

LIGNINE (HOUTSTOF) HERBERGT EEN SCHAT AAN WAARDEVOLLE AROMATEN

DOODZONDE OM OP TE STOKEN

EEN CHAOTISCH EN WEERBARSTIG NETWERK VAN FENOLEN

Lignine is een chaotisch netwerk van onderling verknoopte fenolen. Er is weinig regelmaat te ontdekken in de volgorde van monomeren of vertakkingen. De basiseenheden in lignine zijn de drie monolignolen: sinapyl-, conferyl-, en coumarylalcohol. Ze worden gevormd uit het aminozuur fenylalanine. Enzymen initiëren de radicaalpolymerisatie tot lignine.

De precieze structuur verschilt van plantensoort tot plantensoort en wijzigt ook tijdens de groei. Lignine van de fijnspar is bijna uitsluitend opgebouwd uit conferylalcohol, terwijl graslignine voor een belangrijk deel uit coumarylalcohol is gesynthetiseerd.

Geen enkele ligninestructuur is tot in detail opgehelderd. Dat komt niet alleen door de complexe structuur, maar ook doordat de stof bijzonder moeilijk te hanteren is. Het polymeer lost niet op in water en het opbreken van een of meer van de vele ether- of koolstofverbindingen resulteert meestal in de spontane vorming van nieuwe bindingen elders in het netwerk. Dit proces vindt ook plaats bij de extractie en isolatie van lignine uit biomassa.

Onhandelbaar, weerbarstig en recalcitrant. Zo staat het houtpolymeer lignine bekend. Maar de stof vervangt steeds vaker fenol. En onderzoekers zijn hoopvol over de ontwikkeling van bio-BTX en koolstofvezels uit lignine.

Tekst: Marga van Zundert

Zonder lignine stond er geen boom in het bos en geen mais op de akkers. Het biopolymeer geeft planten stevigheid en bescherming. Bacteriën en schimmels bijten er al miljoenen jaren tevergeefs hun 'tanden' op stuk. Geen enkel micro-organisme slaagt erin om energie uit de stof te halen. Sommige lukt het wel om lignine langzaam op te breken om zo het beter verteerbare cellulose te bereiken. Ook de chemie bijt al meer dan een eeuw de tanden stuk op lignine. Het biopolymeer lost nauwelijks op in gangbare oplosmiddelen. Opbreken lijkt eenvoudig; de stof biedt wel

zeven verschillende soorten bindingen om te knippen. Maar het verbreken van één soort levert vaak andere, nieuwe bindingen elders in de structuur op. De weerstand leverde zelfs een industriële 'wijsheid' op: *You can make anything you want out of lignin, except money*. Verbranden is nog steeds vrijwel de enige nuttige toepassing. Slechts een enkele procent van alle gewonnen lignine vindt op dit moment een andere toepassing.

Jackpot

Maar elke chemicus die naar de moleculaire structuur van lignine kijkt (zie kader), ziet dat opstoken doodzonde is. Lignine herbergt een schat aan waardevolle aromaten. Wie het chaotische netwerk netjes weet op te breken, wint een 'jackpot'. De *biobased economy* vraagt om bio-BTX (benzeen, toluen, xyleen) en bio-fenol. De aromaten zijn belangrijke basischemicaliën. En lignine is goedkoop. Elk jaar groeit de natuur 'gratis' zo'n 200 miljard ton. De huidige pulp- en papierindustrie levert zeker een miljoen ton lignine als restproduct en de toename in bioraffinage zal extra lignine opleveren. Omdat lignine geen voedingswaarde heeft legt het geen beslag op landbouwgrond. Richard Gosselink, onderzoeker bij Wageningen UR, coördineert Ligni-

Fame, een Nederlandse valorisatieproject van lignine (zie kader). "Lignine is inderdaad weerbarstig", zegt hij. "Aromaten zoals BTX winnen uit lignine is langetermijndenken, maar de potentiële opbrengst is hoog. Wat mij vooral hoopvol maakt, is dat de kritische massa in het onderzoek nu snel toeneemt. Voor het eerst is lignine nadrukkelijk benoemd in *calls* voor Europees onderzoek. En het onderwerp leeft bij de industrie. Bedrijven zijn geïnteresseerd. Die brede aandacht is essentieel omdat ik denk dat juist een combinatie van kleine en grotere innovaties lignine kan ontsluiten. Daar geloof ik meer in dan in dat ene briljante idee."

Vershil in lignines

Goed nieuws over lignine kwam er onlangs uit Eindhoven. Maaïke Kroon, hoogleraar scheidingstechnologie, ontdekte een oplosmiddel waarmee het biopolymeer energiezuiniger en zuiverder te scheiden is van cellulose. De papierindustrie stuurde een enthousiast persbericht uit; hoopt hiermee 40 procent aan energiekosten te besparen. Het gaat om een *deep eutectic solvent*, een bijzondere combinatie van twee vaste stoffen, een zuur en een amine. Gemengd in de juiste verhouding leveren ze verrassend genoeg een vloeistof waarin lignine oplost.

Zonder lignine stond er geen boom in het bos en geen mais op de akkers.



FOTO: SHUTTERSTOCK

'Niet dat ene briljante idee maar combinatie van innovaties kan lignine ontsluiten'

Ook onderzoekers van North Carolina State University bewezen onlangs dat lignine onder mildere condities gewonnen kan worden. Zij gebruikten een ionische vloeistof. De Utrechtse onderzoeker Pieter Bruijninx zou de 'nieuwe' lignines graag eens kraken (zie kader). "De verschillende scheidingstechnieken leveren echt andere lignines op. Dat merken we bij onze pogingen ze te depolymeriseren. Een zuiverder, natuurlijker lignine kan weer

nieuwe mogelijkheden bieden."

Vanillesmaak

Dat het winnen van een hoogwaardige aromaat uit lignine mogelijk is, bewees het Noorse bedrijf Borregaard overigens al meer dan vijftig jaar geleden. Sinds 1962 maakt het pulp- en papierbedrijf – dat zich inmiddels bioraffinaderij noemt – de smaakstof vanilline uit houtlignine. Deze stof (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) geeft, zoals de

LIGNINE-ONDERZOEK IN NEDERLAND

- ▶ **CATCHBIO** (2007-2015): consortium chemische katalyse biomassa, 21 onderzoeksinstituten en industrie, diverse lignineprojecten, gefinancierd door SmartMix – www.catchbio.com
- ▶ **LIGNIFAME** (2014-2016): consortium lignineraffinage, Wageningen UR, ECN, Progression Industry, ADM, Essent, FeyeCon, SOPREMA, gefinancierd door TKI BBE/AgentschapNL – via www.wageningenur.nl
- ▶ **BIOCORE** (2007-2013): Europees consortium bioraffinage van 24 universiteiten, instituten en bedrijven, waaronder het Nederlandse ECN en DLO (Wageningen UR), gefinancierd door de EU – www.biocore-europe.eu
- ▶ **LIGNOVALUE** (2007-2010): consortium van Wageningen UR, Universiteit Groningen, ECN, Aston University, gefinancierd door AgentschapNL – www.biobased.nl/lignovalue

KOOLSTOFVEZEL

Het Zweedse onderzoeksinstituut Innventia toonde in 2012 op lab-schaal aan dat lignine als grondstof voor koolstofvezels kan worden toegepast. Het slaagde erin ligninevezels te spinnen uit gezuiverde lignine van grasachtige planten (*soft wood*). Pyrolyse van deze vezels leidt tot bruikbare lichtgewicht koolstofvezels. Het instituut werkt nu aan opschaling van de techniek. Gaat dat lukken, dan is lignine een goedkoper en groen alternatief voor de oliegebaseerde, prijzige acrylvezel (polyacrylonitril).

KATALYTISCH KRAKEN KAN

“We hebben bewezen dat het kan”, vat Pieter Bruijninx het Utrechtse onderzoekswerk naar de omzetting van lignine in bio-BTX samen. De katalyticus ontving in 2010 een Veni-beurs voor lignine-onderzoek en publiceerde onlangs in *Green Chemistry* een tweestapsroute van lignine naar BTX (benzeen, toluen, xyleen). “Het is een van de weinige voorbeelden van omzetting van echte lignine in BTX”, benadrukt Bruijninx. “Dus geen modelstof, maar lignine ‘uit de markt’.”

De opbrengst bedraagt enkele procenten. “In het vervoltraject, onderdeel van het CatchBio-programma, vergelijken we met een aantal onderzoeksgroepen verschillende routes, nemen de hele keten door en proberen die te optimaliseren. De trein moet

nog gebouwd worden, zeg maar. Pas daarna kun je wat zinnigs zeggen over de vraag of de route eventueel commercieel interessant is.”

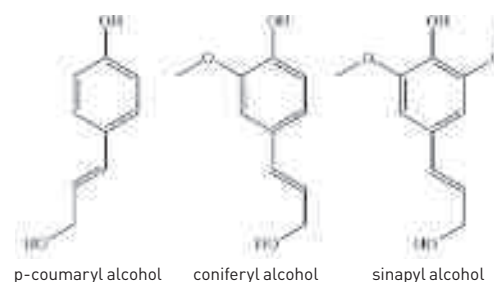
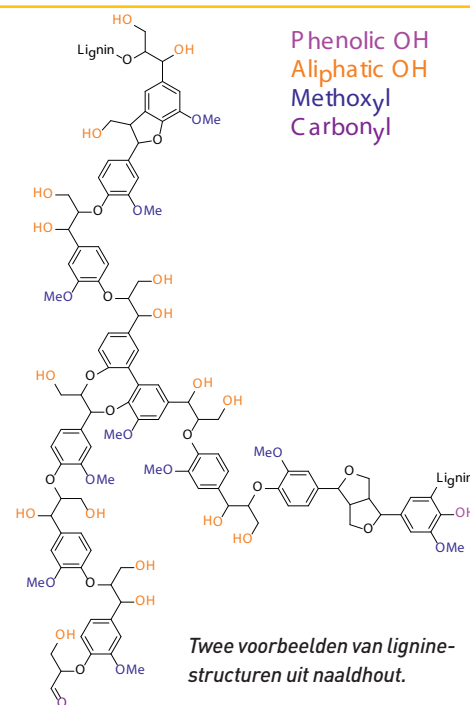
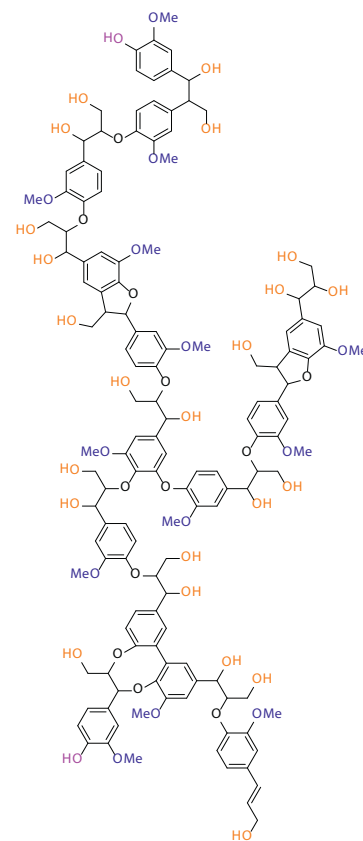
In het tweestapsproces wordt lignine, een bruin poeder, eerst gedepolymeriseerd in een alkalische water/ethanoloplossing met een platina-aluminium-oxide-katalysator bij 225 graden Celsius. Het resultaat is een lignine-olie. De lignine is deels opgebroken in monomeren, dimeren en oligomeren. De monomeerfractie bedraagt zo’n 10 tot 20 procent. Onder waterstofdruk en bij hoge temperatuur vindt vervolgens omzetting plaats, waarbij voor een deel sprake is van volledige deoxygenatie tot BTX zonder verlies van aromaticiteit.

naam al suggereert, een vanille-smaak aan voedsel en is een van de meest verkochte smaakstoffen ter wereld. Maar *bijproduct* is wellicht een juistere term voor vanilline uit hout. Ook al is de jaarproductie 2000 ton (circa 12 procent van de wereldmarkt), 1000 kilo hout levert slechts 3 kilo vanilline op. Theoretisch zou dat het honderdvoudige kunnen zijn. Zeker in de jaren na dit eerste succes is er wereldwijd driftig geprobeerd meer en andere aromaten te winnen. Maar zonder groot commercieel succes. Dat lukte beter bij toepassingen waarbij lignine in zijn geheel of in grove delen wordt benut. Een van de eerste voorbeelden was de kunststof bakeliet, een polyfenol gemaakt van fenol, formaldehyde en ‘houtbloem’ (zeer fijngemalen hout). De natuurlijke polyfenol lignine wordt ingebouwd in het eindproduct, wat energie en grondstof bespaart. Bakeliet is in de vergetelheid worden vlop gebruikt als lijm en bindmiddel in de productie van houtpanelen. De industrie wil graag het gebruik van het risicovolle formaldehyde verminderen. Toevoeging van lignine is een logische, duurzame manier. De laatste jaren stijgt de vervangingsgraad dan ook gestaag.

Nieuwe methoden zijn ontwikkeld om het lignine extra te activeren, zodat het intensiever verknoot raakt met het nieuw gevormde hars en een kwalitatief goed product oplevert.

Purschuim en houtlijm

Ook purschuim is inmiddels zonder problemen voor 15 procent ‘op te vullen’ met lignine. Daar vervangt het biopolymeer het oliegebaseerde polyethyleenglycol of propyleenglycol. Wageningen UR was de afgelopen jaren betrokken bij onderzoeksprojecten om meer lignine te verwerken in purschuim en houtlijm. Gosselink: “We hebben laten zien dat de vervangingsgraad van fossiel fenol door lignine nog verder omhoog kan. Waarschijnlijk worden onze ideeën op korte termijn daadwerkelijk toegepast. Maar ik kan helaas nog geen bedrijfsnaam noemen.” Het Duitse bedrijf Tecnaro is nog een stap verder. Onder de naam Arboform ontwikkelde het voor 100 procent hernieuwbaar ‘vloeibaar hout’. Het gaat om een bioplastic bestaande uit lignine (circa 50 procent) en natuurlijke cellulosevezels uit hennep, vlas of sisal. Hoe Tecnaro dit doet, is een goed bewaard bedrijfsgeheim. ■



De drie bouwstenen (monomeren) van lignine. Een plant koppelt/polymeriseert ze tot het biopolymeer.