
ONDERWERP	Carbon Capture & Utilization en de potentie voor de (chemische) industrie in Nederland
DATUM	31 Juli 2012
VAN	Maurice Hanegraaf en Henk Spaans

1 Inleiding CCU en CCS

Er bestaan vele toepassingen van hergebruik van CO₂. Het huidig (her)gebruik in de wereld bedraagt circa 80 Mton CO₂ en het is de verwachting dat de vraag naar CO₂ verder zal groeien tot 140 Mton CO₂ in 2020. Veruit de grootste toepassing is het gebruik van CO₂ voor Enhanced Oil Recovery (50Mton).

Van de grootschalige CO₂ hergebruik technieken die momenteel volwassen en economisch levensvatbaar genoemd kunnen worden, is de toepassing grotendeels beperkt tot de olie- en gaswinningsindustrie. De meeste technieken die voor de chemische industrie relevant zijn zullen pas op de langere termijn commercieel ingezet kunnen worden. Dit rapport beschrijft met name de technieken die interessant kunnen zijn voor de chemische industrie.

De bekendste toepassingen van (her)gebruik van CO₂ naast de olie en gas industrie zijn koolzuurhoudende dranken, glastuinbouw, wijn productie, farmaceutische producten en voedselbereiding. In Nederland wordt momenteel circa 0,5 Mton CO₂ hergebruikt. Het bekendste voorbeeld / bedrijf is OCAP waarbij circa 0,4 Mton CO₂ in geconcentreerde vorm wordt afgevangen van de Shell raffinaderij en Abengoa en via een uitgebreid transportnetwerk wordt getransporteerd naar glastuinbouwers in het Westland. Deze hergebruik technieken verbruiken maar relatief kleine hoeveelheden CO₂. Verder wordt deze CO₂ bij een aantal toepassingen maar koststondig vastgelegd en verdwijnt deze weer in de atmosfeer. Er is hierbij verder ook geen of weinig milieuwinst omdat er geen grondstoffen worden vervangen, of fossiel brandstofverbruik wordt voorkomen.

Er zijn een aantal opkomende technologieën en toepassingen in ontwikkeling die mogelijk commercieel kunnen worden toegepast in 2030 die een positievere bijdrage kunnen leveren aan het klimaatprobleem. De ontwikkeling hiervan is mede afhankelijk van de aanbod van CO₂ en de kosten waarmee CO₂ kan worden afgevangen uit industriële bronnen.

Het grootste deel van de CO₂ die momenteel wereldwijd wordt hergebruikt is afkomstig van natuurlijke CO₂ bronnen en niet van industriële bronnen. In Nederland zijn er geen natuurlijke CO₂ bronnen waardoor CO₂ voor hergebruik moet worden afgevangen van industriële emissies. In Nederland wordt door de industrie circa 2 Mton aan geconcentreerde CO₂ geëmitteerd door de volgende processen / bedrijven

- ⤴ Vergisting: Ethanol (Abengoa) , Bier en frisdrank (= CO₂ hergebruik).
- ⤴ Ammoniak productie DSM en Yara, voor een deel al hergebruik in ureum
- ⤴ Waterstof voor hydrogeneren (b.v. refinery processen) Air Liquide, Air Products, Shell

Deze CO₂ kan tegen lage kosten worden afgevangen en voor verschillende toepassingen worden gebruikt.

Voor meer aanbod van geconcentreerde CO₂ is er een sterke relatie met de ontwikkeling van CCS. Volgens vele scenario's, waaronder IEA roadmap, McKinsey (2010) en Green4sure (coalitie Milieuorganisaties en vakbonden), is CCS een noodzakelijk overbruggingstechnologie naar een volledig duurzame economie op de lange termijn (na 2050). Naast maximale inzet op energiebesparing en hernieuwbare energie, is ook CCS nodig om tijdig (voor 2030) de CO₂-uitstoot fors te kunnen verminderen. Volgens de EIA zal de grootschalige toepassing en implementatie na de demonstratiefase (2025) plaatsvinden waardoor het aanbod van van CO₂ pas na substantieel 2030 zal toenemen. De potentiële capaciteit van CCS in Europa in 2030 bedraagt 400 Mt/jaar (op basis van 80 tot 120 commerciële CCS projecten)¹. In Nederland wordt de capaciteit ingeschat op circa 35 Mton na 2030. De kosten voor het transporteren en opslaan van CO₂ worden door McKinsey (2012) ingeschat op circa 15 tot 25 euro per ton CO₂. Er is een sterke relatie tussen de ontwikkeling van CCS en CCU. Indien CCS op grote schaal wordt toegepast zal een zeer groot volume aan CO₂ beschikbaar komen dat tegen hoge kosten zal moeten worden getransporteerd en opgeslagen. Door het enorme aanbod en het feit dat emitters moeten betalen voor het verwijderen van de CO₂ kan een extra impuls / versnelling geven voor de toepassing / hergebruik van CO₂.

Dit rapport is gebaseerd op ander andere:

- ⤴ Accelerating the uptake of ccs: industrial use of captured carbon dioxide (Global CCS Institute, 2011)
- ⤴ Carbon dioxide capture and storage (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005)
- ⤴ National Algal Biofuels Technology Roadmap (U.S. Department of Energy, 2010).

2 Relevante CO2 hergebruik technieken voor de Nederlandse chemie

2.1 Directe inzet van CO2 zonder omzetting

2.1.1 Inleiding

De meest eenvoudige, en daarom al veel toegepaste manier van CO2 hergebruik is het toepassen van CO2 als zodanig zonder omzettingen. Omdat Nederland geen natuurlijke bronnen heeft wordt (gereinigde) CO2 toegepast vanuit met name de waterstof, ammoniak en (bio)ethanol productie. Ondanks dat hergebruik al plaatsvindt zijn er nog groeimogelijkheden en worden nieuwe technieken ontwikkeld. Het totale volume is echter beperkt en CO2 wordt in de meeste gevallen slechts kortstondig vastgelegd.

Deze toepassingen kunnen voor (chemische) bedrijven/ emitters vanuit commercieel oogpunt wel interessant zijn aangezien de CO2 zo een waarde kan vertegenwoordigen. Hierna worden de meest relevante toepassingen kort toegelicht (ook de toepassingen buiten de chemische industrie).

2.1.2 Food/ feed

In de voedingsindustrie wordt koolstofdioxide met name gebruikt omwille van de lage temperatuur en bacteriostatische eigenschappen. Het koolstofdioxide kan hier in verschillende vormen: vast (=droogijs), vloeibaar of gasvormig worden ingezet als:

- ▲ koel- en cryogeen invriesmiddel
- ▲ inert gas in verpakking van voedingsmiddelen
- ▲ koolzuur in dranken
- ▲ carbonatatie in suikerproces
- ▲ reiniging van voedingsmiddelen
- ▲ verdovings-/ vergassingsmiddel in slachterijen
- ▲ super kritische vloeistof extractie (SC-FE), zoals bij cafeïne verwijdering koffie

Wereldwijd wordt momenteel ca. 16 tot 17 Mton CO2 per jaar gebruikt in de voedingsmiddelen-industrie. Dit is een volwassen toepassing die in omvang verwacht wordt te verdubbelen op de langere termijn. Bij geen van deze toepassingen wordt de CO2 vastgelegd. Na hergebruik verdwijnt de CO2 alsnog in de atmosfeer.

Omdat CO2 voor veel van deze toepassingen noodzakelijk is (geen andere stof vervangt) en de CO2 in Nederland toch al verkregen wordt uit industriële emissies, is er geen feitelijke milieuwinst bij deze hergebruik vormen. Verder richt dit onderzoek zich op het toepassen van CO2 in de chemische industrie, daarom worden de Nederlandse potenties voor deze afzetmarkten niet verder uitgewerkt.

2.1.3 Delfstoffenwinning

Koolstof dioxide wordt gebruikt om extra olie of gas te kunnen winnen uit ontgonnen bronnen. Enhanced Oil Recovery (EOR) is momenteel wereldwijd de grootste gebruiker van CO2 (de techniek telt voor meer dan de helft van de 80 Mt per jaar gebruikte non-captive CO2). Gemiddeld wordt ongeveer 1/3 van de aanwezige olie in een veld gewonnen door primaire oliewinning. Na uitputting van een veld is injectie van water, stoom, CO2 of andere additieven nodig om de

productie te kunnen continueren. Er kan hiermee ongeveer 10% extra olie gewonnen worden waardoor winning tot 40% van de aanwezige olie mogelijk is. Het gaat hierbij met name om de VS waar CO₂ uit natuurlijke bronnen of via Gas Processing wordt gebruikt om restanten olie uit bestaande bronnen te kunnen winnen. Het aanbod / behoefte aan CO₂ voor EOR zal in de toekomst sterk stijgen. Gezien het beperkte aanbod van natuurlijke CO₂ bronnen zal de CO₂ geleverd moeten worden door industriële CO₂ bronnen. Momenteel zijn in de US 4 CCS projecten in uitvoering waarbij de CO₂ wordt afgevangen voor EOR.

Volgens het CENS-project¹ is er in de Noorzee een potentieel om 30 Mt CO₂ per jaar te gebruiken voor EOR, met name op het Noorse en Britse gedeelte van het continentaal plat (in Nederland zijn nauwelijks olievelden).

Voor gasvelden bestaat het Enhanced Gas Recovery (EGR) met CO₂. In het Nederlandse deel van de Noordzee en op het vaste land in Groningen zijn wel gasvelden waar EGR een optie is. In het gasveld K12B van Gaz de France wordt al een aantal jaar ervaring opgedaan met EGR met positieve resultaten.

Daarnaast is de Enhanced Coal Bed Methane Recovery (ECBM) techniek interessant om het zogenaamde steenkoolgas te winnen. Dit kan uit zowel uitgeputte steenkoolmijnen, als ook uit nieuwe putten op plaatsen waar geen steenkoolwinning is geweest of zal komen. Steenkoolgas, bestaande uit hoofdzakelijk methaan, is geadsorbeerd aan het oppervlak van steenkool. Door CO₂ te gebruiken kan het methaangas uit de kolen worden verdreven omdat CO₂ beter wordt geadsorbeerd dan het methaan. Gemiddeld kan met 2 m³ CO₂, 1 m³ gas worden gewonnen. Met deze techniek wordt CO₂ definitief opgeslagen. Voor Nederland is een potentie van meer dan 1Gt opslag berekend, gebaseerd op grote reserves steenkoolgas in de Nederlandse bodem in Zuid-Limburg, de Achterhoek en Zeeland (Hamelinck, 2002). Onzekerheden in met name de boorkosten en kosten van exploitatie maken de techniek nog onvoldoende concurrerend met het huidige aardgas.

De ontwikkeling van EOR, EGR en ECBM kan voor de Nederlandse (chemische) industrie een aantrekkelijke verwijderingsroute zijn waarbij een deel van de kosten voor CCS kan worden gecompenseerd. Dit is alleen het geval voor ETS bedrijven waarbij de ETS revenuen en revenuen uit EOR/EGR hoger zijn dan de kosten voor CCS.

2.1.4 Overige directe toepassingen

CO₂ heeft een aantal interessante eigenschappen zoals:

- ▲ inertheid (chemisch stabiel het gaat niet snel reacties aan)
- ▲ het kunnen dienen als oplosmiddel, reinigingsmiddel en extractiemiddel
- ▲ plezierige faseovergangen
- ▲ de mogelijkheid van super-kritische toepassingen (dit kan interessant zijn om HFK's te vervangen en zelfs een alternatief zijn voor warmtepompen op CO₂).

Hieronder zijn enkele huidige gebruiken die gebaseerd zijn op deze eigenschappen opgenomen.

¹ Markussen, P., Austell, J.M. and Hustad, C-W., (2002). "A CO₂-Infrastructure for EOR in the North Sea (CENS),

Oplos-, extractie- en reinigingsmiddel		Overige	
<u>Toepassing</u>	<u>Vervangt</u>	<u>Toepassing</u>	<u>vervangt</u>
Textielreiniging	PER e.d. (1)	Luchtbehandeling	HFK's (3)
Textiel kleuring (nieuw)	alle chemicaliën en water (1)	Blusmiddel	o.a. HFK's (3)
Extractie van o.a. cafeïne (nieuw) en geurstoffen	hexaan en andere koolwaterstoffen (1)	Waterbehandeling	Zuren (4)
Oplosmiddel in polymerisaties en andere reacties	vluchtige organische oplosmiddelen (1)	Desinfectie	Diverse (3)
Productie van nanomaterialen	vluchtige organische oplosmiddelen (1)	Inert beschermgas in de metaalindustrie	naast argon en helium (geen echte vervanging) (5)
Reiniger in de metalektro	gehalogeneerde oplosmiddelen (2)		

1. Superkritische CO₂ als oplosmiddel, wordt in het proces hergebruikt
2. Kan alleen als reinigen in autoclaven gebeurt, vraagt grote veranderingen in deze industrie tak waar nu vooral waterige (zeep/ loog/ enzymatische) ontvettingsbaden worden gebruikt; toepassing beperkt tot high-tech toepassingen
3. Gebruikmakend van gas eigenschappen, faseovergang, inert en antimicrobieel
4. Neutralisatie (carbonatatie) in plaats van loog of clarificatie, kan sprake zijn van opslag van CO₂, afhankelijk van methode van slibverwerking
5. Naast andere gassen bestaat CO₂ al geruime tijd als beschermgas bij o.a. MAG lassen.

De inzet van superkritisch CO₂ als oplosmiddel heeft veel mogelijkheden voor het verbeteren van bestaande en de nog te ontwikkelen chemische processen. Veel onderzoek en ontwikkeling op dat gebied is gaande. Omdat de CO₂ in de processen intern wordt gerecycled is er echter geen spraken van grootschalig (her)gebruik en is er dus maar een beperkt CCU potentieel. Het potentieel voor zowel food-/ feed gebruiken als gebruiken binnen de chemische industrie worden op maximaal 0,1 Mton geschat.

2.1.5 Hergebruik potenties Nederland

Voor de chemische industrie is het hergebruik van CO₂ afgassen mogelijk als vervanging van huidige oplos-, reinigings- en extractiemiddelen en koelsystemen. Met name het gebruik van super-kritisch CO₂ ten behoeve van het verbeteren van polymerisatiereacties voor om goedkopere fluoropolymeren en biologisch afbreekbare polymeren te kunnen maken zullen op korte termijn interessante toepassingen zijn. De volumes zijn echter relatief beperkt evenals het klimaatteffect.

Omdat super-kritisch CO₂ intern wordt gerecycled is er echter geen spraken van grootschalig (her)gebruik en is er dus maar een beperkt CCU potentieel. De grootschalige directe toepassingsmogelijkheden van CO₂ zonder omzetting zijn voor de chemie alleen interessant als potentiële afzetmarkt van CO₂ emissie.

Rewards:

- ⤴ vervangen van schadelijke en brandgevaarlijke hulpstoffen
- ⤴ verbeteren van polymerisatieprocessen en omzettingen en kostenbesparing
- ⤴ het toepassen van superkritisch CO₂ leidt tot een betere mogelijkheid van het scheiden van oplosmiddel en product; omdat de toepassing in gesloten cycli plaatsvindt blijft CO₂ in theorie 'opgeslagen',

Risks:

- ⤴ CO₂ wordt in de meeste directe toepassingen maar tijdelijk opgeslagen waardoor voor de toepassing geen credits mogelijk zijn. Ook voor wat betreft het gebruik als super kritisch CO₂ in gesloten systemen geldt dit, omdat deze systemen uiteindelijk toch CO₂ verliezen door lekkages e.d.

Recources:

- ⤴ hergebruik kan plaatsvinden binnen bestaande processen, hiervoor zij vaak wel substantiële investeringen en aanpassingen nodig aan bestaande proces inrichtingen
- ⤴ verder zijn investeringen nodig voor laboratorium- en opschalingsonderzoek om de toepassingsmogelijkheden in concrete processen verder te onderzoeken.

Duurzaamheid

- ⤴ directe inzet leidt vrijwel nooit tot permanente opslag (verwijdering) van CO₂.
- ⤴ directe inzet behoeft nog relatief veel energie na afvang van CO₂ vanwege reiniging en samenpersen (ook is er transport over de weg nodig vanwege de kleinschalige toepassing)
- ⤴ veel toepassingen in onder andere de chemie voorkomen emissies van stoffen met een groter aardopwarmingspotentieel (Global Warming Potential ook wel Climate Change Power)
- ⤴ veel toepassingen voorkomen het gebruik van organische oplosmiddelen die bij regeneratie en eventuele verbranding CO₂ emitteren (of bij verdamping de concentratie schadelijke ozon op leefniveau verhogen).

2.2 CO2 hergebruik via biochemische omzettingen

2.2.1 Kassenteelt

In de glastuinbouw wordt veel CO₂ gebruikt als voedingsstof voor gewassen. Deze CO₂ wordt door tuinders hoofdzakelijk verkregen via eigen stookinstallaties (WKK's). Er wordt echter ook CO₂ hergebruikt uit de industrie. Onder de naam OCAP (Organic Carbondioxide for Assimilation of Plants), wordt sinds 2005 CO₂ geleverd van de waterstofproductie aan glastuinbouw bedrijven in het Westland. Inmiddels levert OCAP ruim 400 kton CO₂ per jaar aan zo'n 580 glastuinbouwbedrijven (ca. 500 direct en ca. 80 via Eneco). Vanwege de vraag naar CO₂ en een stabielere levering wordt onlangs ook CO₂ betrokken van de bio-ethanol fabriek van Abengoa waardoor ook tuinders in de Zuidplaspolder en de B-driehoek aangesloten kunnen worden.

Er wordt een verdere uitbreiding van het project verwacht tot ongeveer 1 Mt CO₂ per jaar. Het Rotterdam Climate Initiative gaat uit van een maximale groei tot 1,5Mt. Het project, en uitbreiding daarvan kan voor de chemische industrie indirect interessant zijn als zowel afzetmarkt als ook bron van hoogwaardige CO₂ voor toepassing in eigen processen.

Dit is in principe geringe vorm van CO₂ opslag omdat slechts 5 tot 12% van de CO₂ wordt opgenomen door de gewassen en die uiteindelijk weer zullen afsterven en oxideren tot CO₂. Wel levert dit project geld op voor toekomstige CCS en CCU projecten.

2.2.2 Productie van biobrandstoffen en chemicaliën uit algen

In de natuur vindt biologische omzetting van CO₂ plaats in groene planten en algen via fotosynthese waarbij de zon als energiebron fungeert. Van dit principe wordt al tientallen jaren gebruik gemaakt bij de productie van Spirulina, Chlorella, Dunaliella en aanverwante producten voor de farmaceutische- en voedingssupplementen industrie. De productie vindt hoofdzakelijk plaats in open systemen als baden en bekkens in de VS en Azië. Ook in Nederland vindt er al enige tijd op kleinere schaal commerciële algenproductie plaats voor dergelijke niche producten.

Ondanks dat er meer 'biomassa' per vierkante meter geproduceerd kan worden dan via de traditionele landbouwroute, is het cultiveren en oogsten echter duurder en zijn de energiebehoeften hoger. Dit is voor de huidige niche producten geen probleem. De technieken zijn hierdoor echter nog niet geschikt voor commerciële productie van biomassa voor energievoorziening of chemicaliën in een bulkmarkt.

Aan de andere kant zijn de potenties groot. Met een stijgende behoefte aan energie, slinkende fossiele brandstof reserves en maatschappelijke knelpunten rond de huidige generatie biobrandstoffen (bedreiging wereldwijde voedselproductie) zal de vraag naar alternatieve brandstoffen blijven stijgen. Omdat micro-algen snel groeien en voor de helft bestaan uit olieachtige stoffen waaruit biodiesel kan worden gewonnen en voor de rest uit eiwitten die kunnen worden gebruikt als grondstoffen voor voedingsmiddelen, kan olie uit algen een belangrijk alternatief zijn. Inmiddels zijn er wereldwijd al ongeveer 200 pilot plants in werking of ontwikkeling

die uit algen biobrandstoffen maken. Ook Nederlandse multinationals investeren in dergelijke projecten.

Wat benodigde ruimte, grondstoffen, water en licht betreft zou Europa in theorie in de eigen brandstof behoefte voor transport kunnen gaan voorzien zonder de bijkomende knelpunten van de huidige biobrandstoffen. Iets realistischer is de inschatting van dat de markt voor biobrandstoffen uit algen in 2022 ca. 40% van de totale biobrandstoffen markt zal zijn (Greentech market research, 2009).

Momenteel heeft Europa met 5 Mt biodiesel per jaar (nog) de grootste biodiesel markt. De productiecapaciteit is echter 10 Mt. Indien deze capaciteit in 2030 ter beschikking staat voor het verwerken van alle vormen van biodiesel (ook uit algen), en deze capaciteit in 2030 volledig benut wordt (wat neerkomt op een verdubbeling van de huidige biodiesel productie), dan komt de prognose van 40% diesel uit algen neer een aandeel van 4 Mt. Nederland heeft een productiecapaciteit van 1300 kt aan biodiesel waarvan momenteel maar 30% wordt benut. Bij volle benutting van deze capaciteit in 2030 voor alle vormen van biodiesel, zal de hoeveelheid biodiesel uit algen voor Nederland 0,5 Mt zijn (ook weer uitgaande van de prognose dat 40% van de biodieselm Markt algen diesel is).

Dit kan alleen als de biodiesel uit algen kan concurreren met de huidige (bio-)diesel. De kostprijs van biodiesel uit algen is op dit moment nog een factor 2 tot 4 hoger dan andere (bio) diesels en brandstoffen. De huidige productiekosten van algen op commerciële schaal worden geschat (Wageningen UR, 2010) op ruim 4 euro per kg, met een vooralsnog theoretische mogelijkheid om met kostenreductie uit te komen rond 0,5 euro per kg. Een dergelijke kostprijs is nodig om interessant te kunnen zijn voor de productie van bio-brandstoffen.

Naast schaalvergroting, rendementverhoging en kostenreductie staat vast dat algenproductie voor biobrandstoffen alleen haalbaar is indien dit tevens hoogwaardigere bijproducten oplevert als:

- ▲ (essentiële) oliën, (poly onverzadigde) vetzuren, anti-oxidanten en kleurstoffen
- ▲ eiwitten, proteïnen, enzymen, suikers en zuurstof

Daarnaast kan stikstof en fosforhoudend afvalwater als voeding voor de algen worden ingezet op een manier waarbij het afvalwater gereinigd wordt (integratie algenteelt met afvalwaterzuivering).

Voor het commercieel produceren van bulkproducten als bio-olie en eiwitten en (bulk)chemicaliën uit algen is nog veel ontwikkeling nodig. Vanwege de grote potenties is er sinds 2007 een enorme groei aan onderzoeken gericht op het optimaliseren van het fotosyntheseproces in planten, algen en bacteriën t.b.v. de productie van biobrandstoffen. In Nederland werken bijvoorbeeld diverse universiteiten en bedrijven samen in het BiosolarCells project, gericht op de verbetering van het systeem waarmee planten, algen en sommige bacteriën de energie uit zonlicht vastleggen. In het Researchproject AlgaeParc, onderdeel van BiosolarCells, doen Wageningen Universiteit, onderzoekinstituut Wetsus en 18 bedrijven onderzoek naar mogelijkheden om micro-algen als energiebron te exploiteren. Er worden in Nederland ook proeven gedaan met het kweken van (macro) algen zoals zeewier in de zee. Sommige Macro-algen kunnen een goede bron zijn voor biogas productie.

Procesonderdelen

De productie van biobrandstoffen en chemicaliën uit micro-algen kan onderverdeeld worden in:

1. Algenteelt inclusief oogsten en ontwateren
2. Extractie van lipidedeel (triglycerides en vetzuren) uit algen
3. Verwerking van het lipide (olie) deel:
 - ⤴ via (chemische) transverestering of (biochemische) enzym conversie omzetten tot biodiesel (biodiesels zijn in principe methanolesters van de afzonderlijke vetzuren)
 - ⤴ via katalytisch kraken (Neste proces) omzetten tot diesel, kerosine, benzine, olefinen of aromaten (kraakproces gebruikt waterstof dat vanwege de productie daarvan de overall CO2 reductie negatief beïnvloedt, indien de productie van waterstof groen is, heeft deze categorie een goede potentie voor Nederland).
4. Verwerking van het biomassa restant:
 - ⤴ extractie van proteïnen uit de algenmassa t.b.v. voor de food- en feedindustrie
 - ⤴ direct katalytisch kraken of omzetten van de niet lipide delen (koolstofverbindingen die niet geschikt zijn voor omzetting tot brandstof) tot bijvoorbeeld syngas als grondstof voor chemische producten (bioplastics, detergenten, urethanen e.d.)
 - ⤴ via anaerobe vergisting de resterende biomassa omzetten tot waterstof of ethanol (brandstof) of specialty chemicals (o.a. butanol en organische zuren, grondstof voor chemische producten), ook de bij de omestering vrijkomende glycerol kan via vergisting worden verwerkt tot specialty chemicals
 - ⤴ gebruiken van eventuele overige restanten als meststoffen.

Er zijn nog tal van andere processen waarbij allerlei vormen van biomassa worden vergist, vergast, gefermenteerd of gepyroliseerd tot hoofdzakelijk biobrandstoffen. Via dergelijke processen kunnen ook algen verwerkt worden, vaak ook zonder voorafgaande extractie of zelfs ontwatering. Deze methoden geven echter onvoldoende flexibiliteit om afhankelijk van de markt te kiezen welke producten het beste uit de algen geëxtraheerd en geraffineerd kunnen worden. De flexibele raffinage van algen wordt cruciaal geacht voor de commerciële inzetbaarheid. Wat wel een goede kans maakt is de fermentatie van algen met suikers zonder licht in bestaande fermentatie apparatuur tot biobrandstoffen (hiervoor is onlangs een pilot plant in Duitsland gebouwd), dit proces verbruikt echter geen CO2.

2.2.3 Hergebruik potenties Nederland

De potentie voor kassenteelt is reeds in paragraaf 2.2.1. beschreven. Hieronder wordt ingegaan op het potentieel voor algenteelt.

Omdat CO2 een goed voedingsmiddel is voor algen, kan hergebruik van CO2 voor een deel van de benodigde kostenreductie van deze algenroute zorgen. Per ton droge biomassa wordt ca. 1,8 ton CO2 gebruikt. Deze biomassa bestaat voor ongeveer de helft uit olie. Voor de productie van een ton olie is daarmee 3,6 ton CO2 nodig.

Met een aandeel in 2030 van 0,5 Mt biodiesel uit algen kan Nederland daarmee 1,8 Mt CO2 per jaar opnemen. In principe zijn hiervoor geen geconcentreerde CO2 bronnen nodig. De emissies van met name gasgestookte elektriciteitscentrales zullen interessant zijn omdat die weinig aan zuivering (zware metalen en SOx) behoeven. Voornoemde 1,8Mt CO2 per jaar komt overeen met de emissie van 1 tot 2 elektriciteitscentrales.

Met de huidige algenteelt technieken is echter het oppervlak van een aanzienlijke stad nodig om deze hoeveelheid CO₂ te kunnen verwerken. Dit oppervlak probleem kan in de toekomst mogelijk worden opgelost met verticale buisreactoren die momenteel worden getest.

Naast CO₂ hebben algen voornamelijk veel stikstof en fosfor nodig als voeding. Er wordt onder andere via Wageningen universiteit onderzoek gedaan naar algen die op alleen CO₂ kunnen groeien omdat uiteindelijk alleen het koolstofdeel relevant is voor brandstoffen. In principe zou dan zeewater of pekel water en een CO₂ bron voldoende zijn. Of dit ooit mogelijk wordt is nog erg onzeker. Ook voor 2030 zal de noodzakelijke kostenbesparing daarom moeten komen van het inzetten van stikstof- en fosforrijk afvalwater. Deze afvalwaterstromen komen hoofdzakelijk vrij bij:

- ▲ rioolwaterzuiveringen (Rwzi)
- ▲ chemische industrie met name ammoniak- en kunstmestproductie (Agro), anorganische basischemie
- ▲ voor wat betreft stikstof kunnen sommige voedingsmiddelenbedrijven nog een relevante lozing hebben (aardappelverwerking, zetmeelindustrie e.d.).

Locaties:

Voor de noodzakelijke grootschalige productie is een locatie nabij een CO₂ bron als een gasgestookte elektriciteitscentrale nodig. Verder zijn grote hoeveelheden water nodig. Voor 2030 zal alleen zeewater nog niet mogelijk zijn en moet rekening gehouden worden met het inzetten van afvalwater rijk aan stikstof (N) en fosfor (P) vanuit met name de chemische industrieën Awzi's of Rwzi's. Verder is voornamelijk veel ruimte nodig.

De meest logische locaties zijn dan:

Locatie	CO ₂ bron	N&P bron*	Opmerking
Vlissingen	Sloecentrale	Hoechst	ruimtegebrek
Rotterdam Botlek	MaasStroom centrale	Cerexagri	ruimtegebrek, echter wel optie voor brein water van Huntsman)
Rotterdam Maasvlakte	MPP3 (kolen)	--	ruimtegebrek, geen grote N&P bron, wel CCS optie bij centrale
Geleen (Chemelot site)	Swentibolt centrale	OCI Nitrogen	ruimtegebrek, niet nabij kust
Amsterdam (Westhaven)	Hemwegcentrale	Rwzi Amsterdam west	ruimtegebrek
Eemshaven	diverse e-centrales	--	onvoldoende N&P bronnen

*Er is uitgegaan van behandelde afvalwaterstromen met nog significante hoeveelheden stikstof en/ of fosfor (volgens Emissieregistratie 2009). Onbehandelde afvalwaterstromen zijn uiteindelijk nodig om voldoende betaalbare voedingsstoffen te krijgen. Het algenteeltproces wordt dan een reinigungsstap in de afvalwaterzuivering. In geval van revisies van bestaande (bedrijfs)waterzuiveringen zullen er waarschijnlijk meer potentiële bronnen zijn. Het is echter nog onvoldoende bekend wat de verschillende soorten verontreinigingen, zoals sporen bestrijdingsmiddelen en desinfectiemiddelen (rioolwaterzuiveringen) of chloorhoudende verbindingen voor een risico voor de algengroei.

Wat het eveneens benodigde zonlicht (zonnestraling) betreft hebben Zeeland en de overige westelijke kuststreken jaarlijks de meeste zonnestraling van Nederland (3 tot 5% boven het landelijk gemiddelde). Zuid-Europese landen hebben echter een jaargemiddelde tot ca. 1,5 maal dat van Nederland. Ook om deze reden zal Nederland minder interessant zijn voor het produceren van algen op grote schaal. De potentie voor algenteelt in Nederland zal daarmee beperkt blijven totdat er algen en technieken zijn die met minder ruimte en licht (of led-licht) op grote schaal olie kunnen produceren.

Vanwege de vele algensoorten en de nog grotere hoeveelheid aan stoffen die daaruit gewonnen kunnen (en moeten) worden zou voor de Nederlandse chemische industrie in 2030 het verwerken (raffineren) van biomassa mogelijk een interessantere specialistische markt kunnen zijn.

Rewards:

- ⤴ potentie om grote hoeveelheden (ongeconcentreerde) CO₂ afgassen en afvalwater her te gebruiken
- ⤴ de mogelijkheid de ontstane algenolie en andere producten te verwerken in huidige raffinaderijen en de biodiesel bij te mengen bij huidige diesels
- ⤴ vervangen van fossiele brandstoffen door biobrandstoffen die geen landbouwgrond of grote hoeveelheden drinkwater nodig hebben (en dus niet concurreren met voedsel- en watervoorziening).

Risks:

- ⤴ de benodigde fotosynthetische efficiëntie van 5% of meer (het deel van de lichtenergie die omgezet wordt in chemische energie in de olie)
- ⤴ de noodzakelijke kostenbesparing (ook t.a.v. grondstoffen en energie) bij onder andere:
 - ⤴ het cultiveren (toedienen van voedingsstoffen en mengen van algenmassa)
 - ⤴ het 'oogsten' van biomassa (afpompen van water en ontwateren van algen)
 - ⤴ de extractie van olie en eiwitten uit algen
- ⤴ de mogelijke benodigde aanpassing van katalysatoren voor de verwerking van olie en bijproducten
- ⤴ het effect van schommelingen in verontreinigingen in CO₂ en afvalwater op de algengroei
- ⤴ de ruimteafhankelijkheid nabij geschikte CO₂- en nutriënten bronnen en de lichtafhankelijkheid waardoor Nederland voor bulkproductie minder gunstig is.

Recourses:

- ⤴ grote investeringen in onderzoek voor het opschalen van techniek voor commerciële toepassing in Nederland, kennis is nog maar op beperkte schaal aanwezig
- ⤴ investering nodig voor bouw van algenproductie faciliteit, er zijn geen bestaande faciliteiten die aangepast kunnen worden; raffinage van olie en bijproducten kan wel in bestaande systemen
- ⤴ ongeconcentreerde CO₂ afgassen zijn voldoende aanwezig, benodigde ruimte is erg kostbaar.

Duurzaamheid:

- ⤴ zodra algenteelt wordt ingezet voor het maken van bio-brandstoffen zoals biodiesel wordt de hergebruikte CO₂ niet permanent opgeslagen.
- ⤴ bij de productie van chemicaliën is dit afhankelijk van het uiteindelijke product dat hiervan gemaakt wordt. Wat deze producten betreft zal er, evenals bij de bijproducten uit de bio-brandstof productie, meestal sprake zijn van tijdelijke CO₂ opslag.
- ⤴ deze vorm van hergebruik heeft uiteindelijk minder extra energie nodig dan andere hergebruik vormen.

2.3 CO₂ als grondstof voor chemische producten

2.3.1 Inleiding

Er zijn verschillende chemische routes om CO₂ in te zetten als grondstof voor de chemische industrie.

Ook zijn er verschillende manieren om deze gebruiken in te delen. Een daarvan is toepassing in de organische chemie, respectievelijk anorganische chemie. Ook een indeling naar type eindproduct is mogelijk zoals syngas en brandstoffen, intermediates, en specialty chemicals en anorganische carbonaten.

Omdat CO₂ inert en niet reactief is zal bij veel reacties waarbij CO₂ als grondstof wordt gebruikt in een chemisch proces, energie en katalysatoren nodig zijn. De hoeveelheid benodigde energie verschilt zodanig dat dit voor de levensvatbaarheid, zeker op de korte tot middellange termijn, van belang is. Voor wat betreft de hergebruik potenties is een indeling in de volgende type processen te maken:

- ⤴ processen gebaseerd op reductieve reacties naar syngas en vervolgens methanol en verder biodiesel of vanuit syngas (via het Fischer- Tropsch proces) naar brandstoffen; in deze processen kan de methanol synthese zowel de opstap zijn naar brandstoffen als naar chemische volgproducten.
- ⤴ processen gebaseerd op de koppeling van CO₂ aan zogenaamde nucleofielen (reactieve deeltjes) in substraten

De eerste groep is gebaseerd op reductie (afbraak) van het stabiele en inerte CO₂ waarvoor veel energie (fotochemisch, elektrochemisch, elektrisch, warmte, druk) nodig is. Verder zijn betere katalysatoren nodig dan tot nu toe beschikbaar om de omzetting te verbeteren (meer opbrengst, minder energie). Daarnaast is het hergebruik van CO₂ bij dergelijke processen alleen zinvol als hernieuwbare energie en/of groene waterstof wordt ingezet, anders zal er geen netto CO₂ winst zijn. De productie van brandstoffen en syngas valt onder deze categorie.

De tweede groep processen zijn gebaseerd op de additie van CO₂ aan reactieve stikstofdeeltjes (N-nucleofielen in ammoniak of amines) of reactieve zuurstofdeeltjes (O-nucleofielen in epoxiden, alcoholen of fenolen) substraten. Voorbeelden van deze processen zijn:

- ⤴ ureum, uit CO₂ en ammoniak, een grootschalige bestaande toepassing;
- ⤴ mierzuur, op basis van CO₂, azijnzuur op basis van CO/methanol, oxaalzuur op basis van formiaat;
- ⤴ salicylzuur (4-hydroxybenzoëzuur) en carboxyl zuren (gebruikt als vervanging van de andere sulfonzuur detergenten);
- ⤴ carbamaten en vervolproducten zoals pesticiden en isocyanaten;
- ⤴ carboxylaten (lineaire en cyclische) met als vervolproducten esters, polyolen en polycarboxylaten.

Met name deze laatste is interessant.

Op een aantal van deze processen/ routes wordt hierna nader ingegaan:

- ⤴ de productie van brandstoffen in paragraaf 2.3.1
- ⤴ de productie van chemische stoffen in paragraaf 2.3.2

△ de carboxylaat route in paragraaf 2.3.4.

De anorganisch chemische toepassingen worden uitgewerkt in hoofdstuk 2.4.

De ontwikkeling van CO₂ chemie zal elementen hebben die vergelijkbaar zijn met de vroegere vervanging van de acetyleen/koolteer chemie door de naphtakraker chemie en de huidige in gang zijnde vervanging van petrochemie gebaseerde producten door "biobased" producten. Het zal moeilijk zijn aan te geven welke richting en samenhang de transformatie zal hebben, zeker is dat hij zal plaatsvinden.

In de ontwikkeling van deze "nieuwe chemie" is de ontwikkeling van geavanceerde katalysator systemen cruciaal. Nederland heeft op dat punt een gunstige positie met het Nederlands Instituut voor Onderzoek in de Katalyse. In de reductieve processen is verder de beschikbaarheid van "groene" waterstof essentieel voor een positief CCU resultaat. Ook in het verdere proces energiegebruik(warmte=stoom en kracht=elektra) moet een positieve balans zitten tussen chemisch CO₂ gebruik en CO₂ emissie ten gevolge van de energievoorziening.

Voor alle chemische toepassingen geldt dat CO₂ in geconcentreerde en zuivere vorm beschikbaar moet zijn.

Het ligt niet voor de hand om alle toepassingsmogelijkheden in de onmiddellijke nabijheid van de huidige geconcentreerde bronnen te lokaliseren. De ontwikkeling van CO₂ afvang/ isolatie technologie (membraantechnologie en absorptie/ desorptie media) en van een logistiek systeem (pijpleidingen) zijn daarom mede van groot belang.

2.3.2 Productie van brandstoffen

De route moet gezien worden als een mogelijkheid om hernieuwbare energie (zoals zonnenergie) te gebruiken om CO₂ om te zetten naar brandstoffen (energieopslagvorm) of naar synthegas als startpunt van de productie van chemicaliën.

De weg terug vanaf CO₂ is een sterk endotherm proces en zal veel energie vragen of via katalyse mogelijk moeten worden gemaakt (via defotosynthese bij kamertemperatuur). Processen waarbij waterstof wordt ingezet zijn alleen zinvol als deze niet afkomstig is uit aardgas (CO₂ is daarbij immers het fatale bijproduct).

Ondanks optimistische publicaties hieromtrent, is er onvoldoende groene waterstof beschikbaar voor grootschalige conversie van CO₂ met waterstof naar methanol. Verder is de ontwikkeling van katalysatorsystemen voor de CO₂ conversie een belangrijk element in de totstandkoming van CO₂ gebaseerde chemie.

De volgende mogelijkheden zijn er in het gebruik van CO₂ voor brandstofproductie:

- △ Directe omzetting naar methanol met (groene) waterstof: $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
De verkregen methanol dient enerzijds voor de bereiding van biodiesel is anderzijds basis voor C1/ methanol chemie (o.a. azijnzuur en formaldehyde)
- △ CO / Synthese gas vorming: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
Met additonele waterstof kan syngas worden bereid van waaruit methanol kan worden gemaakt of met Fischer Tropsch hogere koolwaterstoffen kunnen worden bereid. CO kan ook de basis

zijn voor de azijnzuur productie (Monsanto proces).

Momenteel wordt onderzocht hoe ook met laagwaardige koolstofverbindingen CO₂ gereduceerd kan worden tot koolmonoxide . ($C + CO_2 \rightarrow 2 CO$)

- ▲ Omzetting van methaan met CO₂: $CH_4 + CO_2 \rightarrow (C_5 - 10)$ koolwaterstoffen + H₂O
Als methaan kan aardgas dienen dat momenteel wereldwijd nog op grote schaal wordt afgefakkeld.
CO₂ verbruik ca 0,3 t/t benzine mogelijk, proces nog in ontwikkeling maar heeft een grote CCU potentie

De CCU potentie van de eerste twee routes hangt zoals gezegd sterk af van de beschikbaarheid van "groene" H₂. De CO₂ route naar methanol moet verder concurreren met de "biomethanol" route op basis van synthese gas uit biomaterialen

2.3.3 Productie van chemische stoffen

CO₂ / H₂ omzetting: Mierezuur:

Katalytisch kan CO₂ ook met H₂ worden omgezet naar mierezuur: HCOOH. De nu gebruikelijke route gaat uit van methanol en CO. De wereldmarkt is maar circa 400 Kton, dit is ook om en nabij de CCU potentie.

Van formiaat (Natrium zout van mierezuur) kan oxaalzuur bereid worden (wereldproductie 140 kton)

Voor beide producten is er in Nederland echter geen productiecapaciteit.

Methanol vervolgproducten :

Methanol speelt behalve in de "brandstof chemie" ook een rol in de chemische synthese:

- ▲ Azijnzuur (Monsanto proces: methanol + CO) een proces geheel gebaseerd op CO₂ CCU is denkbaar. De wereldmarkt voor azijnzuur (geen productie in Nederland) is circa 12 Mton/j
- ▲ Formaldehyde o.a voor de synthese van formaldehyde harsen (wereldproductie 5-10 Mt/j)

De carbamaat route:

CO₂ kan reageren met reactieve stikstofdeeltjes, zogenaamde N-nucleofielen in ammoniak of amines tot N-carbonylverbindingen (carbamaaten). Carbamaaten bevatten de functionele groep: R - NR-(CO)-O - R en kunnen de basis zijn voor tal van intermediaren en specialty chemicals. Voor een deel is dit bestaande chemie zoals bij de Ureum productie. Voor een deel is dit echter nieuwe chemie die leidt tot bestaande producten:

- ▲ Ureum wordt gemaakt uit ammoniak en CO₂. Dit is een bestaand proces dat op zeer grote schaal wordt toegepast (DSM/ Stamicarbon proces). Het ammoniak wordt gevormd uit stikstof en waterstof (Haber-Bosch proces), de CO₂ die bij de waterstofproductie uit aardgas (steam reforming) vrijkomt wordt gebruikt voor de ureum productie. Zonder de waterstofproductie kan het ammoniak en daarmee ureum niet gemaakt worden. Het ureumproces is daarmee geen netto CO₂ gebruiker. Sinds 1990 zijn er technieken die met extra CO₂, restanten ammoniak kunnen omzetten tot ureum (Urea yield boosting). Aangezien de ammoniak die niet wordt omgezet, gebruikt wordt voor het maken van andere producten (zoals ammoniumnitraten) en de huidige markt voor ureum verzadigd is, zal deze techniek voornamelijk niet interessant zijn. Echter bij verschuiving van de markt van nitraten naar Ureum meststoffen, wordt dit interessant.
- ▲ Carbamaat pesticides (o.a. aldicarb, carbofuran, carbaryl, ethienocarb, en fenobucarb).
Op basis van de CO₂/ carbamaat chemie kunnen alternatieve routes naar carbamaat pesticiden

worden ontwikkeld. De vraag is echter of dit gezien de marktomvang en de product vervangingsproblematiek veel R&D aandacht zal krijgen. De CCU mogelijkheden in de conversie naar carbamaat pesticiden zijn bovendien beperkt, het wereldverbruik ligt in de grootte orde van 50-100 kton. Het CO₂ aandeel daarin als grondstof zal op 10 – 20 kton/j liggen.

- △ Isocyanaten, de route is dan een alternatief voor de huidige fosgeen route. De CCU potentie van deze route is groot. De wereldwijde capaciteit voor MDI en TDI (nu fosgeen routes) is respectievelijk ruim 4 en ruim 2 Mt. Nederland produceert 0,4 Mt (Huntsman).

2.3.4 Carboxylaat route/ productie van organische carbonaten, polyolen en carboxylaat-polymeren

Nieuwe katalysator systemen maken de additie van CO₂ aan organische substraten mogelijk in concurrerende processen naar bestaande en of nieuwe producten. Mogelijke substraten zijn alcoholen, fenolen en epoxiden. Deze nieuwe chemie kan leiden tot een scala aan nieuwe producten of nieuwe procesroutes (vervanging van meer milieubelastende producten en/of routes).

Novomer (met participatie van DSM) is een voorbeeld van een consortium dat de katalysator systemen en ook de processen naar interessante derivaten ontwikkeld. Novomer werkt ook aan de vergelijkbare additie van CO aan substraten. Met CO verkregen uit CO₂ (zie paragraaf over Productie van Brandstoffen) levert dit ook een CCU potentie op. Interessante vervolgprouden zijn: acrylzuur en acrylaten, butaandiol en THF

Additie van CO₂ aan alcoholen/ productie van oplosmiddelen

Een voorbeeld is de ontwikkeling van AkzoNobel van DMC (dimethylcarbonaat) uit methanol en CO₂ in een nieuw katalytisch proces. DMC vindt toepassing als oplosmiddel en kan andere (toxische of mileubelastende) producten vervangen. DMC kan ook toepassing vinden in de bereiding van andere organische carbonaten (zie DPC hieronder). De CCU potentie is groot, de kans dat dit leidt tot DMC productie en CO₂ verbruik in Nederland zal beperkt zijn.

Additie van CO₂ aan glycerol

De directe omzetting van glycerol met CO₂ naar glycerolcarbonaat is een van de mogelijkheden om de fatale glycerol bijproductie van biodiesel op te werken. Glycerol vindt toepassing als oplosmiddel of chemical intermediate. Naast deze route is ook de conversie met ureum mogelijk (nadeel NH₃ als bijproduct).

Deze vorm van glycol conversie zal dan moeten concurreren met de omzetting (via syngas) naar methanol en de omzetting naar bv propaandiol of epichloorhydrine. De beschikbaarheid van glycerol is gerelateerd aan de biodiesel (omestering) productie, de CCU potentie wordt ingeschat op circa 20 % van de glycerolconversie

Diphenylcarbonaat (DPC)

Diphenylcarbonaat is een van de grondstoffen voor de fosgeenvrije route naar polycarbonaat. Dit smelt- proces wordt reeds commercieel toegepast (alle nieuw gebouwde productieplants gebruiken dit proces)

DPC kan worden gesynthetiseerd direct uit fenol + CO₂ of via de omzetting van DMC met fenol. Shell heeft in Singapore een pilotplant gebouwd voor het DPC proces. De wereld productie van Polycarbonaat (PC) is circa 4 Mton per jaar, de productie in Nederland is 400 kton. Deze route heeft wereldwijd een hoge potentie voor CCU, Nederland heeft echter geen fenolproductie en dus zal de CCU potentie van deze route voor Nederland nihil zijn.

Salicylzuur

Een bestaand proces, de Kolbe-Schmidt synthese van salicylzuur uit fenol is een voorbeeld van de additie van CO₂ aan gesubstitueerde fenolen. Ook andere fenolen kunnen zo worden gecarboxyleerd. De CCU potentie zal niet groot zijn. Aspirine, het belangrijkste product uit salicylzuur, wordt op een 40 tot 50 kton schaal geproduceerd.

Additie aan epoxiden/ synthese van polyolen

De additie van CO₂ aan epoxiden in combinatie met ketenvorming met diolen resulteert in polyolen met een vergelijkbaar toepassingsgebied als de huidige petrochemie gebaseerde polyolen

Actief op dit terrein is Novomer. In samenwerking met DSM wordt o.a. een product voor coating toepassingen ontwikkeld. De CCU potentie van deze polyolen is hoog. De wereld productie van polyether/ polyolen voor de Polyurethaan (PU) productie is circa 7 Mt/j, een volledige overgang op CCU geeft een potentie van 1 tot 1,4 Mt/j.

Ook in Duitsland wordt een proces ontwikkeld, hier voor de productie van Polyeter polycarbonaat polyolen (PPP), met CO₂ van een energiecentrale. Deze PPPs worden gebruikt voor de productie van polyurethanen. Dit is de voorlopige uitkomst van het Dream Reaction onderzoek door onder andere Bayer.

Additie aan epoxiden/ polymeer synthese

Additie van CO₂ aan epoxide geeft de vorming van van polyetheencarbonaten (PEC) of polypropeencarbonaten (PPC). Deze polymeren zijn o.a. toepasbaar voor hoogwaardige (bijvoorbeeld lage gasdoorlatendheid) verpakkingsfolies, veelal in combinatie met (of ter vervanging van) folie op basis van PE, PP of PLA/PHA (bioplastics).

De CCU potentie van deze toepassing is hoog. De totale productie van PE/ PP kunststoffen is circa 140 Mton/j, een deel daarvan zal op basis van eigenschappen door PEC of PPC vervangen kunnen worden.

De uiteindelijke vervanging zal minder door de CO₂ beschikbaarheid als wel door de Ethyleenoxide (EO) en Propyleenoxide (PO) beschikbaarheid worden bepaald. Nederland is door de aanwezigheid van (grootschalige) PE en PO productie goed geplaatst om in de ontwikkeling een rol te spelen. Ook de kunststofverwerkende industrie in Nederland is én goed ontwikkeld én innovatief.

Novomer heeft ook katalytische technieken ontwikkeld om CO en ethyleenoxide om te zetten in Propiolactone en dit weer om te zetten in chemische tussenproducten zoals acryl zuren, acrylaat esters, barnsteen anhydride, barnsteen zuur en butaandiol. De omzetting vindt plaats bij lage temperatuur en druk en combineert nieuwe en oude productietechnieken.

2.3.5 Hergebruik potenties Nederland

Door VCI en DECHEMA wordt ingeschat dat de chemische industrie wereldwijd maximaal 1% van alle CO₂ emissies kan omzetten in fijn- en bulkchemicaliën en tot 10% in brandstoffen. Aresta (2010) schat het hergebruik in de chemische industrie op 7%.

Wat de potenties voor hergebruik betreft zijn de brandstoffen uit de reductieve processen dus het meest interessant. Vanwege de vooralsnog slechte energiebalans is nog veel onderzoek nodig naar onder andere betere katalysatoren om tot commerciële schaal te kunnen groeien.

Als Nederland 5 (in plaats van 10)% van haar CO₂ emissie in 2030 kan benutten voor het maken van brandstoffen zou dat 10 Mt CO₂ opname kunnen betekenen. Hiermee kan 7 tot 8 Mton methanol worden geproduceerd voor toepassing in biodiesel. Een Fischer-Tropsch synthese op basis van syngas uit CO₂ levert circa 25-30 % aan koolwaterstoffen ten opzichte van de ingezette CO₂.

Gezien de schaal waarop deze processen zullen moeten worden gerealiseerd (uiteindelijk 0,5 – 1 Mton/unit) zal de realisatie (nog afgezien van de komst van CO₂ vrije waterstof productie) van deze proces routes een zeer lange termijn proces zijn en zeer hoge investeringen vragen. Uiteindelijk zal er in Nederland zeker plaats zijn voor dergelijke CO₂ conversie megaplants.

De productie van chemicaliën, polyolen en polymeren uit niet reductieve processen is wat dat betreft interessanter omdat deze op kortere termijn levensvatbaar worden geacht.

Rewards:

- ⤴ een sterke innovatie richting duurzame chemie
- ⤴ technologische voorsprong, de ontwikkeling van chemie gebaseerd op CO₂ zal een vergelijkbare impact hebben als destijds de transitie van acetyleen naar nafta
- ⤴ grote, langere termijn CCU potenties in met name de chemische omzetting van CO₂ tot brandstoffen
- ⤴ op kortere termijn CCU potenties in CO₂ gebruik in de productie van polyolen en polymeren.

Risks:

- ⤴ de beschikbaarheid van groene energie, groene waterstof
- ⤴ de ontwikkeling van de juiste katalysatoren
- ⤴ concurrentie met bestaande brandstoffen en chemicaliën
- ⤴ patenten die eventueel gekocht moeten worden
- ⤴ zeer hoge investeringen voor CO₂ brandstof plants

Recources

- ⤴ er is nog veel kostbaar onderzoek nodig, internationale samenwerkingen zijn noodzakelijk om tot doorbraken te komen t.a.v. katalysatorsystemen en de juiste tussenstoffen (binnen Nederland werken universiteiten en bedrijfsleven samen in het Nederlands Instituut voor Onderzoek in de Katalyse)
- ⤴ technieken kunnen deels worden ingezet in bestaande productiefacaliteiten wat investeringen kan beperken, dit hangt echter af van het proces

Duurzaamheid:

- ⤴ wat de productie van brandstoffen betreft is geen sprake van vastleggen van CO₂, wel van het verminderen van het gebruik van fossiele grondstoffen voor chemicaliën
- ⤴ voor hoogwaardige kunststoffen (niet voor verpakking of bio-logisch afbreekbare varianten) kan sprake zijn van een langdurige opslag
- ⤴ vooralsnog zal alleen bij inzet van groene energie en groen verkregen grondstoffen sprake zijn van een overall CO₂ reductie
- ⤴ in productieprocessen kunnen giftige en brandgevaarlijke stoffen op grote schaal worden voorkomen

2.4 CO₂ als grondstof voor anorganische producten

2.4.1 Productie van anorganische stoffen

In de anorganische chemie wordt in sommige processen ook gebruik gemaakt van CO₂. In de meeste processen zoals bijvoorbeeld het Soda (natriumcarbonaat) productieproces van Solvay, wordt de benodigde CO₂ zelf geproduceerd. Dergelijke processen hergebruiken dus alleen eigen CO₂ en zijn daarmee geen netto CO₂ gebruikers.

Een door AkzoNobel ontwikkeld proces tot vorming van vinylchloride heeft wel een CO₂ hergebruik potentie.

Versimpeld is het een reactie tussen keukenzout, etheen en CO₂ tot vinylchloride en soda (natriumcarbonaat). Dit proces is voorsnog echter niet levensvatbaar gebleken. In de verduurzaming van kunststoffen kan het echter een interessante optie zijn om verder te onderzoeken.

2.4.2 Carboniseren van mineralen, de productie van anorganische bouwmaterialen

Minerale carbonatatie is het vastleggen van CO₂ als stabiele carbonaat mineralen zoals Dolomiet en Calciet.

De vorming van carbonaat mineralen uit CO₂ is een belangrijk proces in de koolstofkringloop in de natuur.

Een van de verweringsprocessen van gesteenten is carbonatatie waarbij CO₂ uit de lucht wordt opgenomen in (regen) water en het gevormde zuur een reactie aangaat met o.a. metaaloxiden in het gesteente en carbonaten daarmee vormt. De carbonaten (de aan metaaloxiden gebonden CO₂) spoelen weg waardoor het gesteente afslijt/ verweerd.

Met name Magnesium- en Calciumoxiden die voorkomen in silicaathoude mineralen als Olivine, Serpentine en Basalt zijn goede CO₂ binders. Deze komen zoveel in de natuur voor dat in theorie alle CO₂ die vrijkomt kan worden vastgelegd in carbonaten. Omdat de gevormde carbonaten stabiel zijn blijft de CO₂ permanent opgeslagen.

De gevormde carbonaten en andere bijproducten kunnen ingezet worden als o.a. bouw- en toeslagmaterialen. Vanwege de stijgende vraag naar (goedkope) bouw- en toeslagmaterialen heeft deze vorm van CO₂ hergebruik grote potenties, vooral voor landen die CO₂ niet kunnen opslaan of op grote schaal kunnen gebruiken in de aardolie- en aardgaswinning. Afhankelijk van de mineralen of ertsen die gebruikt worden kan als bijproduct silica of ijzeroxide interessant zijn.

Ondanks de grote potentie is het toepassen van de techniek op commerciële schaal nog niet mogelijk.

Omdat voor het vastleggen van 1 ton CO₂, 1,6 tot 3,7 ton aan gesteente/ mineralen nodig is, zijn de kosten voor winning en transport hoog. Verder is het een langzaam proces en is er energie nodig in het geschikt maken van materialen voor de reactie en om het proces te versnellen.

Processen

Ondanks dat voor de carbonatatie geen geconcentreerde of gezuiverde CO₂ afgassen nodig zijn en de reacties van CO₂ in tegenstelling tot de meeste andere, exotherm verloopt (energie oplevert in plaats van gebruikt), kost het hele proces nog te veel energie en zijn de proceskosten nog te hoog om op commerciële schaal ingezet te kunnen worden:

- ⤴ de noodzakelijke versnelling van het zeer langzaam verlopend natuurlijke proces (waarvoor warmte en druk nodig is)
- ⤴ het ontginnen, transporteren en voorbereiden van grote hoeveelheden gesteenten/ mineralen.

Veel van de processen die de laatste jaren zijn ontwikkeld zijn erg complex, maar er zijn in principe 2 carbonatatie methoden:

- ⤴ directe methoden waarbij mineralen in één stap worden gecarbonateerd
- ⤴ indirecte methoden waarbij eerst de reactieve bestanddelen uit de mineralen worden gehaald en vervolgens carbonatatie plaatsvindt.

In beide gevallen is voorbehandeling van gewonnen mineralen nodig om het proces te versnellen. Omdat het beschikbare oppervlak snelheidsbepalend is. Verder moet ijzer via bijvoorbeeld magnetisme worden verwijderd omdat dit metaal de carbonatatie vertraagd. Daarnaast zorgt verwarming van de mineralen voor het verwijderen van water waardoor er meer oppervlak beschikbaar is voor de gewenste carbonatatie reactie.

De directe methode kan droog plaatsvinden (gas – vaste stof) of nat. Op dit moment lijken de directe natte processen het meest veelbelovend, of de indirecte processen waarbij de extractie is gebaseerd op andere zuren dan zoutzuur.

Een andere veelbelovende methode is het gebruiken van magnesium en calcium houdende vliegassen en slakken in combinatie met afvalwater en brein (of ander zoutwater als zeewater) worden ingezet. Dit bespaart veel werk en energie vergeleken met het winnen, transporteren en verwerken van minerale gesteenten. Hiermee zijn op kleinere schaal al goede resultaten geboekt. Het CO₂ opname potentieel is via deze weg beperkt tot de beschikbaarheid van de vliegassen, slakken en afvalwaterstromen.

2.4.3 Hergebruik potenties Nederland

De mogelijkheden tot hergebruik van CO₂, bij commerciële inzetbaarheid van een carbonatietechniek zullen beperkt zijn tot:

- ⤴ in het gunstigste geval alleen de maximale afzetmarkt aan relevante bouwmaterialen
- ⤴ de mogelijkheid om in Nederland kosteneffectief aan minerale gesteenten te komen
- ⤴ de mogelijkheid om als alternatief aan vlieggas, slakken en afvalwaterstromen te komen.

De carbonaten kunnen gebruikt worden in cement en toeslagmaterialen in o.a. de betonindustrie. Een ton carbonaten-cement kan ca. een halve ton CO₂ opnemen. Het product zal met name moeten concurreren met huidige Portlandcement. De huidige Nederlandse markt voor cement is ca.

5 Mt, welke vrijwel helemaal verbruikt wordt in de betonindustrie. In theorie zou bij vervanging van alle cement dus 2,5Mt CO₂ opgevangen kunnen worden.

Het reguliere Portlandcement heeft echter maar een marktaandeel van 40%. Uit oogpunt van milieu- en kostenbesparing wordt in Nederland al veel gebruik gemaakt van hoogovenslakken en vliegias in de cementindustrie. Circa 50% van het Nederlandse cement is zogenaamd Hoogovencement dat voor 35 tot 80% kan bestaan uit hoogovenslakken. Portlandvliegiascement heeft een marktaandeel van ca. 10% en bevat tussen de 6 en 35% vliegias [cijfers via: vobn.nl en cementenbeton.nl]. Deze cementsoorten zijn goedkoper dan Portlandcement vanwege o.a. de lagere energiebehoeften en inzet van afvalstromen.

Als het carbonaten-cement alleen kan concurreren met Portlandcement is het CO₂ opname potentieel 1 Mt.

Naast in cement kunnen de carbonaten ook gebruik worden als toeslagmateriaal in de beton en weg- en waterbouw. Jaarlijks wordt ca. 15 miljoen m³ beton geproduceerd. Met een soortelijk gewicht van ca. 2200 kg/m³ is dit 33 Mt. Beton bestaat voor ca. 75% uit toeslagmaterialen zoals zand, grind, betongranulaat en inerte mineralen. Deze toeslagmaterialen mogen wettelijk voor maximaal 20% uit secundaire (hergebruikte) materialen bestaan. Als toeslagmateriaal worden momenteel al veel slakken, vliegiasen en andere gerecyclede bouwmaterialen gebruikt. Het is daarom niet realistisch te veronderstellen dat de carbonaten kunnen concurreren met alle primaire of zelfs secundaire toeslagmaterialen. Bij een vervanging van 1% van de toeslagmaterialen zou echter al een CO₂ opslagpotentieel worden bereikt van ruim 0,1 Mt.

Verwacht wordt dat de bouwproductenmarkt jaarlijks gemiddeld 1% zal groeien waardoor het potentieel voor 2030 op 1,5 Mt CO₂ opname uitkomt. Dit potentieel is alleen haalbaar als de productie gebaseerd is op minerale gesteenten. Aangezien Nederland dergelijke gesteenten niet zelf heeft (voor winning) zal ofwel materiaal uit andere delen van de wereld gebruikt moeten worden (met een overslaghaven als Rotterdam niet ondenkbeeldig), ofwel gebruik gemaakt moeten worden van het alternatieve proces gebaseerd op hoogovenslakken en vliegias. Gezien het enorme hergebruik van slakken op dit moment in dezelfde bouwmaterialen markt zal er onvoldoende afval zijn om in te zetten, en zal het lastig zijn te concurreren.

Alternatieven

Een andere optie is een in Amerika ontwikkelde techniek waarmee eveneens met CO₂ carbonaten gevormd kunnen worden, maar die niet uitgaat van mineralen of slakken als basismateriaal. SkyMine claimt een techniek ontwikkeld te hebben waarmee met met zout, water uit afgassen en elektriciteit natriumhydroxide (NaOH) gemaakt kan worden waarmee afgassen van bijvoorbeeld energiecentrales in een scrubber ontdaan kunnen worden van SO₂, NO₂, zware metalen en CO₂. Deze stoffen kunnen daarbij omgezet worden in (natrium) carbonaten en bi-carbonaten, en chemicaliën zoals zoutzuur en waterstofgas. Water en benodigde warmte wordt uit het afgas zelf gewonnen.

Alcoa heeft een techniek ontwikkeld die met een enzymatische katalysator eveneens via een scrubber CO₂ uit afgassen kan verwijderen en met afval uit de aluminiumindustrie (alkalisch klei) om kan zetten in bouwmaterialen.

Als dergelijke scrubber technieken om o.a. (bi-)carbonaten te vormen op commerciële schaal in 2030 ingezet kunnen worden zal voornoemde potentie van totaal 1,5 Mt CO₂ hergebruik voor Nederland realistisch zijn. Vooral vanwege de meerwaarde dat er geen separate CCS nodig is, de techniek in bestaande situaties geïntegreerd kan worden, meer stoffen dan alleen CO₂ omgezet kunnen worden en er mogelijkheden zijn andere bronnen dan minerale gesteenten of slakken in te zetten.

Rewards:

- ⤴ het is een van de weinige vormen van hergebruik die CO₂ definitief en lekdicht vast legt zonder noodzaak voor monitoring
- ⤴ in theorie bevat de aarde genoeg mineralen om alle CO₂ emissies vanuit fossiele bronnen om te zetten
- ⤴ cementproductie op basis van carbonaten is minder milieubelastend (kost minder energie) dan de huidige cementproductie
- ⤴ er kunnen slakken en andere afvalstoffen uit de staalindustrie gebruikt worden als bron van magnesium en calcium
- ⤴ het proces kan werken met onbehandeld afgas van elektriciteitscentrales
- ⤴ er is een goede afzetmarkt voor bouwmaterialen

Risks:

- ⤴ er zijn zeer grote hoeveelheden gesteenten/ mineralen nodig (6 ton steen om de CO₂ van 1 ton kolen te verwerken)
- ⤴ de winning, het transport en de opwerking van mineralen is milieubelastend en kost veel energie, ook het versnellen van het natuurlijke proces kost energie
- ⤴ Nederland heeft zelf geen gesteenten die gewonnen kunnen worden voor het proces en ook bij gebruik van slakken en vliegashoudend materiaal zal de beschikbaarheid beperkt zijn gezien de huidige toepassingen daarvan
- ⤴ de producten moeten kunnen concurreren met de huidige bouwmaterialen, welke al voor een groot deel bestaan uit hoogovenslakken en vliegashoudend materiaal (ter kostenreductie)
- ⤴ wetgeving t.a.v. cement, beton e.d. kan verandering in grondstoffen en processen in de weg staan.
- ⤴ patenten op technieken.

Recources:

- ⤴ er is nog veel onderzoek nodig om het proces op commerciële schaal te brengen, met name indien gesteenten gebruikt worden
- ⤴ het is een nieuw proces dat in een aantal gevallen mogelijk geïntegreerd kan worden in bestaande installaties in de cement-, beton- of staalindustrie

Duurzaamheid:

- ⤴ carbonatatie van mineralen is een van de weinige vormen van hergebruik die CO₂ definitief en lekdicht vastlegt zonder noodzaak voor monitoring
- ⤴ cementproductie gebaseerd op carbonaten kan veel CO₂ uitstoot besparen in vergelijking met productie van Portlandcement

3 Samenvatting & conclusies

Tabel 1: Hergebruiksmogelijkheden en potenties Nederland

Techniek	Product	Potentie maximaal CO2 gebruik*	TRL-Level**	Duurzaamheid	
				opslag permanent	emissie t.g.v. toepassen techniek***
Algemeen (niet interessant voor de chemische industrie)					
Directe inzet CO2 in delfstoffenwinning (EOR, EGR en ECBM)	Fossiele brandstoffen (methaan/ kolen)	>1 Gton	9	Alleen bij ECBM	Matig
Inzet CO2 in kassenteelt	Gewassen	1,5 Mton	9	Nee	Matig
Directe inzet CO2 in frisdrank/ food en super kritische oplosmiddel	n.v.t.	0,1 Mton	9	Nee	Matig
Interessant voor de chemische industrie					
CO2 als grondstof voor algen	biobrandstoffen in combinatie met chemicaliën en food/ feed	1,8 Mton	4-5	Nee	Matig
Omzetten CO2 tot brandstof	Methanol, Syngas, Biodiesel e.d.	2 Mton	6-7	Nee	Hoog
CO2 als grondstof voor (organische) chemicaliën	Verbeteren Ureum opbrengst	1 Mton	9	Nee	Hoog
	Overige chemicaliën (met name carboxylaat route)		4-5	Product afhankelijk	
	CO2 als grondstof voor polymeren		polycarbonaten en polyolen (carbonaat route)	5-6	
CO2 als grondstof voor anorganische materialen	bouwmateriële (cement, toeslagmateriaal)	1,5 Mton	6-7	Ja	Matig

* De potenties gaan uit van de theoretische mogelijkheden van een techniek, vertaald naar de Nederlandse situatie.

**Dit TRL level is o.a. gebaseerd op het al dan niet bestaan van demonstratieprojecten (prototypen/ pilot plants) ergens in de wereld. Een hoog TRL level van bijvoorbeeld 6-7 geeft aan dat een techniek het laboratorium ontstegen is en op commerciële schaal getest en verder ontwikkeld gaat worden. Dit wil echter niet altijd zeggen dat een techniek op korte termijn levensvatbaar is/ kan concurreren met bestaande technieken/ producten.

*** Gebaseerd op resultaten van LCA's beschreven in: accelerating the uptake of ccs: industrial use of captured carbon dioxide (maart 2011). Gekeken is naar de hoeveelheid energie die een techniek nodig heeft om te kunnen werken, in feite dus de hoeveelheid benodigde emissie per hoeveelheid vermeden emissie. Hoog betekent dat de techniek meer CO2 emissie tot gevolg heeft.

Rewards:

- ⤴ er is met 6,3 Mton CO2 hergebruik per jaar in 2030 een aanzienlijk potentiaal binnen de chemische industrie
- ⤴ afhankelijk van de producten die uit CO2 gemaakt worden kan een deel van deze hergebruik in het langdurig vastleggen van CO2 dienen (zoals bij hoogwaardige polymeren en bij anorganische carbonaten voor bouwproducten)
- ⤴ er is een sterke innovatie mogelijk richting duurzame chemie
- ⤴ technologische voorsprong, de ontwikkeling van chemie gebaseerd op CO2 zal een vergelijkbare impact hebben als destijds de transitie van acetyleen naar nafta
- ⤴ de mogelijkheid om biobrandstoffen te maken die niet concurreren met voedsel of watervoorziening
- ⤴ CO2 kan in een aantal processen het gebruik van giftige stoffen (fosgeen) en al dan niet gechloreerde koolwaterstoffen op aanzienlijke schaal voorkomen

Risks

Technologische ontwikkelingen:

- ⤴ Ontwikkeling van CCS en de aanbod van CO2.
- ⤴ De meeste technieken zijn technisch nog onvoldoende uitontwikkeld om op korte termijn opgeschaald te kunnen worden naar commerciële omvang, verdere ontwikkeling en demonstratie projecten op industriële schaal zijn noodzakelijk.

Economie:

- ⤴ in alle gevallen geldt dat concurrentie met bestaande brandstoffen en producten een risicofactor is
- ⤴ patenten moeten eventueel gekocht worden
- ⤴ significante investeringen in nieuwe fabrieken/ procesinstallaties of bestaande installaties nodig
- ⤴ veel onderzoekscapaciteit nodig
- ⤴ de rol van CO2 hergebruik blijft gering omdat de huidige en toekomstige vraag naar CO2 hergebruik maar een fractie is van de antropogene emissie en de bulk prijs voor CO2 waarschijnlijk zal dalen, zeker bij stijgende emissiekosten.

Overige risico's:

- ⤴ voor wat betreft chemische omzettingen is de beschikbaarheid van groene energie en groene waterstof een belangrijke risicofactor, evenals de ontwikkeling van de juiste katalysatoren
- ⤴ wat producten uit micro-algen betreft zijn de ontwikkelingen relevant naar bioreactoren die minder licht en vooral ruimte nodig hebben, lagere operationele kosten hebben; verder is de beschikbaarheid van afvalwater met hoge stikstof en fosfor gehalten nodig, dan wel de integratie van algenteelt (als stap) in een waterzuivering
- ⤴ voor het produceren van bouwmaterialen is de beschikbaarheid van mineralen via bijvoorbeeld de Rotterdamse haven een risico, dan wel de beschikbaarheid van voldoende hoogovenslakken

en vliegassen die als alternatief gebruikt kunnen worden voor de mineralen

Recources:

- ⤴ op een aantal vlakken zoals chemische katalyse en micro-algen teelt werken Nederlandse universiteiten en bedrijven samen aan nieuwe ontwikkelingen
- ⤴ er is nog veel meer Research en Development nodig om CO2 hergebruik technieken grootschalig in te zetten binnen de chemische industrie, hiervoor is geld en capaciteit nodig binnen zowel bedrijven als onderzoeksinstellingen
- ⤴ ook het implementeren van hergebruik technieken zal in veel gevallen significante aanpassingen vragen van bestaande procesinstallaties, voor zover deze gebruikt kunnen worden

Aanbevelingen:

Significante innovatie- en verduurzspotenties zijn mogelijk met behulp van CO2-chemie, gebaseerd op grootschalig hergebruik van CO2 indien:

- ⤴ er voldoende capaciteit wordt vrijgemaakt voor de noodzakelijke R&D activiteiten
- ⤴ er voldoende subsidies beschikbaar zijn om R&D en opschalen van systemen te initiëren
- ⤴ er voldoende middelen worden gereserveerd en vrijgemaakt voor demonstratieprojecten
- ⤴ er een financiële impuls komt voor hergebruik van CO2, welke niet leiden tot carbon credits.