

Tests wijzen uit dat er geen schade aan het wegdek is.

Van houtafval naar asfalt, lijm en plastics

# LIGNINECONVERSIEROUTES NAAR CHEMISCHE BOUWSTENEN

Lignine is nu nog een reststroom uit de papier- en de bio-ethanolabriek, die louter als brandstof wordt benut. Maar er wordt gewerkt aan hoogwaardigere toepassingen, zoals bouwstenen voor nieuwe chemicaliën en kunststoffen. Met zuren, zouten en katalysatoren wordt de houtstof tot een gezonde businesscase gekraakt.

Fietspad van bio-asfalt op de campus van Wageningen UR. Biobased asfalt bestaat deels uit lignine als vervanger voor fossiel bitumen. (Foto: Wageningen UR)

In de papiersector vielen ze zo'n vijf jaar terug van hun stoel. Een 'game changer' noemde belangenorganisatie Cepi van de Europese papierindustrie de toepassing van bijzondere oplosmiddelen door onderzoekers van de TU Eindhoven. Het gaat om 'Deep Eutectic Solvents', tien jaar eerder ontdekt op de universiteit van Leicester. Tijdens een onderzoek om op kamertemperatuur vloeibare elektrolyten voor batterijen te maken, werden mengsels van oplosmiddelen met een hoog smeltpunt (ver boven 100 °C) ingezet, die al vloeibaar werden op 12 °C, een enorme temperatuurval. Het laagste smeltpunt heet 'eutecticum', vandaar de naam Deep Eutectic Solvents, kortweg DES. Op basis van de ontdekking probeerde de onderzoeksgroep Scheidingstechnologie in Eindhoven zo'n 600 oplosmiddelen uit, op zoek naar geschikte mengsels in de juiste verhoudingen. Geëxperimenteerd werd met combinaties van natuurlijke organische zuren (appelzuur en melkzuur) en natuurlijke zouten, suikers en aminozuren. Vanwege de samenstelling van de DES'en kwam biomassa in beeld.

## VEEL VOORDELEN

De DES'en bleken geschikt voor het scheiden van cellulose en lignine. In rap tempo, want het proces bleek al in een paar uur afgerond. Dankzij de veel lagere temperaturen – 60-80 °C – zou het procedé veel energie kunnen besparen, vergeleken met het traditionele proces in de papierindustrie van 150-200 °C. Het Kraft-proces gebruikt bovendien natriumsulfide voor het pulpen. Het DES-proces levert zwavelvrije lignine op. Bovendien is er veel minder water nodig. Water dat de papierproducent met veel energie weg moet drogen. Dat verklaart het hoera-gevoel van de papierindustrie.

## GEEN RECYCLING

De oplosmiddelen werden verder onderzocht in het PROVIDES project (acroniem voor PROCesses for Value added fibres by Innovative Deep Eutectic Solvents), een consortium van kennisinstellingen en de Europese papierindustrie, die het onderzoek financierde. Dit vorig jaar afgeronde project, dat zo'n 100 nieuwe DES'en opleverde, heeft een vervolg gekregen in het kleinere PRIDES-consortium. Niet dat de interesse tanende is, maar een van de ambities was het vinden en ontwikkelen van een waterafstotende DES om het papierrecyclingproces te verbeteren. "Daar waren veel deelnemers happig op, maar die lijn was niet echt succesvol", vertelt hoogleraar scheidingstechnologie Boelo Schuur van de Universiteit Twente en betrokken bij PRIDES. "Vandaar de afvallers. Bedrijven die papier uit hout willen maken zijn aan boord gebleven. De hamvraag blijft hetzelfde: hoe kunnen we hoogwaardige lignine verkrijgen zonder de cellulosevezels te veel stuk te maken. Want dat is wat de papierindustrie wil."

## TIJDLIJN

Het onderzoek focust nu op het juiste type lignine-scheidend DES. Vooralsnog is dat de combinatie



**GROENE CHEMIE**

Biomassa is een bron van lignine. (Beeld: Archief Pieter van den Brand)

van melkzuur en chlorine-chloride. "Dit mengsel willen we finetunen en we willen het proces beter begrijpen. Gelijktijdig zijn we op zoek naar alternatieve DES'en die de klus nog beter kunnen doen. Ook die route is beslist kansrijk, maar hoe zich dat ontwikkelt is nog moeilijk in te schatten." PRIDES wil eind 2020 een proefinstallatie hebben draaien die de labschaal is ontstegen (50-100 liter dagproductie). "Als we het proces dan goed in de vingers hebben, kan het snel gaan", zegt Schuur, die goede hoop heeft van commerciële implementatie van de technologie in 2030.

**AFBREKEN**

Los van het delignificeren van hout met de kansrijke Deep Eutectic Solvents voorspelt Schuur veel sneller beschikbare toepassingen. Als de cellulosevezels niet intact hoeven te blijven, wat de papierindustrie als voorwaarde stelt, zijn er goede kansen voor conversietechnieken, die

lignocellulose-houdende biomassa afbreken met zuren, logen of enzymen (schimmels). Hetzelfde geldt voor het opknippen van al bestaande lignine-stromen uit niet alleen de papierindustrie maar ook uit de bio-ethanolafabriek. De uitdaging hierbij, weet Schuur, is dat het biopolymeer lignine, dat stevig vastzit aan de cellulosevezel, reactief is en neigt naar repolymerisatie. "Dat proces moet je goed controleren en in toom houden, anders krijg je lignine met heel andere eigenschappen dan je wellicht wilt."

**STRUCTUURVERSCHILLEN**

De kwaliteit van lignine is bepalend voor de mogelijke toepassingen ervan, weet onderzoeker Richard Gosselink van Wageningen Food & Biobased Research. "Lignine is een verzamelnaam. Afhankelijk van het productieproces, waar de stof bij vrijkomt, is de structuur elke keer anders." Gosselink doet al zo'n twintig jaar onderzoek naar lignine

en geldt als een van de experts in Nederland. Hij is voorzitter van Ligno-COST, een omvangrijk Europees netwerk van zo'n 250 onderzoekers uit 38 landen. Jonge onderzoekers krijgen de kans bij andere deelnemers kennis op te doen, maar het is zeker geen exclusief academisch 'feestje', benadrukt Gosselink. "De industrie doet nadrukkelijk mee. Er is veel belangstelling voor lignine en de potentie wordt als groot ervaren. De hele keten hebben we om ons heen verzameld, van producenten en conversiespecialisten tot de bedrijven die de toepassingen in nieuwe producten bedenken. De behoefte aan kennis is groot, bijvoorbeeld om grip te krijgen op conversieprocessen."

**ASFALT EN LIJM**

Ook zijn er al concrete toepassingen voor lignine. Dankzij zijn bindende eigenschappen heeft de houtstof al een goede positie verworven bij de productie van bio-asfalt. In het handvol demoprojecten waarin het biobased asfalt beproefd is, wijzen tests uit dat er geen schade aan het wegdek is. Ook de asfaltindustrie is enthousiast, aldus Gosselink, vanwege de zoektocht naar geschikte alternatieven voor fossiel bitumen. Voor de aanleg van een fietspad op de Wageningse campus twee jaar geleden werden niet

alleen lignines uit de papierindustrie gebruikt maar ook een type dat vrijkomt bij de hydrolyse van stro en de productie van cellulosehoudende ethanol. Deze lignine-stroom bevat meer verontreinigingen, wat de asfaltproductie goedkoper maakt. Kosten-efficiënte oplossingen zijn nodig totdat grootschalige productie het hogere prijskaartje drukt. Dat zal nog vijf tot tien jaar duren, schat Gosselink. Een tweede lignine-toepassing is synthetische lijm. Gevelplatenfabrikant Trespa gebruikt een lijm met een 50-50 mix van lignine en het traditionele fenol-formaldehyde. "In de VS staat fenol-formaldehyde op de lijst van verboden kankerverwekkende stoffen. Daarom wil de meubelindustrie er vanaf."

## 'Wij denken dat we uit humines hoogwaardigere toepassingen kunnen ontwikkelen'

**BIOPLASTIC**

Veelbelovend, bevestigt Gosselink, is het 'opknippen' van lignine in kleinere componenten of zelfs monomeren. Daarmee komt bioplastic in beeld. Zo is fenol, een van de hoofdbestanddelen van lignine, een prima bouwsteen voor polycarbonaat, de kunststof waar de cd voor een deel uit bestaat. Ook kunnen deze bioaromaten als bouwstenen dienen in polymeren voor PET-producten, polyurethanen en plastic in onder meer bloempotjes en margarinekuipjes. "Maar er is nog veel R&D nodig", zegt Gosselink. "Tot nu toe is het moeilijk om een hoge opbrengst van aromaten te realiseren. Gemiddelden liggen rond de 15 procent. Wetenschappers breken daar wereldwijd hun hoofd over, want hoe hoger de opbrengst des te minder reststromen."

**HUMINES**

Een EU-project waar Gosselink bij betrokken is, is ZELCOR (Zero Waste Ligno-Cellulosic Bio-Refineries), dat wordt getrokken door het Franse onderzoeksinstituut INRA. In een aantal pilot-installaties van deelnemer Avantium, onder meer bij de DAWN-proefraffinerij in Delfzijl die duurzame

## Vertoro: lignine met een gouden randje

'Goldilocks', zo luidt de recent gedeponeerde merknaam van de lignine die het jonge bedrijf Vertoro maakt. De spin-off van de TU Eindhoven heeft een procedé in huis dat dit type lignine zowel uit oorspronkelijke biomassa als uit lignine van papier- en bioethanolafabrieken produceert. Het proces heet solvolyse. De aangevoerde lignine wordt samen met een oplosmiddel (bioethanol of -methanol) in een reactor gekookt op 200 °C. Na afkoeling volgt een filtratiestap om vaste fracties weg te zuiveren naar de oligomeren die Goldilocks zijn gedoopt. Als biomassa het vertrekpunt is, wordt aan het oplosmiddel een zuur toegevoegd, om op 180 °C op dezelfde wijze – maar dan in een katalytisch proces – de oligomeren te produceren. Het vloeibare, gitzwart gekleurde materiaal is het vertrekpunt naar polyurethanen (schuimplastic) en polyresins (harder plastic). De 'goede' eigenschappen van lignine zijn behouden gebleven, zoals stabiliteit tegen UV-licht, maar de oligomeren zijn oplosbaar en smelbaar, en dat biedt veelbelovende vooruitzichten.

Er zijn nog meer opties. Het verwijderen van het oplosmiddel met een vloeistof-vloeistof-extractie levert een ruwe lignine-olie op, die bijvoorbeeld als duurzame scheepsbrandstof inzetbaar is.

Maar de route naar bioplastic is waar het bedrijf met name op inzet in verder onderzoek met partners. De proefreactor op chemiecomplex Chemelot wordt nog vóór 2020 opgeschaald naar een grotere met een dagelijkse productie van 300 liter.



'Goldilocks', het lignineproduct van start-up Vertoro. Deze oligomeren zijn het vertrekpunt voor zachte en harde bioplastics. (Foto: Annabel Romijn)

C5- en C6-suikers maakt, komen zijstromen als lignine en humines vrij. Humines zijn lignine-achtige furaanpolymeren, die ontstaan tijdens de productie van furaandicarbonzuur (FDCA) uit lignocellulose. FDCA is Avantiums biobased alternatief voor tereftaalzuur, de fossiele equivalent voor

de productie van PET. "Wij denken dat we hoogwaardigere toepassingen kunnen ontwikkelen. Humines bevatten furaanmoleculen die al deels op elkaar hebben gereageerd. We willen uitzoeken of we deze kunnen omzetten in fijnchemicaliën." De deelnemers aan ZELCOR trekken daarvoor het complete arsenaal aan biotechnologische, chemische en enzymatische technieken uit de kast. Eigenschappen van lignine, zoals UV-stabiliteit en een remmende anti-bacteriële werking, maken de verkregen bioaromaten interessant voor toepassing als additief in verpakkingskunststof. Dat verklaart de interesse van kunststofproducent SABIC om deel te nemen. "Een deel van het project is fundamenteel van aard, maar we richten ons ook op de ontwikkeling van eindproducten. Vervolgens is het aan de industrie om de nieuwe technologie daadwerkelijk naar de markt te brengen." Zelcor loopt tot eind 2020. ●

Gedroogde, geperste lignine. (Beeld: Archief Pieter van den Brand)



## 'Voor de papierindustrie blijft de hamvraag: hoe kunnen we hoogwaardige lignine verkrijgen zonder de cellulosevezels te veel stuk te maken?'