder de wereldsuikermarktprijs ligt, is de verwachting dat de kosten voor verwijdering en opzuivering (DSP) veel hoger zullen zijn dan de huidige situatie door een lagere zuiverheid van de suikerstroom. Significante verbeteringen van het conversieproces van lignocellulose naar melkzuur zullen gerealiseerd moeten worden om het proces economisch rendabel te maken. Onderzoek binnen het Nederlandse BE-Basic programma zal hier de komende jaren een bijdrage aan leveren.

## Literatuur

- Agriton. "Melasse." Retrieved 27-12-2010, 2010, from <http://www.agriton.com/NL-nl/produkt.asp?id=39>.
- Centraal-Veevoeder-Bureau (2005). Tabellenboek Veevoeding.
- Dai, Z.-M., Y.-P. Yin, M. Zhang, W.-Y. Li, S.-H. Yan, R.-G. Cai and Z.-L. Wang (2008). "Distribution of Starch Granule Size in Grains of Wheat Grown Under Irrigated and Rainfed Conditions." Acta Agronomica Sinica **34**(5): 795-802.
- Enzing, C., J. v. Groenestijn and M. v. Dongen (2008). Biobased Economy- verkenning van kansrijke gebieden voor Nederland. Rapport. Delft, TNO.
- FAO (1992) "Maize in human nutrition."
- Galactic. (2009). "Loopla: The best end-of life option for PLA." from <http://www.loopla.org/default.htm>.
- Garlotta, D. (2001). "A literature review of poly(lactic acid)." Journal of Polymers and the Environment **9**(2): 63-84.
- Harmsen, P., B. Sperber and R. Bakker (2010). Productie groene grondstoffen. BO-03-007-012. Wageningen, WUR Food & Biobased Research.
- Henton, D. E., P. Gruber, J. Lunt and J. Randall (2005). "Polylactic acid technology." Natural fibers, biopolymers and biocomposites: 527-577.
- Hicks, K. B. and e. all (2005). Current and Potential Use of Barley in Fuel Ethanol Production. Eastern Wheat Workers/Southern Small Grain Workers Joint Conference. Bowling Green, KY.
- Holtekjølen, A. K., A. K. Uhlen, E. Bråthen, S. Sahlstrøm and S. H. Knutsen (2006). "Contents of starch and non-starch polysaccharides in barley varieties of different origin." Food Chemistry **94**(3): 348-358.
- Hucl, P. and R. N. Chibbar (1996). "Variation for Starch Concentration in Spring Wheat and Its Repeatability Relative to Protein Concentration." Cereal Chem **73**(6): 756-758.
- International-Starch-Institute. (2010). "Technical Memorandum on Cornstarch." Retrieved 27-12-2010, 2010, from <http://www.starch.dk/isi/starch/tm18corn.asp>.
- Jank, M. S. (2010). How Brazil's industry benefited from liberation. Kingsman's 2<sup>nd</sup> Indian Sugar Summit. New Delhi.
- Jim Jem, K., J. F. van der Pol and S. de Vos (2010). Microbial lactic acid, its polymer poly(lactic acid), and their industrial applications. Plastics from bacteria: natural functions and applications. G. Q. Chen, Springer-Verlag. **Vol 14, Microbiology micrographs**.
- Klimeková, M. and Z. Lehocá "The effect of three different forecrops on yield height and selected qualitative characters of spring barley cultivated organically in the years 2003 - 2005."
- Kunamneni, A. and S. Singh (2005). "Response surface optimization of enzymatic hydrolysis of maize starch for higher glucose production." Biochemical Engineering Journal **27**(2): 179-190.
- Landbouwbeurs (2010) "Beursnoteringen ruwvoeders en stro "
- LEI. (2010). "Agrarische prijzen." Retrieved 27-12-2010, 2010, from <http://www.lei.wur.nl/NL/statistieken/Agrarische+prijzen/>.
- LEI. (2010). "Land- en tuinbouwcijfers." from <http://www3.lei.wur.nl/ltc/Classificatie.aspx>.
- Linko, Y. Y. and P. Javanainen (1996). "Simultaneous liquefaction, saccharification, and lactic acid fermentation on barley starch." Enzyme and Microbial Technology **19**(2): 118-123.

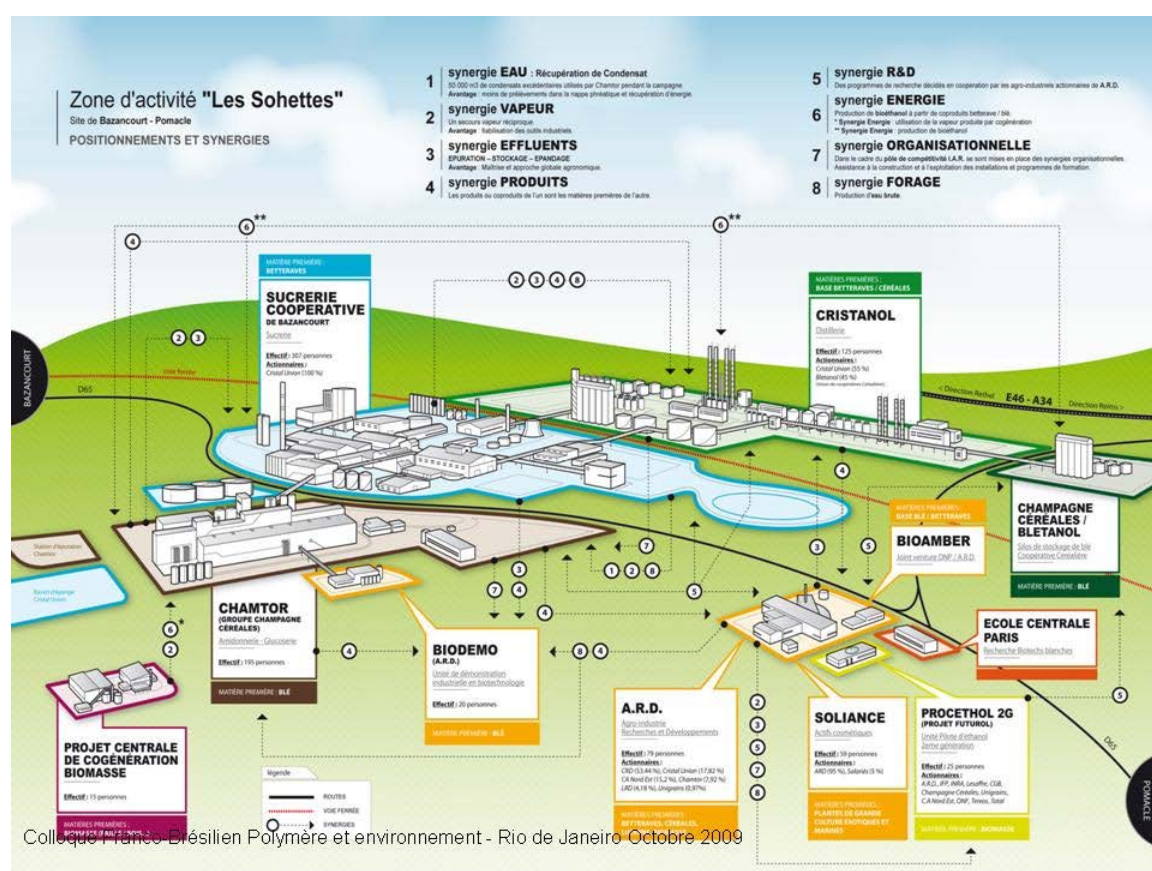
- Meagher, R. L. (2007). "Sugarcane IPM." from <http://ipmworld.umn.edu/chapters/meagher.htm>.
- Nebesny, E., J. Rosicka and T. Pierzgaliski (1998). "Enzymatic Hydrolysis of Wheat Starch into Glucose." *Starch - Stärke* **50**(8): 337-341.
- Nebesny, E., J. Rosicka and M. Tkaczyk (2004). "Influence of Conditions of Maize Starch Enzymatic Hydrolysis on Physicochemical Properties of Glucose Syrups." *Starch - Stärke* **56**(3-4): 132-137.
- Parekh, S. R., S. Chen and M. Wayman (1989). "High solids fermentation of hydrolysates of wheat starch B in a continuous dynamic immobilized biocatalyst bioreactor." *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* **4**(1): 81-84-84.
- Patzek, T. W. (2006). "A Statistical Analysis of the Theoretical Yield of Ethanol from Corn Starch." *Natural Resources Research* **15**(3): 205-212.
- Rahman, A. K. M. S., M. F. Rahman, M. Hossain, B. Feroza, P. K. Nath and M. M. Hoq (1994). "Enzymatic saccharification of wheat starch by glucoamylase from *Aspergillus niger* A-20 and the alcoholic fermentation of the hydrolysates by *Saccharomyces cerevisiae* JY." *Bangladesh Journal of Microbiology* **11**: 103-110.
- Reith, J. H. and J. A. M. de Bont (2007). Co-production of bioethanol, lactic acid, electricity and heat from lignocellulosic biomass. *Public report EET project K0116*.
- Sanford, B. J., A. V. Grove and C. W. Hunt (2003) "Evaluation of barley characteristics that are associated with digestible energy for beef cattle."
- Saunders, S. and D. B. Levin "Effects of wheat starch content and structure on the availability of fermentable sugars to optimize ethanol production."
- Séne, M., M. Causse, C. Damerval, C. Thévenot and J.-L. Prioul (2000). "Quantitative trait loci affecting amylose, amylopectin and starch content in maize recombinant inbred lines." *Plant Physiology and Biochemistry* **38**(6): 459-472.
- Shen, L., J. Haufe and M. K. Patel (2008). Three key emerging bio-based plastics; starch polymers, polylactic acid and biobased polyethylene. Utrecht, Utrecht University.
- Shen, L., J. Haufe and M. K. Patel (2009). Product overview and market projection of emerging bio-based plastics (PRO-BIP). Utrecht, Utrecht University.
- Stevnebo, A., S. Sahlström and B. Svihus (2006). "Starch structure and degree of starch hydrolysis of small and large starch granules from barley varieties with varying amylose content." *Animal Feed Science and Technology* **130**(1-2): 23-38.
- Unknown. (2009). "Sager production from sugar cane." from [http://practicalaction.org/shelter/docs/technical\\_information\\_service/sugar\\_production\\_from\\_cane.pdf](http://practicalaction.org/shelter/docs/technical_information_service/sugar_production_from_cane.pdf).
- Wasewar, K. L., A. A. Yawalkar, J. A. Moulijn and V. G. Pangarkar (2004). "Fermentation of glucose to lactic acid coupled with reactive extraction: A review." *Industrial and Engineering Chemistry Research* **43**(19): 5969-5982.
- Zhang, T., Z. Wang, Y. Yin, R. Cai, S. Yan and W. Li (2010). "Starch Content and Granule Size Distribution in Grains of Wheat in Relation to Post-Anthesis Water Deficits." *Journal of Agronomy and Crop Science* **196**(1): 1-8.



## Appendix: Bioraffinage in Pomacle-Bazancourt, Noord Frankrijk

### Inleiding

Voor de meer geavanceerde productieprocessen, zoals op lignocellulose gebaseerde melkzuur productie, is naast goedkope grondstoffen ook de aanwezigheid van technologiepartners belangrijk. Dat de nabijheid van verschillende bedrijven tot nieuwe bedrijvigheid in de Biobased Economy leidt laat het voorbeeld van het bedrijven consortium in Noord Frankrijk goed zien. Hier zijn op basis van bestaande agro-verwerkingsbedrijven (een tarweverwerker, suikerfabriek, en veevoederproducent) een aantal nieuwe bedrijfjes ontstaan (waaronder productie van barnsteenzuur en 2e generatie bioethanol) en wordt gezamenlijk in onderzoek en ontwikkeling geïnvesteerd.



Om meer inzicht te krijgen in het business model van het Noord-Franse cluster en of dit model mogelijk ook toepasbaar is voor de Nederlandse situatie is er door een delegatie van LNV en WUR-FBR een bezoek gebracht aan Les Sohettes op 29 september 2010. Een korte beschrijving van dit bezoek is hieronder weergegeven.

## Competitiveness clusters

In Frankrijk zijn zogenaamde Competitiveness clusters opgericht ter stimulering van innovatie. Dit zijn regionale netwerken van universiteiten, onderzoeksinstituten, industrie, mkb's en lokale autoriteiten. Nadruk ligt daarbij op coördinatie en synergie tussen de leden op het gebied van grondstofketens, technologie overdracht, onderzoek en ontwikkeling en demonstratieprojecten. Deze clusters zijn dus netwerken van coöperaties binnen een bepaalde regio. In 2005 zijn 71 clusters gedefinieerd maar anno 2010 is dit aantal teruggebracht tot 61. Hieronder zijn ook zogenaamde Worldclass clusters waarvan 1 op het gebied van biomassa, en dat is het cluster Industries & Agro Resources (IAR).

### IAR (Industries & Agro Resources)

Les Sohettes vormt het hart van het IAR-cluster. Het richt zich op biomassa voor non-food applicaties en bestrijkt de gebieden Picardie en Champagne-Ardenne in Noord Frankrijk. In dit gebied wordt een groot deel van de totale Franse gewassen verbouwd:

Gewas	% van totaal
Gerst	23
Tarwe	19
Suikerbiet	57
Raapzaad	20
Aardappel	39
Hennep	47
Vlas	13
Alfalfa	80

Het IAR-cluster is een bioraffinage: biomassa wordt geteeld door de boeren, de biomassa wordt verwerkt door de industrie, en er is R&D door de aanwezigheid van universiteiten en onderzoeksinstituten. Het cluster bestaat momenteel uit 140 leden waarvan 25 (grote) industriële partijen (zoals Groupe Soufflet, Roquette, Cristal Union en Tereos) en 50 MKB's. Binnen dit bioraffinage-concept wordt gewerkt aan de volgende producten:

- Biomoleculen (chemische intermediären, smeermiddelen, surfactants)
- Biomaterialen (bouwmaterialen, textiel, verpakkingen)
- Bio-energie (biobrandstoffen, biogas, warmte/kracht)
- Bio-ingrediënten (voedseladditieven, nutraceuticals, cosmetica)

IAR is overtuigd van het feit dat de limiterende factor uiteindelijk de beschikbaarheid van duurzame biomassa zal zijn. De technologische roadmap bevat de thema's Biomassa beschikbaarheid, Ontsluiting van lignocellulose en Witte biotechnologie; overkoepelend LCA's.

Sinds 2006 zijn er 110 projecten benoemd waarvan 72 gefinancierde R&D projecten (budget 367 miljoen €). Een groot deel van dit budget (30-40 %) is afkomstig van de publieke sector, en dan met name van de regionale overheid.

Er wordt door de leden gezamenlijk geïnvesteerd in onderzoek:

- Pyrobio Energy+ (pyrolyse van vinasse)
- Synthons (platform chemicaliën) (oa L'Oreal, Rhodia, Arkema)
- Futurol (2e generatie ethanol)

Ook zijn er demonstratieplatforms waarin nieuwe technologie gedemonstreerd kan worden op grote schaal:

- Witte biotech: ARD (Bioamber, productie van barnsteenzuur)
- Groene chemie: CVG
- Biomassa productie: INRA

### **ARD (Agro-Industrie Recherches et Developments)**

ARD is een privaat R&D-centre en is voor 75% eigendom van de boerencoöperaties, er zijn 79 mensen in dienst. Ze hebben fermentoren van 5-80 m<sup>3</sup> voor industriële schaalvergroting en downstream processing. Daarnaast hebben ze ook een open demonstratieplatform (Biodemo, totale investering 21 M€) waarin ze de barnsteenproductie gaan opschalen naar 2000 ton/y (Bioamber). Ze werken zelf niet aan de ontwikkeling van micro-organismen.

#### *Futurol*

ARD is lid van het Procethol 2G consortium dat werkt aan de ontwikkeling van een 2e-generatie bioethanol, het zogenaamde Futurol project. Binnen dit project wordt gewerkt aan bioethanol uit een breed scala aan biomassa (bv stro, miscanthus, maar ook groen afval uit steden). De technologie moet zodanig zijn dat het kan worden aangepast aan geografisch gebied en verschillende seizoenen.

- 8 jaar (2008-2016)
- Budget 75 M€ waarvan 30 M€ subsidie van de OSEO (Frans agentschap dat innovatie stimuleert bij het MKB)
- Pilot fabriek is in aanbouw bij ARD in Pomacle (start 2008)
- Planning: lab schaal 1kg/dag (2008), pilot schaal 1 ton/dag (2010), demonstratie schaal 100 ton/dag (2013). Industriële schaal 100 ton/h (2016)

Als voorbeeld werd de beschikbaarheid van tarwestro gegeven voor dergelijke technologie. Theoretisch is de hoeveelheid stro in de Picardie 2.6 Mton, maar er blijft maar ongeveer 0.6 Mton duurzaam stro over, geschikt voor 3 bioraffinages. De rest gaat op aan gebruik door boeren, of wordt achterlaten op het veld (mineralen etc).

### *Synthons*

Binnen dit project wordt de technologische haalbaarheid van verschillende witte biotech trajecten onderzocht. Daartoe hebben ze verschillende fermentoren ter beschikking, inclusief de open demonstratie plant Biodemo. Deze 21 M€ investering is eigendom van ARD en is mede mogelijk gemaakt met steun van de EU en de regio. In eerste instantie zal gewerkt worden aan barnsteenzuur, maar later zullen ook andere chemische componenten volgen. Ze claimen hiermee de grootste fermentor ter wereld te hebben.

### *Internationale projecten*

ARD is coördinator van het FP6 project Biorefinery Euroview en zit ook in Star Colibri (FP7). Daarnaast werken ze samen met andere clusters waarin ze op zoek zijn naar nieuwe toepassingen voor biomassa voor een duurzame economie ter vervanging van de aardolie.