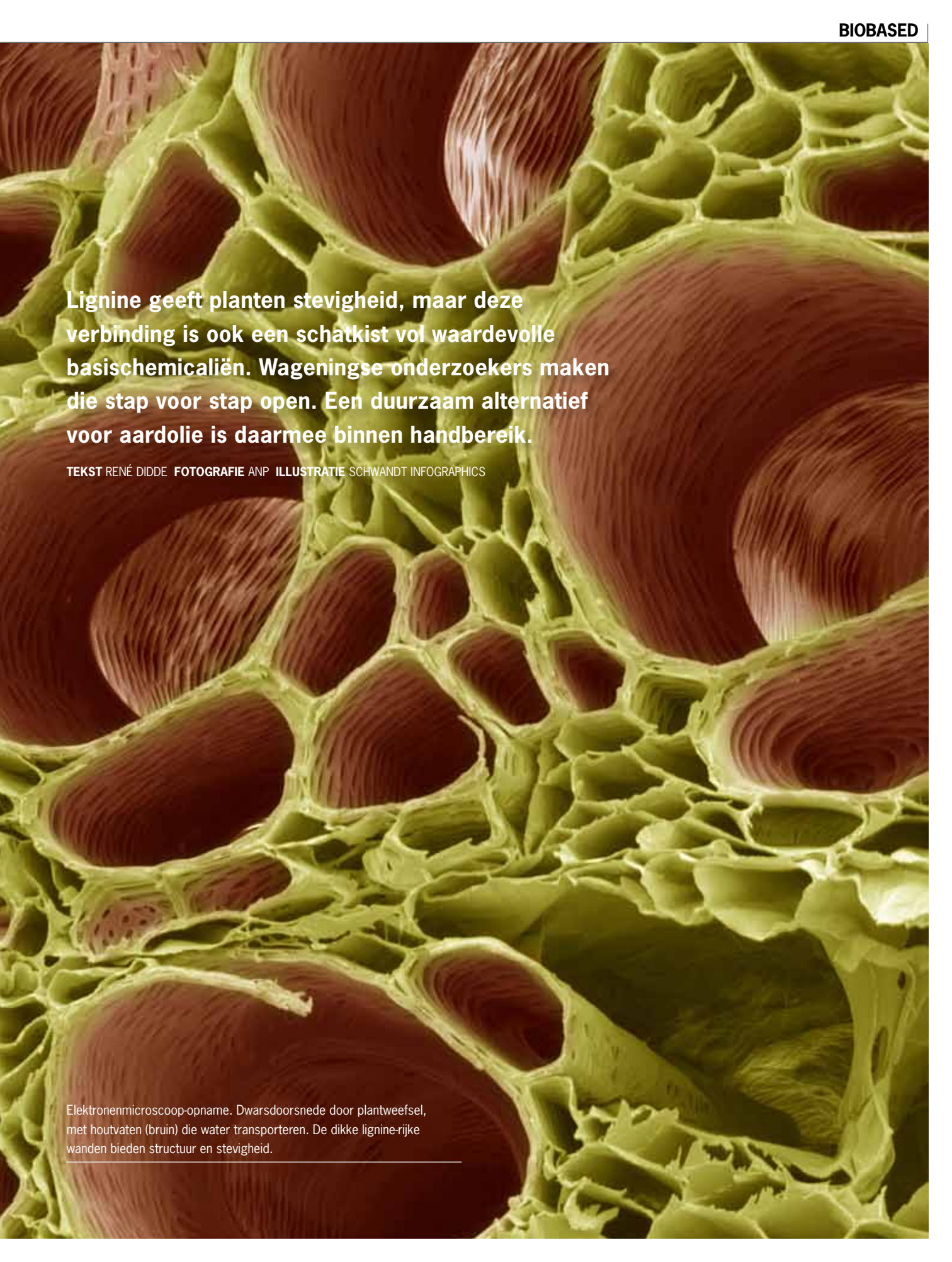


A scanning electron micrograph (SEM) of a plant stem cross-section. The image shows a network of green, porous cells forming a mesh-like structure. Interspersed within this network are several large, circular vascular bundles. Each bundle has a distinct, concentric, reddish-brown structure, likely representing the secondary growth of a stem. The overall appearance is highly textured and detailed.

De lignine- raffinaderij

A scanning electron micrograph (SEM) showing a cross-section of plant tissue. The image displays a complex network of cell walls, with some cells containing large, circular structures that are likely xylem vessels. The cell walls are stained in shades of green and yellow, while the vessels are stained in a darker, reddish-brown color. The overall structure is highly porous and interconnected, illustrating the intricate architecture of plant tissue.

Lignine geeft planten stevigheid, maar deze verbinding is ook een schatkist vol waardevolle basischemicaliën. Wageningse onderzoekers maken die stap voor stap open. Een duurzaam alternatief voor aardolie is daarmee binnen handbereik.

TEKST RENÉ DIDDE FOTOGRAFIE ANP ILLUSTRATIE SCHWANDT INFOGRAPHICS

Elektronenmicroscopie-opname. Dwarsdoorsnede door plantweefsel, met houtvaten (bruin) die water transporteren. De dikke lignine-rijke wanden bieden structuur en stevigheid.

De afgelopen maanden hebben we een wereldrecord gevestigd', vertelt Jacco van Haveren. De onderzoeker van Wageningen UR Food & Biobased Research is er met collega's in geslaagd 10 procent van de totale hoeveelheid houtstof, lignine, om te zetten in de directe voorloper van fenol, een waardevolle aromatische bouwsteen voor de chemie. 'Daarmee kunnen we niet alleen zuivere bio-fenol maken, maar ook benzeen. We halen bruikbare bouwstenen tevoorschijn die alternatieven kunnen vormen voor de op aardolie gebaseerde basischemicaliën.'

Het Wageningse wereldrecord lijkt misschien onbeduidend, maar is een doorbraak van formaat. Tot nog toe was een oogst van amper 5 procent aan verschillende aromaten uit lignine het maximum.

Onderzoekers weten al jaren dat lignine een schatkist is vol waardevolle basischemicaliën, zoals benzeen, toluen en xyleen (zogenoemde BTX-aromaten). Een verscheidenheid aan oplosmiddelen en plastics zouden uit lignine gemaakt kunnen worden.

Deze schatkist geeft zijn geheimen echter niet zomaar prijs. Het slot bevat een code die nauwelijks valt te kraken. Tot nog toe was lignine slechts af te breken met bruuft geweld, dat wil zeggen bij hoge temperatuur, en met zeer lage opbrengsten.

Het grootste succesverhaal komt uit Noorwegen, waar sinds 1962 de zeer waardevolle smaakstof vanille wordt gewonnen uit lignine. 'De opbrengst is echter minder dan 1 procent, een luttele drie kilogram uit duizend kilo lignine. Meer dan 99 procent is daarna slechts geschikt voor een laagwaardige toepassing, bijvoorbeeld als energiebron of als additief voor cement', vertelt Richard Gosselink, onderzoeksleider lignine van Wageningen UR. 'Wij hebben nu laten zien dat er mildere, meer subtiele omzettingmethoden zijn die een diversiteit aan producten

opleveren met een hogere opbrengst.'

Aan het Wageningse wereldrecord ligt een eigen procedé ten grondslag. Lignine, opgelost in water met behulp van een base, wordt bij een temperatuur van 200 tot 300 graden Celsius langs een katalysator van het edelmetaal palladium geleid. Aan dat oppervlak wordt lignine afgebroken in stabiele aromaten.

COMPLEX NETWERK

Al die moeite is nodig omdat het complexe netwerk van verbindingen in lignine zich lastig laat openbreken. Dat lignine zo'n weerbarstig goedje is, is niet verwonderlijk. Zonder deze verbinding zou een boom bij het eerste het beste zuchtje wind omvallen; maïsstengels zouden knakken vanwege de groeiende kolven. Als een plant in de celwand slechts over de twee andere basisbestanddelen – cellulose en hemicellulose – zou beschikken, was de plantengroei op aarde niet veel meer dan een soort algensoep. Lignine, dat als in een sandwich tussen de cellulose en hemicelluloselagen in de celwand ligt, verleent stevigheid.

Ook schimmels hebben moeite met de afbraak. 'Kijk maar hoe lang een dode boom in het bos ligt', zegt Van Haveren. 'Goed, er

treedt wel houtrot op en je ziet wel schimmels. Maar de meeste schimmelsoorten zetten hun tanden eerst in de lekker verteerbare cellulose voordat ze uit arrenmoede aan de lignine beginnen. Ook verloopt de biologische omzetting erg langzaam.' Gosselink en Van Haveren bekijken daarom vooral een arsenaal aan chemische wapens. Ze proberen met zuren, basen en katalysatoren het volhardende goedje klein te krijgen. Maar ook chemisch weet lignine zich met hand en tand te verdedigen. 'Als we alleen zuren of basen op lignine loslaten, ontstaan vaak radicalen die de ontstane breuken in de verbindingen weten te herstellen door met andere delen van lignine een binding aan te gaan. Daardoor ontstaat een soort onbruikbare kool. Met een katalysator voorkomen we dat', aldus Van Haveren.

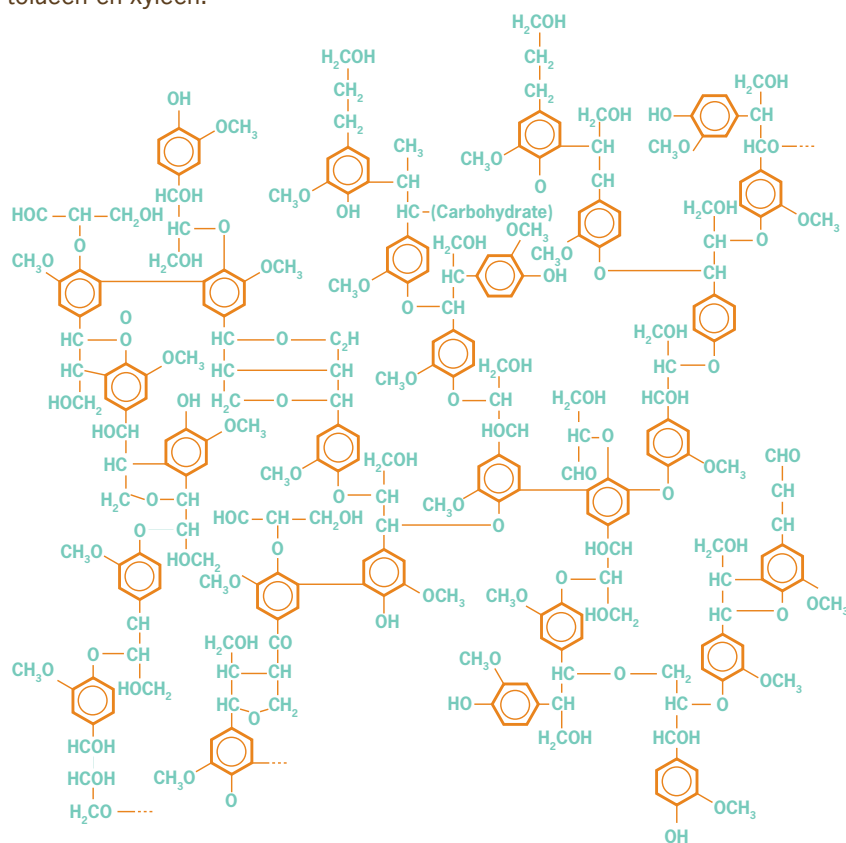
DUIZENDKOPPIGE DRAAK

Om deze duizendkoppige draak te verslaan, namen de Wageningen UR-wetenschappers drie jaar geleden het initiatief tot het Lignineplatform, om de kennis over lignine te bundelen. Wageningen UR werkt hierin samen met onder meer de Universiteit Utrecht, de Universiteit van Amsterdam en de TU Eindhoven. 'Ook grote chemie- >

'We halen de meest waardevolle aromaten eruit, daarna kan de rest alsnog worden verbrand'

LIGNINE

Ligninepolymeren vormen een complex netwerk aan verbindingen dat zich nauwelijks laat openbreken. Het vormt een schatkist voor waardevolle basischemicaliën zoals benzeen, fenol, toluen en xyleen.



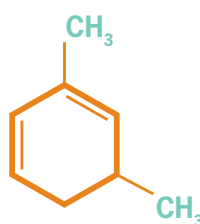
benzeen



fenol



tolueen



xyleen



JACCO VAN HAVEREN,
programmaleider biobased
chemicals Wageningen UR

**'We halen bruikbare
bouwstenen tevoorschijn die
alternatieven kunnen
vormen voor de op aardolie
gebaseerde
basischemicaliën'**



RICHARD GOSSEINK,
onderzoeksleider Lignine
Wageningen UR

**'We willen lignine omzetten
in aromatische bouwstenen,
maar ook gebruiken voor
andere toepassingen'**

concerns als DSM en DuPont doen mee aan het platform’, aldus Van Haveren. De verschillende onderzoekslijnen die binnen het Platform zijn uitgezet, worden met Europese onderzoeksgelden en geld van het Topconsortium voor Kennis en Innovatie Biobased Economy uitgevoerd door consortia van bedrijven en kennisinstellingen. Want de potentie is groot. Niet alleen worden in de caleidoscoop aan potentiële biobased-toepassingen de aromatische basischemicaliën als fenol, benzeen, toluen en xyleen zichtbaar. Ook kan mogelijk de

povere opbrengst van de peperdure vanille omhoog en wellicht liggen andere geur- en smaakstoffen in het verschiet die aftrek kunnen vinden in menselijke voedingsmiddelen of in cosmetica.

PUR-SCHUIM

In plaats van lignine te kraken in componenten, bestaan er al meer eenvoudige methoden die lignine goeddeels scheiden van de celluloses. ‘Dan hebben we redelijk zuivere lignine in handen. Die willen we niet alleen omzetten in aromatische bouwstenen, maar

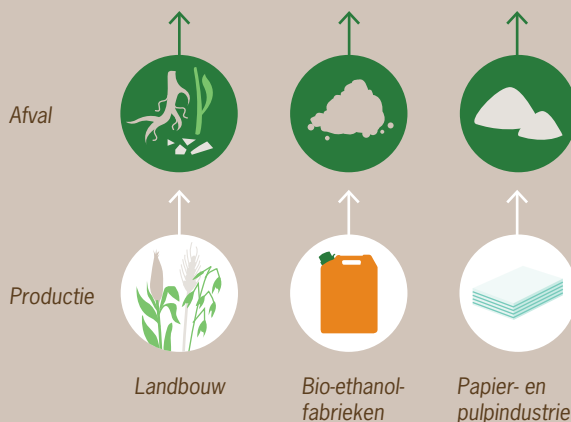
ook gebruiken voor andere toepassingen’, aldus Gosselink. ‘De lignine kan met haar lange ketens ook rechtstreeks worden gebruikt in PUR-schuim – tot een aandeel van 30 procent – en in van lijm bekende fenol-formaldehyde – tot zelfs zeventig procent. Ook die percentages kunnen wellicht nog omhoog, en mogelijk zijn er meer toepassingen’, aldus Gosselink. Zo mikken de onderzoekers op lignine als vervanger van bitumen en asfalt. ‘We willen uiteindelijk een lignine-raffinaderij ontwikkelen’, zo verwoordt Jacco van

LIGNINE-RAFFINAGE

De ligninerijke reststromen van biomassa worden normaliter verbrand. Ze kunnen echter ook als grondstof dienen voor waardevolle basischemicaliën, en zijn daarmee een duurzaam alternatief voor aardolie.

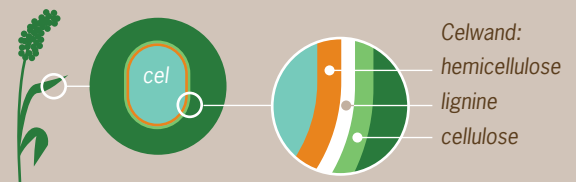
Grondstoffen

Biomassa reststromen

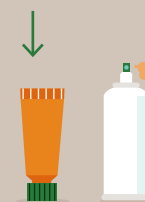
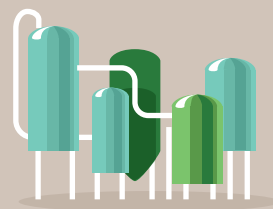


1. Scheiden

Lignine wordt gescheiden van cellulose



2. Zuiveren



Gezuiverde lignineketens kunnen worden bijgemengd bij bv PUR-schuim en formaldehyde-lijm voor multiplex.

Haveren de ambities, ‘om een scala aan producten te raffineren uit lignine. Op vergelijkbare wijze als een olieraffinaderij een breed spectrum producten raffineert uit olie.’ Daarbij volgen de onderzoekers de typisch Wageningse denkwijze van cascadering en valorisering. ‘We richten ons vooral op de meest waardevolle producten, wat overblijft is voor de volgende nuttige toepassing, en mogelijk is er nog een derde applicatie. En wat dan nog overblijft, kun je altijd nog verstoffen’, vat Van Haveren samen. ‘We zijn niet alleen geïnteresseerd in energie, zoals >

‘Er is geen concurrentie met de voedselproductie’

3. Raffineren

Biologisch



Enzymen laccase en peroxidase breken lignineketens af



→ kleinere brokjes lignineketens

Chemisch



200-250 °C



Druk



Behandeling met zuren en basen, oplossen in water/ oplosmiddelen, over een vaste katalysator leiden



→ scala aan bruikbare basis-chemicaliën

Voorheen was lignine enkel te kraken met grof geweld: onder zeer hoge druk en temperatuur, en met lage opbrengsten als resultaat.

Een nieuw procedé waarbij lagere temperaturen en druk nodig zijn, levert een hogere en meer gevariëerde opbrengst.

4. Bruikbare chemicaliën



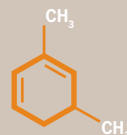
benzeen



fenol



tolueen

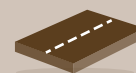


xyleen

Chemicaliën kunnen dienen als duurzaam alternatief voor aardolie en worden toegepast in:



Oplosmiddelen



Additieven voor brandstoffen en asfalt



Additieven voor plastics zoals polycarbonaat en PET

veel Amerikaanse onderzoekers, maar mikken zowel op energie als op chemie.'

SNOEI- EN DUNNINGSHOUT

Aan bronnen geen gebrek. De wereld herbergt enorme reservoirs aan lignine. Van Haveren en Gosselink schatten dat 20 tot 25 procent van alle plantaardige biomassa op aarde uit lignine bestaat. Gratis en voor niets groeit daar jaarlijks 200 miljard ton bij. Grote potentiële bronnen zijn de bomen en takken die als snoei- en dunningshout uit bossen, plantsoenen en tuinen komen. Ook de houtige restanten van maïs, graan of olifantsgras kunnen een bijdrage leveren, al is er wat voor te zeggen om vanwege het behoud van de bodemvruchtbaarheid altijd een deel van deze onoogstbare biomassa op het land te laten. Bovendien komen er tientallen miljoenen tonnen lignine vrij als reststromen van de papier- en pulpindustrie. De industrie is voor de vervaardiging van papiervezels vooral geïnteresseerd in de (hemi)cellulose-vezels en niet in lignine. Om vergelijkbare redenen ontstaan ligninerijke reststromen bij de productie van bio-ethanol uit suikerbiet, suikerriet of andere landbouwgewassen.

Sinds de politieke wens om meer brandstof van plantaardige bronnen bij te mengen bij benzine, groeit de hoeveelheid lignine-afval uit de bio-ethanolproductie. Tot nog toe wordt deze lignine slechts verbrand, terwijl

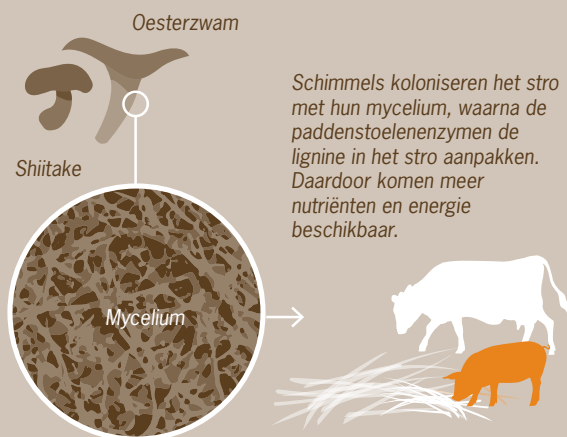
'We willen uiteindelijk een lignine-raffinaderij ontwikkelen'

OESTERZWAM MAAKT STRO VOEDZAMER

Jaarlijks wordt wereldwijd twee miljard ton stro geproduceerd. Bij gebrek aan sappig gras of hooi wordt in veel landen stro gevoerd aan herkauwers als koeien, geiten en schapen. Erg verteerbaar is dat niet. 'Lignine in de strotengels belemmert de beschikbaarheid van cellulose en hemicellulose voor dieren', vertelt John Cone van de leerstoelgroep Diervoeding van Wageningen University.

Om daar wat aan te doen voert de leerstoelgroep proeven uit met witrotschimmels, zoals de voor dieren ongevaarlijke shiitake en oesterzwam. 'Die koloniseren het stro met hun mycelium, waarna de schimmelenzymen het stro aanpakken. Door het proces te stoppen vlak voordat er paddenstoelen uit het mycelium groeien, krijgen we goed verteerbaar stro voor herkauwers met volop cellulose', legt Cone uit. Het schimmel-stromengsel wordt gedroogd en gemalen en is daarna geschikt als diervoer. Praktijkproeven moeten nog plaatsvinden. Het idee is dat herkauwers in ontwikkelingslanden door de stro-behandeling meer melk en vlees gaan opleveren.

Het onderzoek wordt gefinancierd door het Wageningen Universiteits Fonds. 'We zijn één van de zeven gehonoreerde Food For Thought-projecten die financiering hebben ontvangen van private gevers. We hebben 1,5 miljoen euro gevraagd en al 700 duizend euro toegewezen gekregen.'



er veel nuttiger toepassingen zijn.

En er is nog een voordeel. 'Er is bij deze bronnen geen enkele vorm van concurrentie met de voedselproductie in de wereld. Er is geen speciale teelt van lignine nodig,' aldus Gosselink.

Hij verwacht dat de eerste lignine-raffinaderijen zullen ontstaan op plekken waar veel biomassa wordt verwerkt. 'De papierindustrie en bio-ethanolfabrieken zijn voor de hand liggende locaties. Dan halen we er eerst de meest waardevolle aromaten uit en daarna kan de rest alsnog worden verbrand.' Voor de toekomst voorziet hij ook kleinschaliger fabrieken, op plaatsen waar snoeihout en dode

bomen uit gemeentelijke plantsoenen of van bijvoorbeeld Staatsbosbeheer samenkomen.

HULP VAN SCHIMMELS

Van Haveren verwacht dat de milde chemische katalysereacties zoals die zijn gebruikt bij het Wageningse 'wereldrecord fenol' veel gaan opleveren. 'We gaan beter begrijpen hoe lignine reageert met de chemische stoffen die wij toevoegen, waardoor er meer lignine-bouwstenen beschikbaar komen.'

Ook hopen de onderzoekers op den duur chemische afbraak te combineren met biologische afbraak, met enzymen van witrotschimmels. Deze groep schimmels heeft een

voorkeur voor lignine. 'We weten dat de enzymen laccase en peroxydase daarbij een sleutelrol spelen', zegt Gosselink. 'Op termijn kunnen we door een combinatie van enzymatische en chemische afbraak de schatkist wellicht verder open krijgen.'

Van Haveren: 'Ik verwacht dat we binnen drie jaar op lignine gebaseerde additieven hebben voor scheepsbrandstof, waardoor de motoren efficiënter lopen en minder roet uitstoten. En we hebben het wereldrecord 'fenolen uit lignine' dan op 15 tot 20 procent gebracht.' ■

www.wageningenur.nl/lignine

WAGENINGEN ACADEMY

Wageningen Academy organiseert in 2015 weer de tweedaagse cursus Biomassa voor Energie en Chemie. Voor een breed inzicht in de biobased economy en de biomassaketen van bron tot energie, chemicaliën en producten.

Kijk voor meer informatie op www.wageningenacademy.nl/biomassa

PLATFORM GAAT LIGNINE TE LIJF

Het Wageningen UR Lignineplatform is een multidisciplinair kennisnetwerk van onderzoekers, zowel uit Wageningen als van andere kennisinstellingen, dat nauw samenwerkt met het bedrijfsleven. Het doel is interdisciplinair onderzoek te doen dat op den duur leidt tot industriële productie van brandstoffen, chemicaliën en materialen uit lignine. Wageningen UR Food & Biobased Research speelt daarbij een centrale rol.

Momenteel werkt het platform aan drie projecten. Met het ECN in Petten en industriële partners worden binnen LigniFAME de mogelijkheden onder de loep genomen om lignine om te zetten in brandstofadditieven voor de scheepvaart, materialen (bio-bitumen) en energie. Bronnen hiervoor zijn reststromen van de productie van bio-ethanol, gemeentelijk snoeihout en oogstafval. De aandacht ligt vooral op de ontwikkeling van

nieuwe katalytische processen.

In YXY-fuels werkt chemiebedrijf Avantium samen met de papierindustrie om cellulose-reststromen om te zetten naar energiedragers en bouwstenen voor de chemie. Wageningen UR voegt daaraan een geotrooieerd katalytisch kraakproces toe om de vrijkomende lignine-ketens te depolymeriseren tot fenolen. Warmte en elektriciteit zijn nuttige bijproducten. Het project CatchBio is meer academisch van aard. In dit programma werken vooral universiteiten (Wageningen, Utrecht, Amsterdam, Eindhoven, Groningen) samen aan nieuwe katalysatoren die niet op edelmetalen zijn gebaseerd en minder energie verbruiken. Het gaat om fundamenteel onderzoek met een sterke betrokkenheid van bedrijven.

Info: www.wageningenur.nl/lignineplatform, richard.gosselink@wur.nl