



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Bioplastik fremstillet ved ny proces: Evaluering af plastik- kvalitet

Miljøprojekt nr. 1886

Oktober 2016

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Esben Taarning, Haldor Topsøe A/S

Fotos:

Haldor Topsøe A/S

ISBN: 978-87-93529-20-5

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Forord	4
2.	Konklusion og opsummering	5
2.1	Baggrund og formål	5
2.2	Undersøgelsen	5
2.3	Resultater	6
3.	Ethylenglycol fra biomasse	7
3.1	Produktion af ethylenglycol	7
3.2	Produktion af bio-ethylenglycol	7
3.3	Udfordringer med en ny proces	8
4.	Forundersøgelse af testmuligheder	9
5.	Fremstilling af ren EG	10
6.	Fremstilling af PET fra ren EG	11
7.	Konklusion	12

1. Forord

Projektet 'Bioplastik fremstillet ved ny proces: evaluering af plastik-kvalitet' blev støttet af Miljøstyrelsens Program for Grøn Teknologi 2013 og blev udført i perioden 1. december 2013 til 1. december 2015.

Projektets hovedformål var at undersøge om plastik-byggestenen, ethylenglycol (EG), kan produceres i tilstrækkelig høj renhed i en ny proces fra biomasse, til at den kan bruges til fremstilling af PET plastik. Projektet har bestået af tre del-elementer som har haft til formål at undersøge dette:

1. fremstilling af urenset EG på pilot-skala
2. oprensning af EG produkt til ren EG
3. test af ren EG til brug i polyester

Projektet tog udgangspunkt i en proces, som er under udvikling af Haldor Topsøe A/S, hvor sukker omdannes katalytisk til EG i høje udbytter. Hvis processen skal have et industrielt potentiale, er det nødvendigt at vise, at der kan fremstilles EG med en høj renhed på en effektiv og billig måde, og at urenheder, som bidrager negativt til PET plastikkens kvalitet, ikke er til stede i den rene EG.

Projektet blev udført på Haldor Topsøe A/S i R&D programmet 'Bio2Chemicals' under ledelse af Esben Taarning og med Lars Saaby Pedersen, Christian Maarup Osmundsen, Lisa Jensen og Jonas Johansen som projektdeltagere. Derudover bidrog et indisk konsulentfirma 'Battelle India' med forundersøgelse af bl.a. EG renhedskrav samt med tekno-økonomiske undersøgelser af forskellige bio-EG processer og dertil hørende oprensningsprocesser.

2. Konklusion og opsummering

2.1 Baggrund og formål

Ethylenglycol (EG) er et kemikalie, som produceres i meget stor skala – ca. 25 mio tons/år. Størstedelen af EG bruges til fremstilling PET plastik, som er et polyester materiale, der finder anvendelse i tekstilfibre og i plastik til f.eks. sodavandsflasker. Langt størstedelen af EG produceres fra olie/naturgas via oxidation af ethylen til ethylenoxid efterfulgt af hydrering og oprensning ved simpel destillation.

EG kan potentielt laves fra biomasse til en produktionspris som er konkurrencedygtig med produktionsprisen fra olie. En af forudsætningerne for, at dette kan lade sig gøre, er, at oprensning af EG fra bio-råproduktet til 'polymer grade EG' kan foretages med simple metoder. Projektets formål har netop været at undersøge, om dette er tilfældet for en ny proces, som er under udvikling hos Haldor Topsøe A/S. I processen bliver vandige opløsninger af sukker/monosaccharider (sirupper) omdannet i to trin vha. katalyse til et råprodukt bestående primært af EG, propylenglycol (PG) og 1,2-butandiol (BDO). Den efterfølgende oprensning af råproduktet har til formål at frembringe rent EG (dvs. over 99% renhed) som kan anvendes til plastikproduktion.

2.2 Undersøgelsen

Omdannelsen af glukose til EG i den nye proces blev undersøgt ved forskellige betingelser og med forskellige katalysatorer i begyndelsen af projektet. I første omgang var fokus på udbyttet af EG og på renheden af råproduktet. Råproduktet blev efterfølgende op-koncentreret og de relative mængder af de tre glycoler (EG, PG og BDO) blev bestemt sammen med variationen af koncentrationerne under forskellige betingelser. For at være i stand til at designe destillationsprocessen blev der målt damp-væske ligevægts data på binære blandinger af disse tre forbindelser. Disse termodynamiske data er blevet brugt ved beregninger på separationen af komponenterne i en serie destillationskolonner. Dette har skabt et vidensgrundlag for hele separationsprocessen og har muliggjort prisestimering på separationsprocessen.

I forhold til den oprindelige projektplan, som løb fra 1. december 2013 til 1. december 2015, blev der foretaget nogle ændringer undervejs, da ikke alle mål, som blev sat, kunne nås i projektets løbetid. Generelt tog det længere tid at fremstille kg-mængder af råproduktet end forventet, og derfor blev de efterfølgende mål forsinket. Det var f.eks. ikke muligt inden for den oprindelige tidsplan at producere ren EG, og målet om at lave PET plastik blev erstattet med de eksperimentelle forsøg, som skaffede damp-væske ligevægtsdata på EG, PG og BDO. Disse data er essentielle for at kunne designe en industriel destillationsproces og har derfor bidraget væsentligt til projektets oprindelige mål. Efter projektafslutningen er aktiviteterne dog fortsat, og det er efterfølgende lykkedes at lave større mængder af EG med en renhed på over 99%. Dette er blevet polymeriseret til PET plastik og egenskaber sammenlignelige med konventionelt EG er blevet opnået.

2.3 Resultater

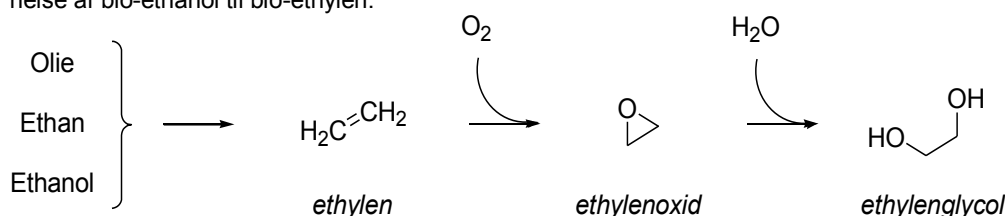
Projektet har været en succes, idet det er vist, at det er muligt ved simpel destillation at producere EG med en renhed på over 99% ud fra et råprodukt, som er produceret i den nye proces. Data, som er opnået i projektet, har vist, at de estimerede omkostninger ved produktrensning til fremstilling af polymer grade EG er acceptable. Denne afklaring er med til at underbygge, at processen har et industrielt potentiale, og videre procesudvikling og opskalering er derfor planlagt.

3. Ethylenglycol fra biomasse

Ethylenglycol (EG) er en farveløs væske med en høj viskositet og et kogepunkt på 196 °C. Det bruges primært til fremstilling af PET plastik (poly-ethylene terephthalate) hvor den polymeriseres sammen med forbindelsen *tere*-phthalsyre, og under fraspaltning af vand, opnås lange polyesterkæder som kan formes og bruges i forskellige materialer. PET plastik er en af de mest udbredte typer af plastik som produceres globalt. Den finder anvendelse i tekstilprodukter (polyester) og er måske mest kendt fra emballage til væsker som f.eks. sodavandsflasker. Der produceres ca. 25 mio tons ethylenglycol årligt. Til sammenligning er den globale produktion af bioethanol ca. 75 mio tons.

3.1 Produktion af ethylenglycol

I dag produceres EG ved hydrering af ethylenoxid, som produceres fra ethylen (Ligning 1). Ethylen kan produceres fra forskellige råstoffer, hvoraf størstedelen er baseret på olie. En voksende andel kommer dog fra skiffergas (ethan) og en meget lille andel kommer fra omdannelse af bio-ethanol til bio-ethylen.

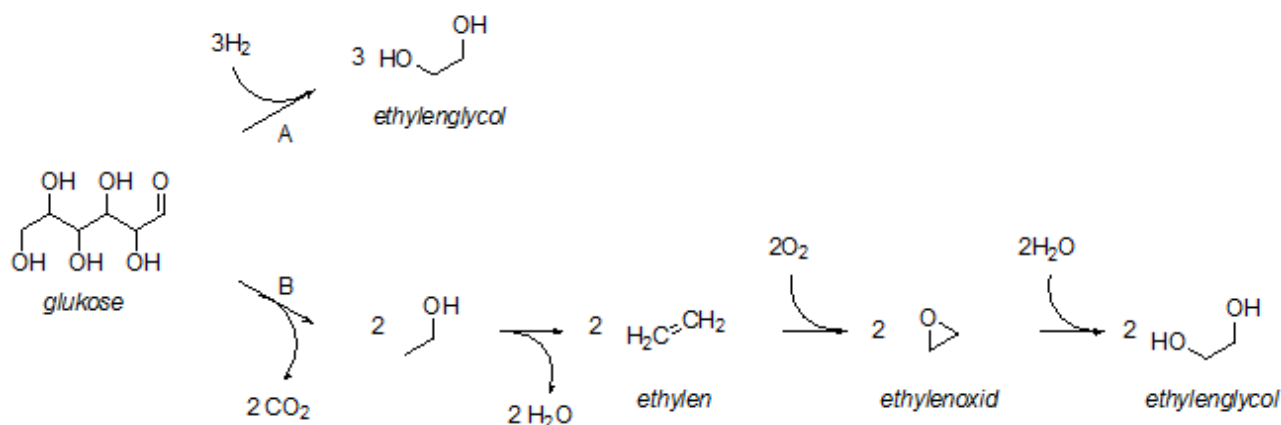


Ligning 1. Skematisk oversigt over den eksisterende produktionsvej til ethylenglycol fra forskellige råstoffer. Uanset råstoffer er de alle baseret på ethylen som mellemprodukt.

Det er med andre ord allerede i dag muligt at producere bio-ethylenglycol ud fra ethanol, som er produceret fra biomasse (sukker), og en mindre del af den samlede EG produktion er rent faktisk biobaseret i dag (ca. 1%). Den største ulempe ved den eksisterende bio-EG proces startende fra ethanol er, at det prismæssigt ikke er konkurrencedygtigt med konventionelt EG, fordi ethanol er dyrere som råstof til ethylen-fremstilling end olie og ethan. Det er kun et niche-segment af PET markedet, som er interesseret i at betale ekstra pris (ca. 25% ekstra pris) for det biobaserede produkt.

3.2 Produktion af bio-ethylenglycol

Det er potentielt muligt at udnytte biomasse langt mere effektivt til fremstilling af bio-EG, end tilfældet er i den eksisterende ethanol-baserede proces. For at opnå denne højere effektivitet er det nødvendigt at udvikle en helt ny proces, som er i stand til at omdanne suktermolekyler (glukose) direkte til EG uden at gå via ethanol eller ethylen, som mellem produkter. Ligning 2 illustrerer de to tilfælde startende fra glukose. Beregninger baseret på teoretiske udbytter viser, at der fra 1000 kg glukose og 33 kg brint kan laves 1033 kg EG i den direkte vej fra glukose, mens der i ethanol-processen kun kan opnås 689 kg EG fra 1000 kg glukose. Grunden til, at der er så stor forskel, er, at 1/3 af kulstoffet i glukose i ethanolprocessen omdannes til CO_2 . I praksis kan der dog ikke opnås så høj effektivitet, og mere realistiske produktionstal er omkring 700-800 kg EG i den direkte vej og 500-600 kg i processen via ethanol. Dette er dog stadig en betydelig forbedring i udnyttelse af glukose som råstof til fremstilling af EG, og en sådan forbedring vil gøre det muligt for den direkte proces at konkurrere med olie som råstof.



Ligning 2. Skematisk oversigt over de to forskellige veje fra glukose til EG. I vej A) omdannes glukose katalytisk med brint og EG dannes direkte. I vej B) omdannes glukose først i en gæringsproces til ethanol som herefter omdannes til ethylen og herfra videre til EG.

3.3 Udfordringer med en ny proces

Da EG primært anvendes til fremstilling af PET plastik, er det nødvendigt, at det har en høj renhed, da urenheder kan påvirke egenskaber som f.eks. farve og UV-transmittans. EG som produceres i den konventionelle proces fra ethylen, hvad enten det er baseret på olie, ethan eller ethanol som råstof, har en velkendt urenhedsprofil, og under oprensningsprocessen fjernes disse urenheder, så der er opnået en acceptabel urenhedsprofil (renheden er typisk 99% - 99,9% EG). EG, som produceres i en helt ny proces, vil indeholde nye typer af urenheder, og dermed have en anderledes urenhedsprofil. Det er derfor nødvendigt at udvikle en helt ny oprensningsmetode, hvis denne proces skal realiseres. Det er svært på forhånd at forudsige præcist hvilke urenheder der vil være til stede i EG'en, og hvad det vil koste at oprense det. Det er nødvendigt at undersøge dette eksperimentelt. Der skal f.eks. fremstilles en prøve af 'ren' EG for at undersøge om en tilfredsstillende PET kvalitet kan opnås ud fra EG fremstillet direkte fra glucose.

Som en del af projektet udfærdigede Battelle India en rapport, som beskriver nye processer til fremstilling af EG, der er under udvikling. Rapporten beskriver også oprensningsmetoder for de forskellige cases samt udpeger steder, hvor det er muligt at få undersøgt kvaliteten af EG i PET fremstilling.

4. Forundersøgelse af testmuligheder

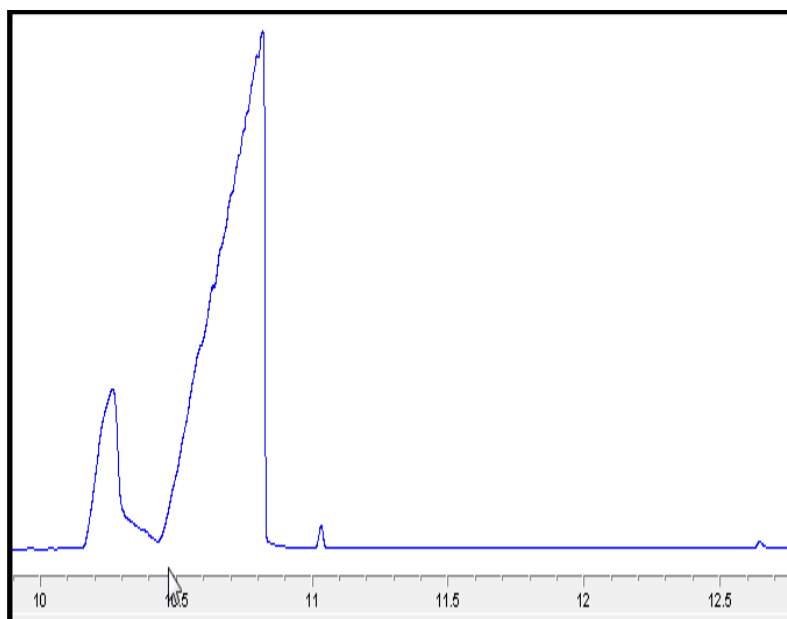
Gennem Battelle India's rapport blev der kortlagt forskellige laboratorier rundt omkring i verden hvor det er muligt at få polymeriseret 100 g til 2 kg EG til PET samt få testet PET kvaliteten. Prisen varierer typisk fra ca. 15.000 \$ til 45.000 \$ og en test tager 1-3 mdr. fra prøvemodtagelse til svar. Der findes en ASTM test standard som det anbefales at følge. I de fleste tilfælde er det nødvendigt at have 1500 g EG for at få lavet gode tests.

Efter projektafslutningen kom vi i kontakt med et hollandsk firma, Cumapol, som var villige til at udføre polymerisationstests til en lav pris. De blev derfor valgt til at polymerisere 800 g EG, som var fremstillet i den nye proces og oprenset til en renhed over 99,8%.

5. Fremstilling af ren EG

For at kunne designe en oprensingsproces til fremstilling af ren EG fra råproduktet var det nødvendigt at have damp-væske ligevægtsdata på binære blandinger af EG, PG og BDO. Disse data blev bestemt eksperimentelt i en såkaldt dynamisk damp-væske ligevægtscelle, et specialdesignet udstyr til måling af damp-væske ligevægte ved moderate tryk (0-3 Bar). På basis af dataene er der blevet estimeret binære interaktionsparametre for UNIQUAC aktivitetskoefficient modellen for de kritiske binære interaktioner. UNIQUAC modellen er efterfølgende blevet anvendt til beskrivelse af væskefase aktivitetskoefficienter ved destillationsberegningerne som har skabt grundlaget for vores basis design af separationsprocessen (antallet af destillationskolonner, størrelse, energiforbrug, tryk mv.) og dermed bidraget til prisestimatet på fremstilling af ren EG fra biomasse via den nye proces.

Efter projektafslutningen fortsatte aktiviteterne på at fremstille ren EG med henblik på at lave polymerisationstests. Da den nye proces var optimeret og de rette reaktionsbetingelser fundet, blev en koncentreret opløsning af glukose (ca. 10 liter med en koncentration på 30-40 vægtprocent) omdannet til et råprodukt bestående af EG, PG og BDO (se gas chromatogram af råproduktet i Figur 1). Udbyttet af EG var ca. 70% på kulstofbasis, svarende til at 1000 kg glukose kan omdannes til ca. 723 kg EG vha disse betingelser.



Figur 1. GC-chromatogram af råproduktet fra den nye proces. Den første top ved 10,2-10,3 min er PG, toppen ved 10,5-10,8 min er EG og toppen ved 11,0 min er BDO.

Dette vandige råprodukt blev op-koncentreret og efterfølgende destilleret i en batch destillationsopstilling med en 2 meter kolonne. En fraktion primært indeholdende EG blev opsamlet. GC analyse af denne viste en renhed på 99,8%. Der blev oprenset i alt 830 g EG, som efterfølgende blev sendt til Cumapol og testet i PET fremstilling.

6. Fremstilling af PET fra ren EG

Hos Cumapol blev EG'en polymeriseret med dimethylterephthalate i en glas autoklave, og den resulterende polymer blev formet til små pellets/granulater, som ses på billedet forned. Der blev målt optiske egenskaber, viskositet, polymerisationstid og udbytte på polymerisationsforsøget. Sammenlignet med konventionel EG blev der ikke konstateret større forskelle, og konklusionen er, at EG'en har en renhed, som gør, at den kan bruges til PET fremstilling.



7. Konklusion

Det er lykkedes i projektet at få et estimat på, hvad det koster at oprense EG råproduktet til højrenheds EG. Oprensningsomkostninger er nu indbygget i en samlet prismodel for den nye proces, og vurderingen er, at bio-EG processen, inklusiv oprensning, er konkurrencedygtig med olie med glukose som råstof. Præstematet på oprensningen er baseret på damp-væske ligevægts data, som i løbet af projektet blev målt eksperimentelt. Derudover blev fremstillet en større mængde EG råprodukt og fordelingen af EG, PG og BDO blev målt. Disse data blev brugt til at estimere størrelsen af destillationskolonnen samt energiforbruget og dermed separationsomkostningerne.

Efter projektet blev dette underbygget da 830 g EG med høj renhed blev fremstillet ud fra glukose og efterfølgende blev det polymeriseret til PET plastik. Evaluering af denne PET viste egenskaber som er sammenlignelige med konventionelt PET plastik. Dermed er der et godt grundlag for at konkludere at separationsprocessen er brugbar.

Samlet set har projektet bidraget til at validere et vigtigt punkt i den nye EG proces, nemlig at det er muligt at få rent EG ud fra råproduktet. Da den samlede procesøkonomi ser fornuftig ud og er konkurrencedygtig med konventionelle processer baseret på olie, er det næste trin at opskalere processen med henblik på at kommercialisere teknologien. Tidshorizonten for dette estimeres at være ca. 5 år.

Bioplastik fremstillet ved ny proces: Evaluering af plastik-kvalitet

Projektets formål var at undersøge om plastik-byggestenen, ethylenglycol (EG), kan produceres i tilstrækkelig høj renhed i en ny proces fra biomasse, til at den kan bruges til fremstilling af PET plastik.

Projektet har vist, at det er muligt ved simpel destillation at producere EG med en renhed på over 99% ud fra et råprodukt, som er produceret i den nye proces. De estimerede omkostninger ved produktoprensning til fremstilling af polymer grade EG er acceptable, hvilket underbygger, at processen har et industrielt potentiale.



Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K

www.mst.dk