

Lignine

Groene grondstof voor chemicaliën en materialen

JAN VAN DAM, PAULIEN HARMSSEN, HARRIËTTE BOS,
RICHARD GOSSELINK



Lignine

Groene grondstof voor chemicaliën en
materialen

Jan van Dam, Paulien Harmsen, Harriëtte Bos, Richard Gosselink

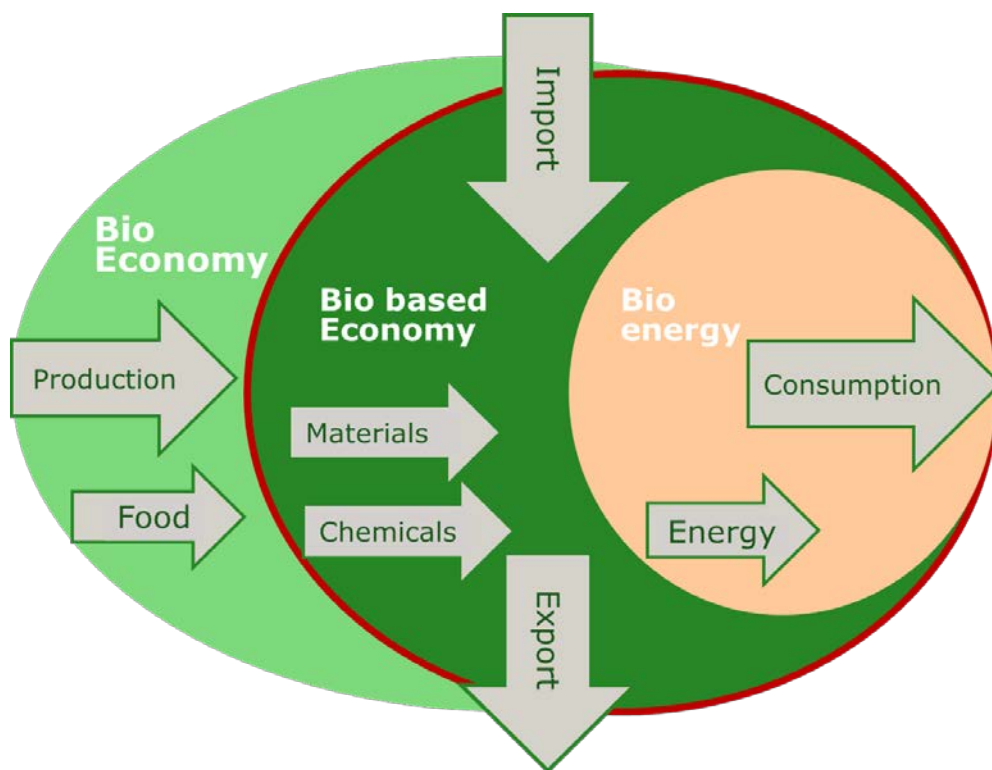
Uitgegeven in de reeks “Groene Grondstoffen”

- Kunstmatige fotosynthese; Voor de omzetting van zonlicht naar brandstof, Robin Purchase, Huib de Vriend en Huub de Groot, editors: Paulien Harmsen en Harriëtte Bos, vertaling: Bruno van Wayenburg (2015)
- Catalogus biobased verpakkingen, Karin Molenveld en Martien van den Oever (2014)
- Groene bouwstenen voor biobased plastics; Biobased routes en marktontwikkeling, Paulien Harmsen, Martijn Hackmann (2012)
- Catalogus biobased bouwmaterialen; Het groene bouwen, Jan van Dam, Martien van den Oever (2012)
- Biocomposieten 2012; Natuurlijke vezels en bioharsen in technische toepassingen, Martien van den Oever, Karin Molenveld, Harriëtte Bos (editor) (2012)
- Biobased Plastics 2012, Christiaan Bolck, Jan Ravenstijn, Karin Molenveld, Paulien Harmsen (editor) (2011)
- Microalgen; het groene goud van de toekomst? Grootschalige duurzame kweek van microalgen voor de productie van bulkgrondstoffen, Hans Wolkers, Maria Barbosa, Dorinde Kleinegris, Rouke Bosma, Rene Wijffels, Paulien Harmsen (editor) (2011)
- Duurzaamheid van biobased producten; Energiegebruik en broeikasgas-emissie van producten met suikers als grondstof, Harriëtte Bos, Sjaak Conijn, Wim Corré, Koen Meesters, Martin Patel (2011)
- Bioraffinage; Naar een optimale verwaarding van biomassa, Bert Annevelink, Paulien Harmsen (2010)
- Agrificatie en de Biobased Economy; Een analyse van 25 jaar beleid en innovatie op het gebied van groene grondstoffen, Harriëtte Bos (2008)
- Doorbreken van de innovatieparadox; 9 voorbeelden uit de biobased economy, Christiaan Bolck, Paulien Harmsen (2007)
- Weekmakers; groene grondstoffen bieden nieuwe mogelijkheden, Karin Molenveld (2006)

Deze en oudere uitgaven zijn te downloaden van www.groenegrondstoffen.nl

Voorwoord

De bioeconomy is dat deel van de economie dat is gebaseerd op plantaardige of dierlijke grondstoffen. Deze grondstoffen, gewassen en reststromen die worden geproduceerd door bosbouw, landbouw en voedingsmiddelenindustrie, worden ingezet voor voedsel, diervoeder en niet-voedsel toepassingen. De biobased economy is daar een onderdeel van en omvat alle economische bedrijvigheid gebaseerd op plantaardige en dierlijke grondstoffen, met uitzondering van humane voeding en veevoer. Ofwel, de biobased economy betreft alle niet-voedsel toepassingen van biomassa zoals materialen, chemicaliën, transportbrandstoffen en energie (Figuur 1).



Figuur 1: De Biobased economy als onderdeel van de Bioeconomy.

In de chemische industrie wordt momenteel steeds meer biomassa ingezet als grondstof ter vervanging van de schaarser wordende aardolie. Voorgaande edities in de reeks Groene Grondstoffen hebben verschillende onderwerpen binnen de biobased economy behandeld waarbij inhoudsstoffen van biomassa zoals suikers en oliën al veelvuldig zijn besproken. Een in dit verband nog onderbelichte inhoudsstof is lignine, een natuurlijk polymeer van aromatische moleculen dat voorkomt in houtige of

lignocellulose biomassa zoals bomen, struiken, grassen en ook planten. Lignine fungeert als een lijmstof en geeft bescherming aan de plant. Een boom bestaat gemiddeld voor een kwart uit lignine en lignine is na cellulose de meest voorkomende organische verbinding op aarde.

Lignine komt in grote hoeveelheden vrij bij het maken van papier of het isoleren van cellulose uit hout. Lignine geeft de bruine kleur aan papier en moet verwijderd worden wanneer wit papier gewenst is. Daarnaast laten de technologische ontwikkelingen op het gebied van bioethanolproductie uit lignocellulose (zogenaamde 2^e generatie biobrandstoffen) zien, dat het aannemelijk is dat de hoeveelheid lignine die op de markt komt sterk zal toenemen.

Het merendeel van de geproduceerde lignine komt momenteel echter niet op de markt maar wordt gebruikt als energiebron. De verwachting is dat in de toekomst lignine ook voor hoogwaardiger toepassingen kan worden ingezet. Lignine is immers de grootste natuurlijke bron van aromatische verbindingen. Aromatische chemicaliën worden toegepast in veel van onze dagelijkse producten zoals plastic, bijvoorbeeld PET flessen, en synthetische vezels voor kleding en tapijt.

De mogelijkheden voor het gebruik van lignine zullen in dit boekje verder worden toegelicht. Deze uitgave heeft als doel meer informatie te geven over de eigenschappen van lignine en de vele mogelijkheden die lignine biedt als grondstof voor chemicaliën en materialen voor de biobased economy.

Met dit boekje geven we een actueel overzicht van de huidige en toekomstige mogelijkheden van lignine en we hopen dat de inhoud de lezers zal boeien en dat het een bijdrage zal leveren aan de verdere transitie naar de biobased economy. De quote *'Lignine, je kunt er alles mee behalve geld verdienen'* zal daarmee voorgoed tot het verleden gaan behoren.

Inhoudsopgave

1	Inleiding	7
2	Lignine.....	9
2.1	Lignine in de plant.....	9
2.2	Basisbouwstenen van lignine	10
2.3	Chemische en fysische eigenschappen	13
3	Industriële productie van lignine	15
3.1	Inleiding	15
3.2	Kraftproces.....	15
3.3	Sulfietproces	17
3.4	Sodaproces	17
3.5	Overzicht industriële lignine productie.....	19
4	Lignineproductie in bioraffinageprocessen	23
4.1	Inleiding	23
4.2	Voorbehandeling in bioraffinage	23
4.3	Organosolv proces.....	25
4.4	Bioraffinage voorbeeld	26
4.5	Overzicht lignineproductie op pilot en demo schaal	28
4.6	Verwachte toename lignineproductie in de nabije toekomst	28
5	Toepassingen van lignine	33
5.1	Inleiding	33
5.2	Lignine als energiebron	33
5.3	Lignine als macromolecuul	34
5.4	Lignine als chemische bouwsteen	36
5.5	Samenvatting	38
6	Conversie van lignine voor de productie van chemicaliën	41
6.1	Inleiding	41
6.2	Conversietechnologieën voor lignine	43
6.3	Meest kansrijke technologieën	47
7	Ontwikkelingen en toekomstperspectief.....	49
8	Referenties	51
	Colofon	54

1 Inleiding

Plantaardige grondstoffen spelen een sleutelrol bij de transitie van de huidige economie, voornamelijk gebaseerd op fossiele koolstofbronnen, naar de biobased economy. Eerste-generatie processen voor biotechnologische of chemische omzettingen van suiker naar bijvoorbeeld bioethanol maken gebruik van grondstoffen die ook voor voeding worden gebruikt zoals tarwe, mais, bieten en aardappelen. Met een toenemende vraag naar grondstoffen zal meer van de biomassa die wordt geproduceerd benut moeten worden, met name ook de niet-eetbare delen. Juist de niet-eetbare biomassa, lignocellulose, bevat over het algemeen lignine. In tweede-generatie bioraffinage processen die voor deze grondstoffen worden ingezet wordt de lignocellulose biomassa, bestaande uit hoofdzakelijk cellulose, hemicellulose en lignine, via chemische en/of enzymatische processen omgezet tot suikers, die geschikt zijn voor fermentatie of chemische omzettingen tot bioethanol of andere chemische bouwstenen. De lignine (figuur 2) in deze biomassa wordt nu nog gezien als een moeilijke nevenstroom die alleen geschikt is als energiebron.



*Figuur 2: Geïsoleerde lignine in poedervorm en lignine bewerkt tot olie.
(Foto: Wageningen Food and Biobased Research)*

Gezien de interessante chemische structuur van lignine, en de op termijn voorziene schaarste aan fossiele grondstoffen, mag worden verwacht dat er een aanzienlijke potentie is voor de inzet van lignine, niet alleen voor energie maar juist ook voor de productie van chemicaliën en materialen. De huidige lignineproductie in de

papierindustrie bedraagt wereldwijd ca. 200 miljoen ton per jaar.¹ Het overgrote deel hiervan wordt ingezet in de papierpulpfabriek als energiebron voor de productie van stoom en proceswarmte. Deze hoeveelheid lignine is circa twee maal zoveel als het volume van de huidige wereldwijde productie van fossiele aromatische chemicaliën zoals benzeen, tolueen, xyleen (samen BTX genoemd), de grondstoffen voor bijvoorbeeld fenol en tereftaalzuur. Voor de vervanging van fossiele aromaten zal op termijn de hoeveelheid lignine, die niet wordt toegepast als energiebron, aanzienlijk moeten groeien. Daarnaast zullen de omzettingsprocessen voor de productie van aromatische chemicaliën in de komende jaren verder moeten worden ontwikkeld.

Voor de ontwikkeling van nieuwe commerciële toepassingen van lignine is het van belang goed te kijken naar de essentiële rol die lignine vervult voor de plant. Lignine werkt als lijmstof die de plant stevigheid biedt, maar is ook waterafstotend en antimicrobieel, beschermt tegen UV stralen en werkt als antioxidant. Het zijn deze specifieke eigenschappen die mede het leven op het land mogelijk hebben gemaakt en die gedurende de meer dan 400 miljoen jaar evolutionaire ontwikkeling van landplanten zijn doorgegeven. Maar deze eigenschappen van lignine kunnen ook voor verschillende toepassingen worden ingezet, variërend van houtlijm, bitumenvervanger in asfalt, chemische bouwstenen voor polymeren, antioxidanten en surfactants, tot grondstof voor biobrandstoffen en andere energiedragers.

In dit boekje beschrijven we de potentie van het gebruik van lignine voor een scala aan toepassingen. Eerst wordt de ligninestructuur, de functie van lignine en het voorkomen in de natuur besproken. Daarna worden de huidige en mogelijk toekomstige productieprocessen van lignine beschreven. De meest kansrijke toepassingen zullen vervolgens worden benoemd en tot slot zal het toekomstperspectief voor lignine als industriële grondstof worden aangegeven.

¹ Ter vergelijking: de totale wereldwijde productie van kunststoffen is circa 300 miljoen ton per jaar.

2 Lignine

2.1 Lignine in de plant

Lignine, de houtstof in bomen, is een organische koolstofrijke verbinding die voornamelijk voorkomt in het verhoude deel van de celwand van plantaardige biomassa. De naam lignine is afgeleid van het Latijnse woord *lignum* wat 'hout' betekent. Lignine geeft bescherming en stevigheid aan de plant en komt voor in alle hogere landplanten. Het is een essentieel bestanddeel voor planten om rechtop te kunnen blijven staan en watertransport door de stengel mogelijk te maken. Bekende voorbeelden van hoog lignine-houdende gewassen zijn in de eerste plaats naaldhout en loofhout, maar ook de stengels van planten zoals granen, grassen, suikerriet, riet of bamboe bevatten lignine. Ook in de bast, stengels of bladnerven van kruiden of andere gewassen (aardappel, tomaat, komkommer) wordt lignine in variërende hoeveelheden aangetroffen.

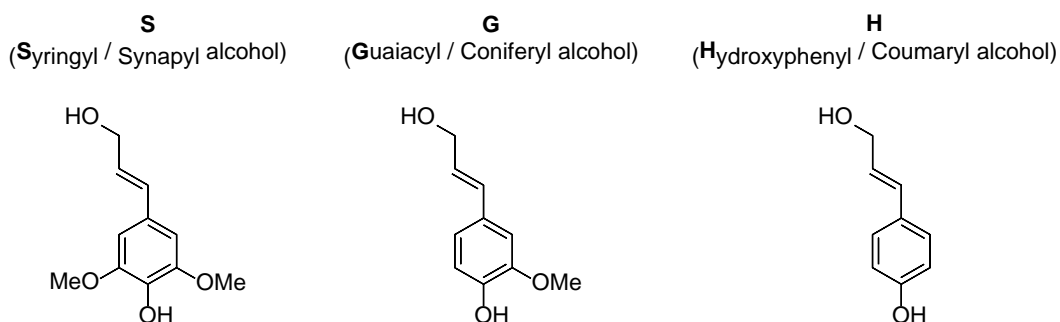
Ongeveer 18 tot 30 procent van het drooggewicht van lignocellulose biomassa bestaat uit lignine. De hoeveelheid lignine varieert per plant en de gemiddelde gehalten aan lignine en koolhydraten zijn in onderstaande tabel weergegeven.

Tabel 1: Gehalte lignine en koolhydraten in plantaardige grondstoffen (bron: www.ecn.nl/phyllis2)

Plant type	Bestanddeel	Ligninegehalte (%)	Koolhydraatgehalte (%)
Loofhout	Stam	18-25	67-75
Naaldhout	Stam	25-33	67-75
Grassen	Suikerriet bagasse	19-20	60-69
	Miscanthus	19-20	60-67
	Switchgras	19-20	60-66
Granen	Maisstengels	18-19	57-64
	Tarwestro	15-21	57-67
	Rijststro	10-14	54-60
	Gerststro	15-23	60-70
	Rijstkaf	20-22	48-50

2.2 Basisbouwstenen van lignine

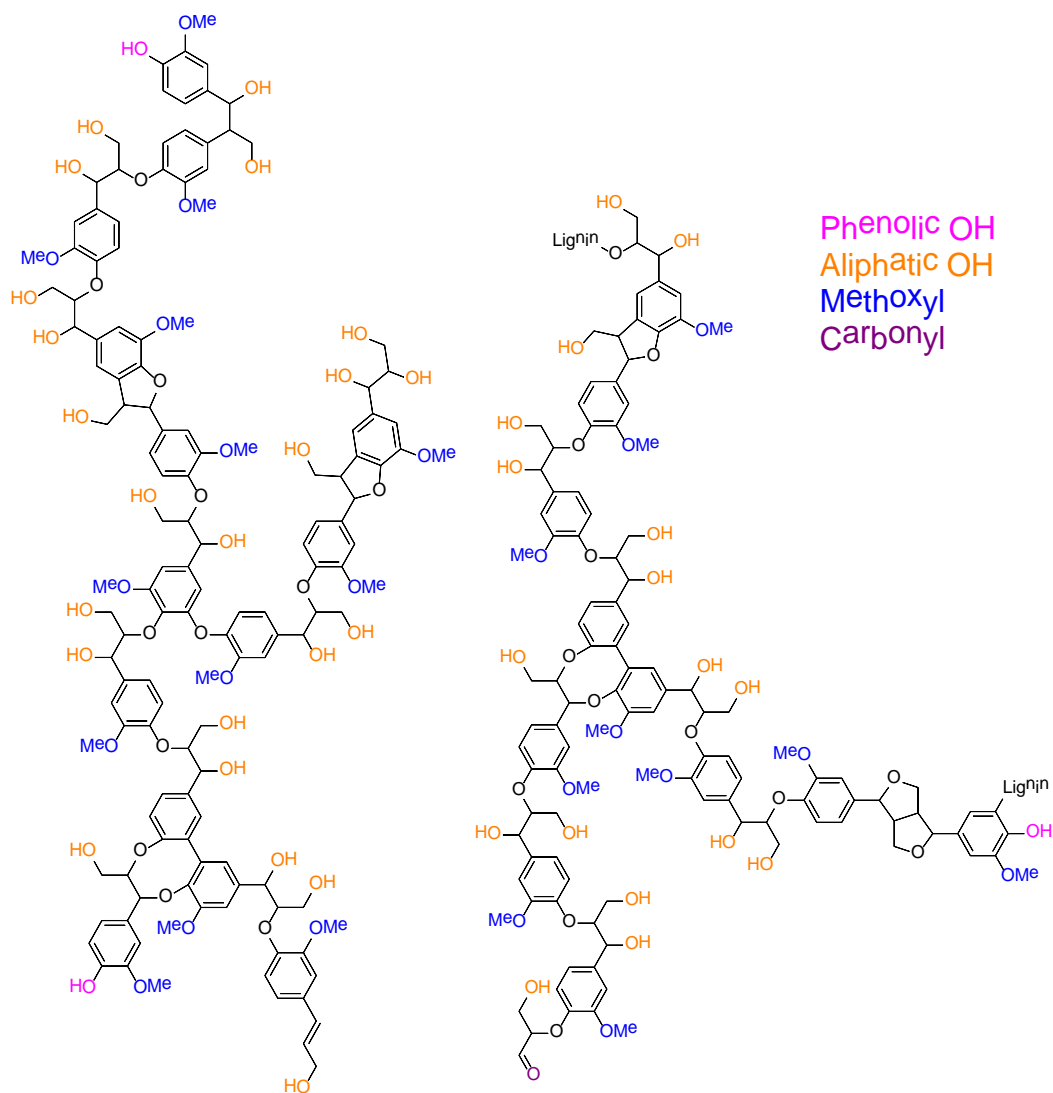
In de plant worden de 3 basisbouwstenen (monomeren) van lignine gevormd via biosyntheseroutes van meerdere stappen uit het aminozuur fenylalanine. Deze basisbouwstenen zijn sinapyl alcohol (S), coniferyl alcohol (G) en *p*-coumaryl alcohol (H) en zijn verschillend in het aantal aangehechte methoxyl-groepen (OMe) (Figuur 3). Op deze wijze is alle lignine opgebouwd uit basiseenheden van 9 koolstofatomen (C₉). In naaldbomen komen guaiacyl eenheden (G), die worden gevormd uit coniferyl alcohol, dominant voor, in loofbomen komen naast guaiacyl (G) veel syringyl eenheden (S) voor, die uit sinapyl alcohol ontstaan. In grassen is een aanzienlijk aandeel van de lignine gevormd uit coumaryl alcohol, die hydroxyphenyl eenheden geeft (H) waaraan geen methoxyl-groepen gesubstitueerd zijn.



Figuur 3: De basisbouwstenen van lignine: sinapyl alcohol (S), coniferyl alcohol (G) en coumaryl alcohol (H).

Veel van de specifieke eigenschappen van lignine worden toegeschreven aan de aanwezigheid van de aromatische ringstructuur.

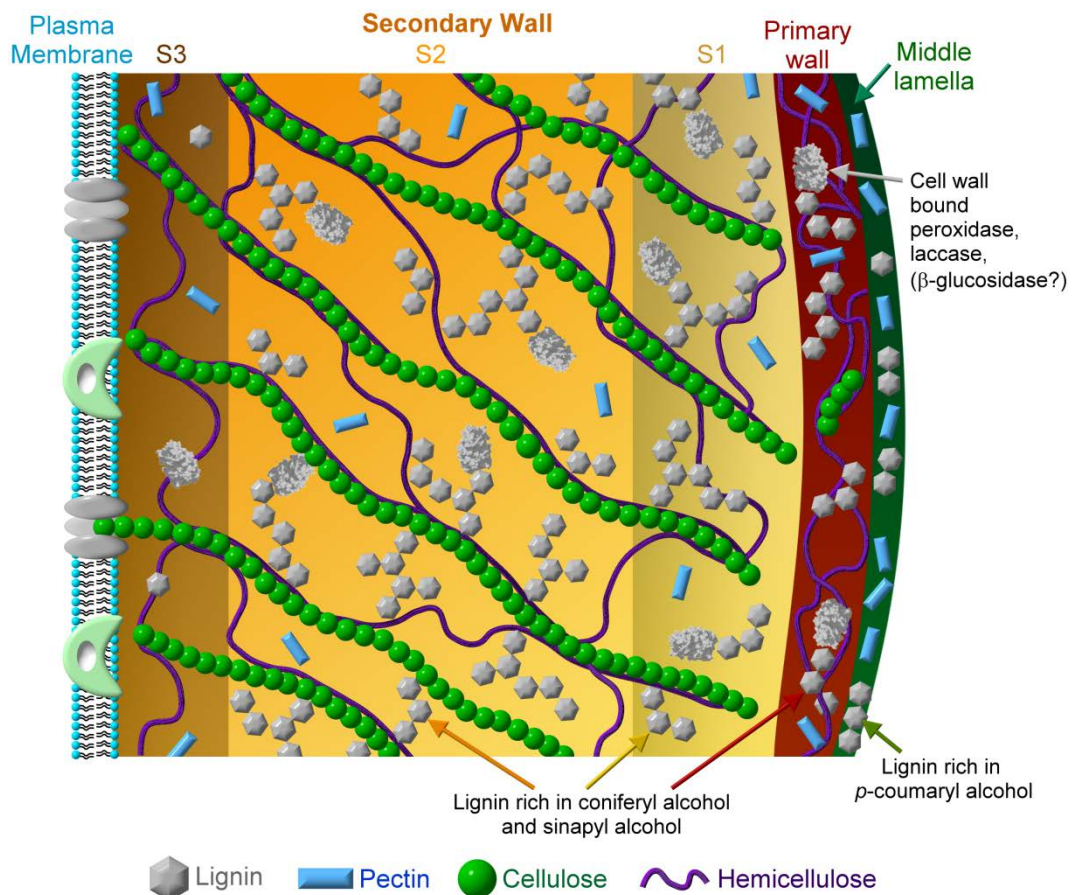
Polymerisatie van de ligninebouwstenen S, G en H in de plant wordt gekatalyseerd door meerdere enzymen waaronder laccase en peroxidase. Het polymeer lignine bestaat uit een verknoopt netwerk met een molecuulmassa van 2.000-10.000 Dalton (Figuur 4).



Figuur 4: Polymere ligninestructuur van naalddhout [1]

Lignine is een polymeer waarin geen regelmatig repeterende structuren worden gevonden, dit in tegenstelling tot andere natuurlijke polymeren zoals de koolhydraten cellulose en zetmeel die zijn opgebouwd uit repeterende glucose eenheden. Mede door deze repeterende eenheden kunnen deze natuurlijke polymeren een (semi) kristallijne structuur vormen. Lignine heeft geen ordelijk repeterende eenheden en heeft daarom

geen kristallijn karakter maar uitsluitend een ongeordende structuur van aromatische ringen. Van deze aromatische ringen is bekend dat deze een sterke onderlinge affiniteit bezitten, waardoor ze kunnen stapelen. Daarnaast heeft lignine veel interacties met andere componenten in de plant (zie figuur 5), waardoor lignine niet eenvoudig te isoleren is.



Figuur 5: De structuur van lignocellulose, met toestemming overgenomen uit [2].

De karakteristieke bruine kleur van lignine wordt veroorzaakt door de vele en verschillende geconjugeerde aromatische ringen, die een hoge elektronendichtheid vertonen waarmee licht van verschillende golflengten, inclusief licht in het UV spectrum, wordt geabsorbeerd.

2.3 Chemische en fysische eigenschappen

De chemische en fysische eigenschappen van geïsoleerde lignine hangen in sterke mate af van de gebruikte biomassa grondstof en het toegepaste isolatie- en productie proces (zie hoofdstuk 3). Hierdoor varieert de zuiverheid en molecuulmassa van de geïsoleerde lignine wat effect heeft op de oplosbaarheid, reactiviteit, thermische stabiliteit, smeltgedrag en reologie.

Lignine zoals het voorkomt in de plant (natieve lignine) heeft andere eigenschappen dan geïsoleerde lignine. De reactiviteit van native lignine met en hechting aan celwand bestanddelen in de plant is groot en zorgt voor onderlinge versteviging tussen cellen in de weefsels. Gedurende groei en de veroudering van de plant worden de bindingen van lignine door externe stress (mechanische beschadiging, UV straling, microbiële aantasting) verstevigd en gerepareerd waardoor meer verdichte structuren ontstaan. Tijdens de isolatie van lignine door middel van extractie moeten deze bindingen worden verbroken en moet de lignine worden gescheiden van de overige bestanddelen. Er bestaan verschillende methodes om dat te doen, deze worden beschreven in de volgende twee hoofdstukken.

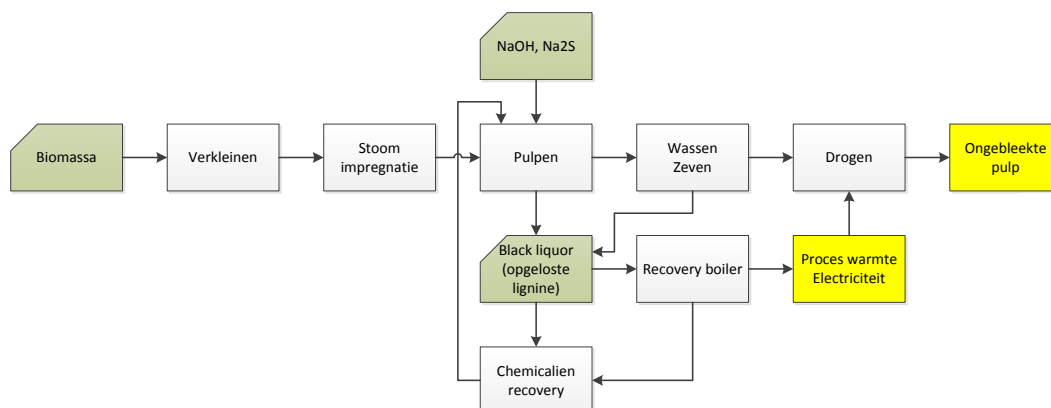
3 Industriële productie van lignine

3.1 Inleiding

Momenteel wordt het grootste deel van de lignine geproduceerd door de pulp- en papierindustrie. Voor het maken van papier of cellulosepulp moet lignine uit de lignocellulose biomassa verwijderd worden. Door de specifieke structuur van het cellulose-lignine complex is dit een bewerkelijk proces. Verschillende processen zijn ontwikkeld waarvan het kraft-, sulfiet- en het sodaproces het meest bekend zijn. Omdat er diverse pulp- en fractioneringsprocessen worden ingezet in de pulpindustrie leidt dit ook tot diverse type lignines. De verschillende pulpprocessen en resulterende lignines worden in dit hoofdstuk beschreven.

3.2 Kraftproces

Het belangrijkste hedendaagse pulpproces is het kraftproces waarin de lignine wordt vrijgemaakt uit naald- en loofhout onder alkalische condities (hoge pH) door toevoeging van natrium sulfide (Na_2S) en natronloog (NaOH) (Figuur 6).



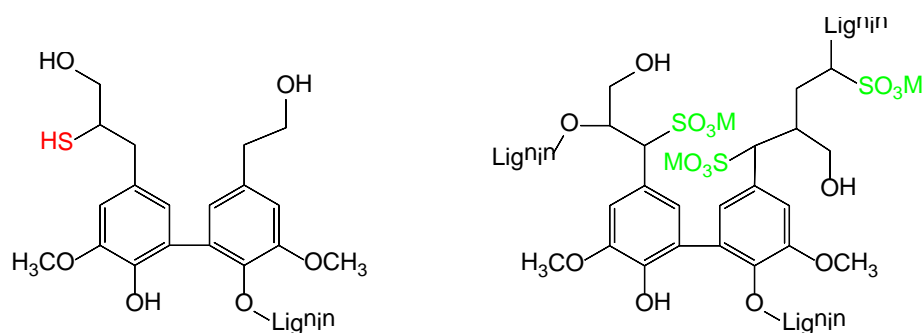
Figuur 6: Schematische weergave van het kraftproces

De lignine wordt gedeeltelijk afgebroken (gedepolymeriseerd) en zwavel wordt in de ligninestructuur ingebouwd (Figuur 7) waardoor de ligninefragmenten oplosbaar worden in de pulpvloeistof. Deze pulpvloeistof met de opgeloste lignine en de gebruikte chemicaliën (spent liquor) noemt men de 'black liquor' vanwege zijn donkere kleur. Kraftlignine, ook wel sulfaatlignine genoemd, heeft een karakteristieke sterke geur waardoor het als zodanig voor veel toepassingen ongeschikt is.

De moderne kraftpulpfabrieken hebben een hoge efficiëntie in hun afvalopwerking. De black liquor wordt in de recovery boiler opgewerkt voor de terugwinning van de chemicaliën en de lignine wordt tijdens het proces verbrand om de pulpfabriek te voorzien van procesenergie. Uit de recovery boiler komt dus geen lignine vrij. Verreweg de grootste hoeveelheid pulp voor papier en karton wordt via het kraftproces geproduceerd. Dit is door de schaal en efficiëntie het goedkoopste proces.

Slechts een fractie van de black liquor wordt opgewerkt tot kraftlignine via andere processen (zie paragraaf 3.5). Kleine hoeveelheden kraftlignine zijn beschikbaar op de markt voor technische toepassingen. Momenteel produceren slechts twee bedrijven, Westrock in de VS en Domtar in Canada, kraftlignine op een commerciële schaal van circa 85 kton/jaar (Tabel 2). Sinds 2015 heeft Stora Enso de kraftlignine productie opgestart met een maximale capaciteit van 50 kton/jaar.

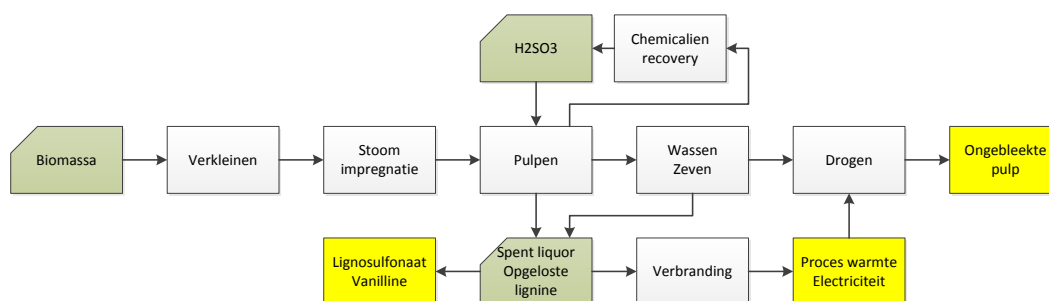
Omdat een moderne kraftpulpfabriek meer energie produceert dan nodig is voor de pulpproductie zou het overvloedige deel van de lignine die wordt geschat op 25% [3], commercieel ingezet kunnen worden. Deze benadering zou toepasbaar zijn voor de meeste kraftpulpfabrieken, waardoor tevens een belangrijk knelpunt in de beperkte verwerkingscapaciteit van de recovery boiler kan worden weggenomen en de productiecapaciteit van pulp verder worden verhoogd [4]. Er moet dan echter wel een isolatie proces voor de lignine worden geïmplementeerd.



Figuur 7: Vereenvoudigde structuren van lignine. met ingebouwde zwavelgroepen. Links kraftlignine met een thiol groep (-SH) en rechts lignine uit het sulfietproces met ingebouwde lignosulfonaat groepen (-SO₃M) [5].

3.3 Sulfietproces

Naast het kraftproces wordt ook het sulfietproces op industriële schaal toegepast. Bij dit proces wordt een waterige oplossing van zwaveldioxide (H_2SO_3) gebruikt bij verschillende lage zuurgraden (pH) (Figuur 8). Het voordeel van het sulfietproces is dat het een zeer zuivere cellulosepulp produceert (dissolving pulp), geschikt voor bijvoorbeeld de productie van textielvezels zoals viscose. Sulfonaatgroepen (SO_3^-) worden bij dit proces in de ligninestructuur ingebouwd (Figuur 7) en lignine geproduceerd in het sulfietproces wordt daarom lignosulfonaat genoemd.



Figuur 8: Schematische weergave sulfietproces

Vanwege de sulfonaatgroepen zijn de meeste lignosulfonaten goed wateroplosbaar, wat hen onderscheidt van de meeste andere lignines. Het sulfietproces verwijdert lignine niet selectief en ook lignine-koolhydraat complexen worden oplosbaar gemaakt. Gezuiverde lignosulfonaat kan worden verkregen door de koolhydraatverontreinigingen te verwijderen via fermentatie, chemische omzetting, ultrafiltratie of selectieve precipitatie [3].

Momenteel wordt per jaar ongeveer 1000 kton lignosulfonaat geproduceerd door verschillende bedrijven (zie tabel 2). Lignosulfonaten worden toegepast als additief in cement en olieboorvloeistoffen (plasticizer) of als dispergeermiddel voor slecht oplosbare chemicaliën. Verder dient lignosulfonaat als grondstof voor de productie van vanilline door de Noorse partij Borregaard en het oplosmiddel dimethylsulfoxide (DMSO).

3.4 Sodaproces

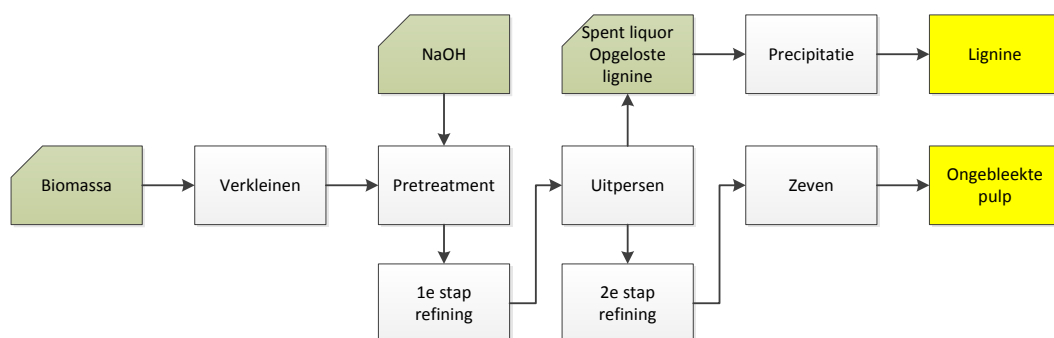
Het sodaproces is een alkalisch- of loogpulpproces, waarbij natriumhydroxide (NaOH) in plaats van zwavelhoudende chemicaliën (sulfide of sulfiet) wordt gebruikt om de lignine te extraheren uit lignocellulose biomassa (Figuur 9 en Figuur 10). Dit proces

wordt met name ingezet voor het pulpen van niet-hout gewassen zoals graanstro, gras, bamboe, vlas, of hennep(scheven). Deze grondstoffen bevatten minder lignine dan hout en de lignine bestaat uit iets andere bouwstenen, daarom zijn minder extreme condities nodig.



Figuur 9: Lignine uit het sodaproces. (Foto: Wageningen Food and Biobased Research)

Het sodaproces is al een heel oud proces, in feite de voorloper van het kraftproces. De zogenaamde sodalignine wordt uit de pulpvloeistof teruggewonnen via zure precipitatie. Dit levert een zwavelvrije lignine op [6-8]. Commerciële productie van soda lignine ligt rond de 5-10 kton per jaar (zie tabel 2). Deze zwavelvrije soda lignine wordt onder meer toegepast in fenol-formaldehyde harsen, composieten, als anti-oxidant, antibiotica, in diervoeder, als kleurstofdispersiemiddel en in beton (zie www.greenvalue-sa.com).



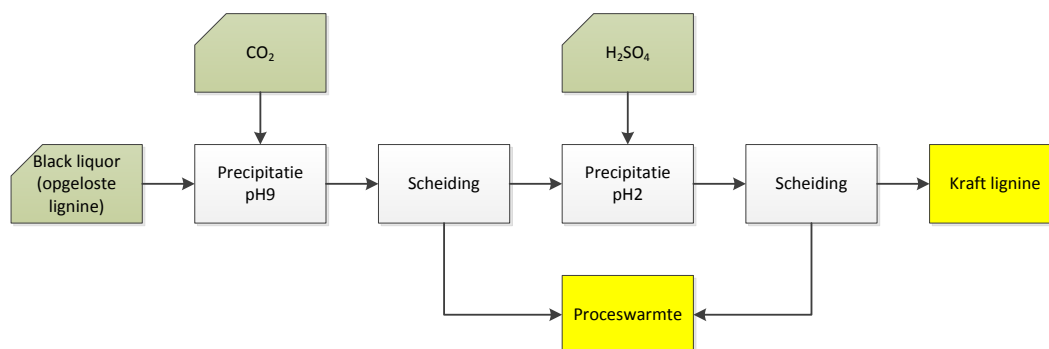
Figuur 10: Schematische weergave van het sodaproces

3.5 Overzicht industriële lignine productie

In tabel 2 zijn de industriële processen voor de commerciële productie van lignine uit lignocellulose weergegeven.

Ingevity (voorheen Westrock, kraftlignine) en de producenten van lignosulfonaten gebruiken een geïntegreerd pulp- en lignine isolatie proces. Recent gestarte producenten van lignine maken gebruik van speciaal ontwikkelde lignineprecipitatie en -isolatie processen. Zo maken zowel Domtar (gestart in 2013) als Stora Enso (gestart in 2015) gebruik van het LignoBoost proces.

Dit LignoBoost proces is ontwikkeld door Innventia in Zweden en wordt vermarkt door Metso. In Figuur 11 wordt dit proces schematisch weergegeven. De black liquor wordt aangezuurd met koolstofdioxide tot een pH van 9, waarna een scheiding plaatsvindt tussen lignine en de black liquor. De lignine wordt daarna met zwavelzuur verder aangezuurd tot pH 2 waardoor de lignine neerslaat. De lignine wordt vervolgens met behulp van een bandfilter gescheiden van de vloeistof en gedroogd.



Figuur 11: Schematische weergave van het LignoBoost proces [9].

Greenvalue produceert sodalignine uit gras en stro, door na het pulpen de black liquor aan te zuren met zwavelzuur tot lage pH. Hiervoor gebruikt men het zogenaamde Lignin Precipitation System (LPS) [7]. Daarna vindt er een scheiding plaats van de geprecipiteerde lignine en de black liquor, waarna de lignine wordt nabehandeld bij 60°C. De lignine wordt vervolgens op een filterpers gewassen met water en gedroogd.

Tabel 2: Commerciële productie van lignine voor (niet-energetische) doeleinden (status 2016)

Proces	Bedrijf	Grondstof	Lignine productie (kton/j)	Lignine isolatie proces	Lignine zwavelhoudend	Zuiverheid lignine	Producten	Huidige toepassing lignine	URL
Kraft	Ingevity (US) Voormalig WestRock daarvoor Mead-westvaco	Naald-bomen	60	Eigen technologie	Ja	Hoog	Cellulose pulp en kraftlignine	Na sulfonering toepassing in cement, composieten en harsen.	www.westrock.com
Kraft	Domtar (Can)	Naald- en loofbomen	25	Ligno-Boost	Ja	Hoog	Cellulose pulp en lignine (BioChoice™)	Evaluatie van mogelijke toepassingen gestart	www.domtar.com
Kraft	Stora Enso (FIN)	Naald-bomen	50	Ligno-Boost	Ja	Hoog	Cellulose pulp en kraftlignine	Evaluatie van mogelijke toepassingen gestart, huidige applicatie als biofuel	www.storaenso.com

Proces	Bedrijf	Grondstof	Lignine productie (kton/j)	Lignine isolatie proces	Lignine zwavelhoudend	Zuiverheid lignine	Producten	Huidige toepassing lignine	URL
Sulfiet	Borregaard (NO) TEMBEC (CA, FR, US), Domsjö Fabriker (SE) La Rochette Venizel (FR), Nippon Paper Chemicals (JPN)	Naald- en loofbomen	1000	Ieder eigen technologie	Ja	Laag	Hoge zuiverheid cellulose pulp, bioethanol, vanillin, lignosulfonaten	In cement, asfalt, harsen	www.borregaard.com www.domsjo.adityabirla.com www.tembec.com www.npchem.co.jp
Soda	Greenvalue (CH)	Niet-houtige biomassa	5-10	LPS systeem	Nee	Hoog	Cellulose pulp, soda lignine	In harsen, cement, antibiotica, diervoeder	www.greenvalue-sa.com

4 Lignineproductie in bioraffinageprocessen

4.1 Inleiding

Zoals beschreven in het vorige hoofdstuk worden -voor het verwerken van lignocellulose biomassa tot cellulosepulp en lignine op industriële schaal- zure, basische of zwavelhoudende chemicaliën gebruikt in combinatie met een hoge temperatuur om de lignocellulose celwandstructuur te verbreken. Daarbij is er minder aandacht voor de kwaliteit van de nevenstromen die naast de cellulose vezels ontstaan. Deze worden vaak verbrand en ingezet voor het opwekken van energie.

Op dit moment wordt veel onderzoek gedaan naar processen op kleinere schaal die lignocellulose biomassa onder zo mild mogelijke condities (beperkt gebruik van chemicaliën, lagere temperaturen) kunnen afbreken. Daarnaast is er meer aandacht voor de nevenstromen, zoals lignine, omdat er wordt gestreefd naar optimale benutting van de beschikbare biomassa. Het scala aan mogelijke toepassingen wordt daarmee veel breder. Dit hoofdstuk geeft meer inzicht in de processen die momenteel in ontwikkeling zijn voor de verwerking van lignocellulose biomassa tot verschillende producten.

4.2 Voorbehandeling in bioraffinage

4.2.1 Inleiding

De pulpprocessen die zijn ontwikkeld voor de verwijdering van lignine uit hout voor de productie van cellulose- en papierpulp (zie hoofdstuk 3) kunnen worden beschouwd als de voorlopers van de huidige bioraffinageprocessen, waarbij de biomassa zich niet beperkt tot hout en de eindproducten niet beperkt blijven tot cellulosepulp.

Voor de productie van papier is het noodzakelijk dat de celluloseketens zoveel mogelijk intact blijven (lange ketens) voor het verkrijgen van sterk papier. Echter, voor de productie van 2^e generatie brandstoffen, zoals bioethanol uit biomassa, moet de cellulose volledig worden afgebroken tot monomere glucose eenheden om het geschikt te maken als grondstof voor fermentatie. In het algemeen worden suikers uit biomassa die als grondstof moeten dienen voor fermentatie “fermenteerbare suikers” genoemd.

Door de grote verscheidenheid aan grondstoffen en eindproducten in bioraffinage zijn er verschillende methoden ontwikkeld voor de verwerking van lignocellulose biomassa. Fermenteerbare suikers vormen veelal het hoofdproduct en lignine is het belangrijkste nevenproduct.

4.2.2 Voorbehandeling

De eerste stap in bioraffinage, het verbreken van de lignocellulose celwandstructuur, wordt voorbehandeling, ontsluiting of 'pretreatment' genoemd. Het wordt gezien als een cruciale verwerkingsstap in de omzetting van lignocellulose tot fermenteerbare suikers.

Technologieën voor het produceren van suikers uit lignocellulose kunnen grofweg worden ingedeeld in selectieve suikerextractie methoden en selectieve lignine-extractie methoden. Uiteraard zijn er ook uitzonderingen: bij bepaalde voorbehandelingsmethoden vinden suikerafbraak en lignineverwijdering gelijktijdig plaats. Bij de meeste methoden worden de polymere koolhydraten door enzymen afgebroken tot monomere eenheden geschikt voor fermentatie. Ook zijn er methoden die rechtstreeks leiden tot monomere suikers zonder het gebruik van enzymen (bijvoorbeeld hydrolyse met geconcentreerd zuur).

4.2.3 Selectieve suikerextractie

Doel: Isolatie van monomere suikers (C6- en C5-suikers)

Methoden: Belangrijkste methoden voor de selectieve extractie van suikers zijn zuur-gekatalyseerde stoomexplosie, licht-zure ontsluiting en heet water extractie, gevolgd door enzymatische hydrolyse.

Bottlenecks: In het algemeen worden deze voorbehandelingen uitgevoerd bij verhoogde druk en temperaturen waarbij afbraakproducten van suikers worden gevormd (HMF, furfural), die remmend kunnen werken bij fermentatie. Bovendien kan recondensatie van opgeloste lignine optreden en leiden tot remming van enzymen.

Mogelijke oplossingen: Om problemen tijdens fermentatie te voorkomen kan voorbehandeling van lignocellulose worden uitgevoerd in twee fasen waarbij eerst de suikers afkomstig van hemicellulose worden verwijderd (voornamelijk C5-suikers) en vervolgens de suikers van cellulose (C6-suikers). Ook zijn er mogelijkheden om de remmende afbraakproducten selectief te verwijderen vóór de fermentatie (detoxificatie).

4.2.4 Selectieve lignine-extractie

Doel: Isolatie van lignine

Methoden: Alkalische extracties (met calcium- of natriumhydroxide, ammoniak) zijn voor verwijdering van lignine de meest gangbare methodes. In het algemeen zijn de condities milder (lagere temperatuur en druk) dan bij de selectieve suikerextractie. Daarnaast is het mogelijk met bepaalde organische oplosmiddelen lignine selectief op te lossen. Deze pulpprocessen worden organosolv processen genoemd en worden uitgebreid beschreven in paragraaf 4.3.

Bottlenecks: Bij alkalische extracties wordt naast lignine deels ook hemicellulose geëxtraheerd. Daarnaast zijn belangrijke aandachtspunten het gebruik en terugwinning van chemicaliën en het verwerken van de reststromen.

Mogelijke oplossingen: Ook hier kan de voorbehandeling van lignocellulose worden uitgevoerd in twee fasen waarbij eerst de hemicellulose wordt verwijderd. Dit geeft een meer zuivere lignine en heeft ook als voordeel dat minder alkalische chemicaliën nodig zijn voor de extractie van lignine. Een andere manier om de lignocellulose celwand structuur te verbreken met minder chemicaliënverbruik is door het inzetten van micro-organismen (schimmels, bacteriën) en/of enzymen (laccases, peroxidases) die hout kunnen afbreken.

4.2.5 Stoomexplosie en andere ontwikkelingen

Wereldwijde ontwikkelingen op industriële schaal op het gebied van lignocellulose biomassa verwerking voor de productie van biobrandstoffen en –chemicaliën tonen aan dat stoomexplosie veruit de meest toegepaste voorbehandelingstechnologie is. Hierbij vormen fermenteerbare suikers het hoofdproduct en wordt lignine vaak ingezet als energiebron. Daarbij moet worden opgemerkt dat er geen "standaard" technologie bestaat voor stoomexplosie. Er zijn technologieaanbieders die reactoren in verschillende configuraties aanbieden waarbij stoomexplosie wordt gecombineerd met een scala aan chemische stoffen, zowel zuren als basen. Vaak worden processen geoptimaliseerd voor één type biomassa zoals maisstro of suikerrietbagasse.

Industriële activiteiten voor het verwerken van lignocellulose biomassa zijn voornamelijk gericht op het opschalen van de voorbehandeling tot pilot- of demonstratie schaal. Belangrijke doelen zijn een continu proces in plaats van batch, het kunnen verwerken van verschillende typen biomassa, en het behalen van hoge opbrengsten met lage kosten.

4.3 Organosolv proces

In de pulpprocessen beschreven in het vorige hoofdstuk wordt water als oplosmiddel gebruikt in combinatie met (anorganische) zuren en basen om de celwandstructuur te verbreken. De lignine die hierbij ontstaat is chemisch veranderd, waardoor de oorspronkelijke chemische reactiviteit is verminderd en de toepasbaarheid wordt beperkt. Door organische oplosmiddelen te gebruiken voor de ontsluiting van lignocellulose, zoals bijvoorbeeld ethanol of organische zuren, wordt lignine selectief opgelost. Deze zogenaamde organosolv pulpprocessen leiden tot de productie van een hoge kwaliteit cellulose gecombineerd met een hoge kwaliteit lignine. De water-onoplosbare organosolv lignine is met een lignine gehalte van >95% zuiverder dan lignine van chemische pulpen (kraft, sulfiet, soda).

Circa 30 jaar geleden, als gevolg van de oliecrisis, is er veel onderzoek gedaan naar deze processen als alternatief voor de bestaande pulpprocessen en als mogelijkheid om vanuit biomassa producten te maken, die nu uit aardolie worden geproduceerd. De belangrijkste organosolv processen zijn:

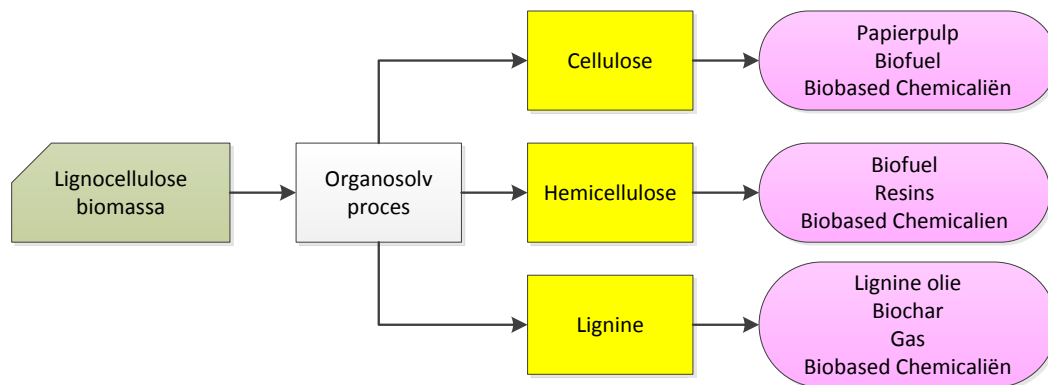
- ASAM, een 'Alkalisch Sulfiet Anthraquinon Methanol' pulpproces
- Organocell, methanol pulpproces gevolgd door een anthraquinon/NaOH pulp stap
- Lignol / Organosolv, pulpproces met ethanol, meer geschikt voor hardhout dan voor zachthout (voormalige Alcell technologie)
- Acetosolv, azijnzuur pulpproces met HCl als katalysator
- Acetocell, azijnzuur pulpproces zonder HCl als katalysator
- Milox, mierenzuur/waterstof peroxide pulpproces
- Avidel, mierenzuur/azijnzuur pulpproces (CIMV technologie)

De bovengenoemde processen hebben zich op pilot- en demonstratieschaal bewezen, maar zijn tot op heden slechts beperkt commercieel succesvol geweest. Dit komt met name door de grote concurrentie van de goedkope sulfiet- en kraftpulpen die op bulkschaal uit zachthout worden geproduceerd. De gevestigde pulpindustrie heeft tot dusver geen belang gehad bij het veranderen van het productieproces of van de grondstoffen.

Het organosolv pulpen van lignocellulose biomassa wordt echter gezien als één van de meest kansrijke technieken voor de productie van kwalitatief hoogwaardige cellulose én lignine uit hout en andere lignocellulose biomassa. De belangrijkste reden hiervoor is dat met deze technologieën (zwavelvrije) lignine kan worden geproduceerd, die gemakkelijk in een zuivere vorm geïsoleerd kan worden door het oplosmiddel te verwijderen. Daarnaast kan cellulose worden geproduceerd op relatief kleine schaal met een hoge zuiverheid en een hoge polymerisatiegraad (grote ketenlengte), waardoor deze niet zozeer voor papier maar juist voor andere hoogwaardige toepassingen kan worden ingezet.

4.4 Bioraffinage voorbeeld

Lignocellulose grondstoffen zoals snoei- en afvalhout, gras en stro, dat verzameld wordt door bijvoorbeeld natuurbeheer organisaties, waterschappen, gemeenten en boeren (coöperaties), kunnen als grondstof dienen voor een bioraffinagefabriek. De verschillende productstromen kunnen worden ingezet voor hoogwaardige toepassingen zoals in figuur 12 schematisch is weergegeven.



Figuur 12: Lignocellulose bioraffinage concept (bron: Lignovalue project)

- De cellulosefractie kan worden gebruikt voor de productie van bio-ethanol of papierpulp.
- Furfural, dat uit de hemicellulosefractie wordt gevormd, kan worden verwerkt tot een biobrandstof component of dienen als uitgangsmateriaal voor synthese van polymeren of als reactieve component van een biobased lijm of hars (furaanresin).
- De organosolv lignine kan via thermochemische omzetting tot een lignine-olie worden gevormd, die wordt gebruikt als houtlijm. Deze biobased en formaldehyde emissie-vrije houtlijmen zijn geschikt als binder voor bijvoorbeeld vezelplaten. Hierbij kunnen zowel de fossiele fenol als de carcinogene formaldehyde die nu worden gebruikt als binder worden vervangen.
- Een deel van de koolstof (char) en gassen die worden gevormd in thermochemische processen, kunnen worden gebruikt voor interne energievoorziening voor het proces.
- Voor de char zijn daarnaast verschillende mogelijkheden voor hoogwaardige toepassingen zoals in bitumen, actieve kool (filter, absorbent, pigment, inkten, toner, uv stabilisator, antistatisch additief) of als middel om verontreinigingen uit vervuilde grond te kunnen binden, en als bodemverbeteraar voor verhoging van bodemkoolstofgehalte.

Het merendeel van de producten, die door bioraffinage processen van lignocellulose grondstoffen worden geproduceerd, zullen ter vervanging van huidige petrochemische producten worden ingezet. Dit levert (naar verwachting) naast een forse besparing van

fossiele grondstoffen ook een forse besparing van CO₂ emissie op. Daarnaast kan het gebruik van lignine in houtlijmen leiden tot een aanzienlijke reductie van het gebruik van formaldehyde-houdende lijmen.

4.5 Overzicht lignineproductie op pilot en demo schaal

In Tabel 3 wordt een overzicht gegeven van de lignineproductie op pilot- en demoschaal bij de verschillende bioraffinageprocessen. De laatste jaren zijn er de volgende ontwikkelingen geweest:

- Zwavelvrije lignines uit organosolv processen worden geproduceerd op pilot schaal door verschillende bedrijven. Deze zuivere lignines worden getest in industriële applicaties zoals in binders en voor de productie van koolstofvezels.
- Er zijn meerdere initiatieven voor de extractie van kraftlignine, onder meer via de LignoBoost of LignoForce (zie tabel 3) technologie (Domtar, Stora Enso, Suzano, PFIInnovations, West Fraser)
- Dömsjö Fabriek heeft zijn lignosulfonaat capaciteit in 2012 vergroot van 60 kton naar 120 kton per jaar
- Biochemtex (Italië) heeft in oktober 2013 zijn demofabriek voor de productie van bioethanol uit lignocellulose in bedrijf genomen. In de toekomst zal in deze fabriek ook een ligninestroom worden geproduceerd.
- Andere lignocellulose biomassa fractioneringstechnieken worden op pilot- of demoschaal gedemonstreerd en verdere opschaling zal in de nabije toekomst gaan plaatsvinden. In veel van deze initiatieven wordt de lignine fractie voor energie ingezet, maar dit kan in de toekomst veranderen door de ontwikkeling van niet-energetische applicaties. Voorbeelden van betrokken bedrijven zijn:
 - a. Inbicon/DONG Energy (DK); fractionering van tarwestro
 - b. DSM/POET (US); fractionering van maisstengel
 - c. CIMV (FR); fractionering van tarwestro

4.6 Verwachte toename lignineproductie in de nabije toekomst

Het bovenstaande laat zien dat de beschikbaarheid op de markt van technische lignine (lignine die is geëxtraheerd en dus veranderd ten opzichte van natieve lignine) naar verwachting verder zal toenemen in de nabije toekomst. De twee belangrijkste ontwikkelingen zijn hierbij het isoleren van lignine uit de black liquor van het kraftproces en de productie van lignine in de 2^e generatie ethanol fabrieken:

- In het kraftproces kan lignine uit de black liquor worden geïsoleerd om de recovery boiler te ontlasten, waardoor pulpproductie kan worden opgevoerd. Daarnaast wil men ook meer waarde creëren uit de biomassa. De geëxtraheerde lignine kan

worden gebruikt voor vervanging van fossiele grondstoffen voor waardevolle applicaties, zoals groene chemicaliën en materialen. Voorzichtige schattingen geven aan dat wanneer van de 40.000 kton kraftlignine die jaarlijks uit hout kan worden gehaald in Europa ongeveer 10-20% als product wordt gewonnen, dit een extra productie van 4-8.000 kton kraftlignine oplevert. De overige 80-90% kan dan gebruikt blijven worden voor opwekking van procesenergie.

- In een moderne lignocellulose bioraffinage fabriek is ongeveer 40% van de droge lignine-rijke stroom nodig om het proces voor de productie van 2^e generatie bioethanol van voldoende energie te voorzien. Zowel de biomassa voorbehandeling als de ethanol destillatie hebben veel energie nodig. De overgebleven 60% lignine kan worden ingezet voor meer hoogwaardige toepassingen zoals grondstof voor groene chemicaliën en materialen. Deze leveren dan additionele revenuen op voor de bioraffinagefabriek [10]. De verwachting is dat in Europa deze ontwikkelingen in 2030 zullen kunnen leiden tot de productie van ongeveer 20.000 kton lignine [11]. Dat betekent dat, wanneer 40% wordt gebruikt voor energie (8.000 kton), dan 60% (12.000 kton) beschikbaar zou kunnen komen voor meer hoogwaardige toepassingen.

Zowel uit de pulpfabrieken als uit de 2^e generatie bioethanol fabrieken zal dus in de toekomst naar verwachting extra lignine op de markt komen (4-8.000 kton en 12.000 kton). De aankondigingen van de bedrijven die actief zijn in dit veld (zoals beschreven in paragraaf 4.5) laten zien dat op korte termijn additioneel tenminste 100 kton/jaar lignine zal worden geproduceerd. Dit betekent een toename van 10% van de huidige productie van technische lignine (1100 kton). Dit is weliswaar nog niet zoveel in verhouding tot de boven beschreven potentie, maar zal naar verwachting toch de ontwikkeling van nieuwe lignine applicaties en meer business cases tot gevolg hebben. Echter, veel van de hoogwaardige toepassingen bevinden zich momenteel nog in de R&D fase, waardoor het voor veel toepassingen nog zeker vijf tot tien jaar zal duren voordat ze op de markt komen.

Tabel 3: Pilot/demoschaal productie van lignine (status juni 2016)

Proces	Bedrijf	Grondstof	Status	Lignine zwavel- houdend	Lignine isolatie proces	Zuiver- heid lignine	Hoofd- Producten	Potentiële toepassing lignine	URL
Organosolv (mierenzuur /azijnzuur)	CIMV (FR)	Stro	Pilot	Nee	Verdamping oplosmiddel	hoog	Cellulose suikerstroop, lignine, silica	harsen, PUR schuim	www.cimv.fr
Kraft	PFInnova- tions (CAN)	Naaldhout	Pilot (100 kg/dag)	Ja	LignoForce System™ (oxidatie/ precipitatie)	hoog	Cellulosepulp, kraftlignine	Koolstofve- zels	<a href="http://www.fpinnovatio
ns.ca">www.fpinnovatio ns.ca
Kraft	West Fraser (CAN)	Naaldhout	Demo (30t/dag)	Ja	LignoForce System™	hoog	Cellulose, kraftlignine		<a href="http://www.westfraser.
com">www.westfraser. com
Kraft	West Fraser	Naaldhout	Commer- cieel(10 kt/jaar)	Ja	LignoForce System™	hoog	Cellulose, kraftlignine		<a href="http://www.westfraser.
com">www.westfraser. com (start 2016)
Organosolv (ethanol/ water)	Fibria Innovations (formerly Lignol) (CAN)	Loofhout	Pilot	Nee	Verdamping oplosmiddel	hoog	Cellulose, lignine, furanen	Koolstofve- zels, harsen, coatings, PUR schuim	
Organosolv (ethanol/ water)	Fraunhofer CBP (DE)	Loofhout	Pilot	nee	Verdamping oplosmiddel	hoog	Cellulose, suikers, lignine, furanen		<a href="http://www.cbp.fraunho
fer.de">www.cbp.fraunho fer.de

Proces	Bedrijf	Grondstof	Status	Lignine zwavel- houdend	Lignine isolatie proces	Zuiver- heid lignine	Hoofd- Producten	Potentiële toepassing lignine	URL
Kraft	Suzano (BR)	Eucalyptus hout	Pilot	Ja	LignoBoost	hoog	Cellulose, lignine		www.suzano.br
Kraft	Suzano (BR)	Eucalyptus hout	Demo (20 kton/jaar)	Ja	LignoBoost	hoog	Cellulose, kraftlignine		www.suzano.br (aankondiging in 2017)
Hydrolysis	Inbicon/ DONG Energy (DK)	Stro	Demo (13 kton/jaar)	Nee	Eigen technologie	middel	Cellulose, suikers, lignine	Energiepel- lets	www.inbicon.com
Stoomexplo- sie	Biochemtex (IT)	Gras	Demo	Nee	Proesa™ technologie	middel	Cellulose, suikers, lignine	Energie productie	<a href="http://www.biochem
tex.com">www.biochem tex.com

5 Toepassingen van lignine

5.1 Inleiding

Lignine is potentieel een veelzijdige grondstof die geschikt is voor veel verschillende toepassingen die in dit hoofdstuk nader zullen worden toegelicht.

De huidige en potentiële toepassingen van lignine kunnen worden ingedeeld in drie hoofdgroepen: **energiebron**, **macromolecuul** of **chemische bouwsteen** (aromatische moleculen). Deze drie groepen kunnen ook onderling worden onderscheiden door de verschillende stadia van marktrijpheid met groep 1 als huidige en korte termijn applicaties, groep 2 voor midden-tot lange termijn applicaties (meest 5-10 jaar, enkele applicaties zijn al in de markt) en groep 3 voor de lange termijn applicaties (10-20 jaar).

Deze drie hoofdgroepen worden in dit hoofdstuk beschreven, waarbij zowel de huidige als toekomstige toepassingen toegelicht worden.

5.2 Lignine als energiebron

In deze groep wordt met name de energie-inhoud van lignine gebruikt. Lignine heeft een hoge energie inhoud ('heating value') van circa 22-24 MJ/kg, dit komt omdat lignine veel koolstof bevat (gemiddeld 65% C in technische lignine). Daardoor kan het goed worden gebruikt als energie bron [12].

Lignine wordt in veel processen, zoals in de huidige pulp- en papierindustrie en in de tweede generatie biobrandstoffenindustrie, in de eerste plaats beschouwd als een duurzame biobased energiebron. In het kraftproces wordt lignine opgelost in de zogenaamde 'black liquor' en wordt het in de recovery boiler verbrand om enerzijds de proceschemicaliën weer terug te kunnen winnen en anderzijds om energie op te wekken voor de stoomgenerator. Dit geldt niet alleen voor de huidige kraftpulp fabrieken, maar ook voor de recent opgestarte bioethanol fabrieken op basis van lignocellulose van Biochemtex (Italië), Abengoa (US) en POET/DSM (US).

Voor veel van deze processen blijkt dat het proces nog steeds energie-zelfvoorzienend kan zijn wanneer een deel van de ligninefractie niet wordt omgezet in energie maar uit het proces wordt gehaald (zie ook paragraaf 4.5). Dit gebeurt onder andere al veelvuldig in de sulfietprocessen waarin, naast een hoge kwaliteit cellulose, ook lignosulfonaten op commerciële schaal worden geproduceerd. Daarnaast wordt bij een aantal pulpfabrieken een deel van de kraftlignine en sodalignine in de 'black liquor' geprecipiteerd en gewonnen. Deze lignine kan worden ingezet buiten de pulpfabrieken

bijvoorbeeld als mee- en bijstook met kolen of biomassa. Hiervoor zijn in Zweden uitgebreide testen uitgevoerd [13].

5.3 Lignine als macromolecuul

De tweede groep toepassingen maakt gebruik van lignine als macromolecuul zoals het in de extractieprocessen vrijkomt. Deze lignines worden met name gebruikt en getest in applicaties waarin een hoog molecuulgewicht is gewenst zoals in cement, asfalt, houtlijmen (binders), koolstofvezels [14], en als polymeer-additief of als bestanddeel in polyurethaanschuimen [15, 16]. Voor de ontwikkeling van dergelijke nieuwe commerciële toepassingen van lignine is het van belang goed te kijken naar de functionele rol die lignine vervult in de plant (zie tabel 4). Dit geeft richting aan de ontwikkeling van nieuwe toepassingen.

Tabel 4: Functionele rol lignine in de plant en potentiële applicatie

Functionele rol in plant	Potentiële applicatie
Lijmstof	Plakmiddel, houtlijm voor plaatmaterialen, bitumen vervanging
Hydrofoberend (water afstotend)	Hydrofobe waterbarrière, kunststof additief Surfactant, dispergeermiddel, emulsie stabilisator
Antimicrobieel	Stabilisator organische producten, antischimmel, verduurzaming
UV stabilisator, filter	UV stabilisator in (bio)plastics, kunststof additief, coatings, cosmetica, crèmes
Antioxidant	Biologisch stabiele producten, voorkomen oxidatie en veroudering, asfalt, coatings

Lignosulfonaat uit het sulfietproces wordt wereldwijd toegepast in cement- en beton-applicaties (www.borregaard.com). Daarin fungeert de lignosulfonaat als plastificeerder, waardoor sterker beton wordt gemaakt met behoud van vloeieigenschappen. In de cementproductie fungeert lignosulfonaat als maaladditief waardoor de viscositeit wordt verlaagd en er minder energie nodig is. Deze markt omvat circa 1.000 kton lignosulfonaten. Daarnaast wordt een groot deel van de 60 kton beschikbare kraftlignine gesulfoneerd en toegepast in dezelfde markten als de lignosulfonaten.

Soda lignine, waarin géén zwavel aanwezig is, wordt gebruikt om petrochemische fenol voor een deel te vervangen in zogenaamde fenol-formaldehyde lijm, die veel wordt gebruikt voor het verlijmen van multiplex platen [17]. Commerciële producten bevatten circa 30% van deze zwavelvrije lignine. Recent onderzoek laat zien dat het vervangingspercentage van fenol aanzienlijk kan worden verhoogd of dat fenol zelfs volledig kan worden vervangen door lignine, tannine en glyoxal [18]. Een bijkomend voordeel is dat, naast fenol, ook de formaldehyde kan worden vervangen omdat lignine al voor een deel 'vernet' is en er minder of geen crosslinker nodig is. Daarnaast worden met name kraft- en sodalignines uitgebreid getest als lijm, in coatings, als UV stabilisator in polymeren of in koolstofvezel toepassing ter vervanging van het kostbare PAN (polyacrylonitril).

Tecnaro heeft een thermoplastisch verwerkbaar composietmateriaal Arboform® ontwikkeld dat voor de ene helft uit lignine en de andere helft uit hernieuwbare vezels en additieven bestaat (www.tecnaro.de). De geschatte productie van dit gespuitsgiet materiaal is 300 ton/jaar.

In Nederland is onderzoek verricht naar de toepassing van lignine ter vervanging van bitumen in asfalt. De bitumen in dit zogenaamde bio-asfalt is voor de helft vervangen door lignine en hiervan is een openbare demonstratieweg van 70 meter lengte neergelegd in de provincie Zeeland in juli 2015 (figuur 13). De komende jaren zullen de eigenschappen van deze bio-asfalt deklaag worden gemeten door de betrokken partijen.



*Figuur 13: Aanleg van een bio-asfalt demonstratieweg in Zeeland, juli 2015.
(Foto: Wageningen Food and Biobased Research)*

Door middel van chemische modificaties kunnen ligninederivaten worden geproduceerd waardoor de oplosbaarheid en reactiviteit van de lignine verandert. Zo worden bijvoorbeeld met zuuranhydriden veresteringsreacties uitgevoerd waardoor de aromatische- en alifatische hydroxylgroepen (selectief) kunnen worden gesubstitueerd met een estergroep. Hierdoor kan bijvoorbeeld de gemodificeerde lignine beter compatibel worden met apolaire (bio)polymeren. Om de reactiviteit van lignine te verhogen, bijvoorbeeld in de toepassing als houtlijm (Figuur 14), wordt hydroxymethylering uitgevoerd met formaldehyde.



Figuur 14: Lignine als binder in een hout/PUR composiet. (Foto: EU-Biocore project)

Een andere interessante hoogwaardige applicatie is de toepassing van lignine als precursor voor de productie van koolstofvezels. Lignine is een veelbelovende grondstof voor het smeltspinnen van koolstofvezels, die bijvoorbeeld in de automobiele industrie kunnen worden toegepast. Zowel in Canada als in Zweden (Innventia) wordt hiernaar veel onderzoek verricht. Koolstofvezels hebben een waarde die boven 3000 €/ton ligt.

5.4 Lignine als chemische bouwsteen

De derde groep toepassingen van lignine gebruikt technologie die de lignine structuur afbreekt tot monomeren met behoud van de aromatische ringstructuur (Figuur 15). Potentieel is lignine een zeer geschikte grondstof voor de productie van biobased chemicaliën, en er is grote belangstelling om aromatische verbindingen uit biomassa te kunnen produceren. De meeste biobased chemicaliën die op dit moment worden geproduceerd, zijn geen aromaten maar bijvoorbeeld etheen of propeen, of de meer gefunctionaliseerde bouwstenen zoals propaandiol, melkzuur en barnsteen zuur. Deze

worden merendeels uit suikers gemaakt. Naast de omzetting tot aromatische monomeren kan lignine ook worden omgezet via vergassing naar synthese gas (waterstof en koolmonoxide). Hieruit kunnen dan weer allerlei moleculen worden geproduceerd, maar dit zullen overwegend geen aromatische moleculen zijn.



Figuur 15: Gedepolymeriseerde lignine-olie als precursor voor aromatische bouwstenen. (Foto: Wageningen Food and Biobased Research)

Aromatische chemicaliën (gedefinieerd als chemicaliën die minstens één benzeenring bevatten) behoren tot de belangrijkste chemische ingrediënten voor toepassing in brandstoffen, bulkchemicaliën en polymeren, maar worden ook gebruikt als grondstoffen voor de productie van polymeeradditieven, kleurstoffen, geurstoffen en aroma's, agrochemicaliën en farmaceutica. In de petrochemische industrie worden in de naftakrakers uit nafta (een product uit aardolie-gevoede raffinaderijen) basischemicaliën gemaakt. Een belangrijk product dat uit de naftakrakers komt is de BTX fractie, bestaande uit drie verschillende aromatische moleculen. Op dit moment neemt het aantal gas-gevoede raffinaderijen echter toe en aardolie-gevoede raffinaderijen af. In gas-gevoede raffinaderijen wordt geen BTX fractie geproduceerd omdat gas niet de langere alkanen bevat waaruit de aromaten worden gevormd. Dat betekent dat de productie van aromatische basischemicaliën zal afnemen. Hierdoor kan op termijn een tekort aan deze belangrijke bouwstenen ontstaan. De aromatische koolwaterstoffen benzeen, toluen, en xyleen (BTX) kunnen worden toegepast voor de productie van polymeerbouwstenen zoals tereftaalzuur (voor polyesters zoals PET), styreen (voor polystyreen en polyesterharsen), fenol (voor fenolformaldehyde harsen)

en vanilline. Dat de potentiële markt voor degelijke verbindingen groot is wordt geïllustreerd door onderstaande tabel (Tabel 5).

Tabel 5: Huidige productie van aromatische verbindingen uit fossiele grondstoffen

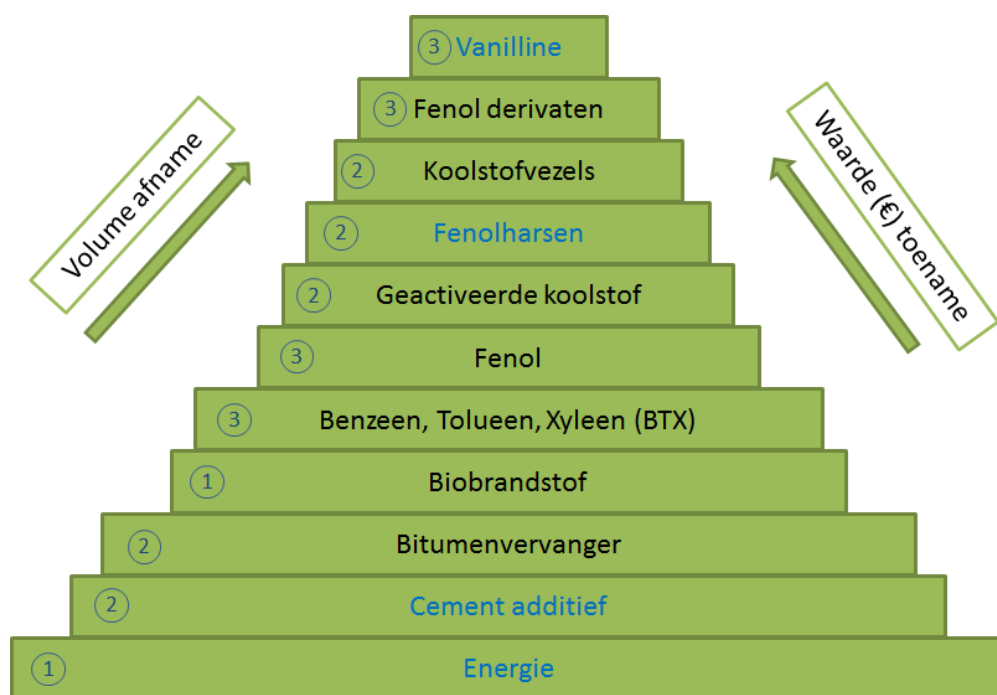
Verbinding	Productie (kton/jaar)	Ontwikkeling
BTX	100.000	Groei
Fenol	8.000	Groei
Styreen	17.000	Groei
Ftaalzuur en tereftaalzuur	15-50.000	Groei

Omzetting van lignine naar monomere aromatische chemicaliën vereist een selectieve splitsing van chemische bindingen, (gedeeltelijke) verwijdering van zuurstof en extractie van de gevormde (reactieve) producten. Depolymerisatie van lignine kan worden bereikt door biochemisch (microbiëel of enzymatisch) gekatalyseerde omzettingen of door verschillende thermochemische of katalytisch chemische processen. De belangrijkste routes voor depolymerisatie van technische lignine naar (mono-) aromatische chemicaliën worden in het volgende hoofdstuk meer uitgebreid besproken.

5.5 Samenvatting

De toepassing van lignine in relatie tot productievolume/potentiële marktomvang en productwaarde is schematisch weergegeven in Figuur 16. Hoger in de piramide neemt de potentiële marktomvang af en de productwaarde toe.

De belangrijkste toepassing van lignine op dit moment is als energiebron met een gemiddelde brandstofwaarde van 50 €/ton. Hoger in de waardepiramide staan bulktoepassingen zoals cementadditief en bitumenvervanging voor de productie van bio-asfalt of dakbedekking. Lignine kan ook als koolstof bron dienen voor een nafta-gevoede raffinaderij en als aromatisch brandstofadditief in diesel voor een efficiëntere verbranding van de brandstof. Een nog hogere waarde zou de productie van aromatische monomeren zoals benzeen, toluen en xyleen (BTX) kunnen opleveren. Nog meer waarde kan de directe productie (dus niet uit lignine gebaseerde BTX) van meer gefunctionaliseerde aromaten zoals fenolen opleveren, deze hebben een waarde van circa 1000 €/ton, bijvoorbeeld in toepassingen van fenol gebaseerde lijmen of polymeren.



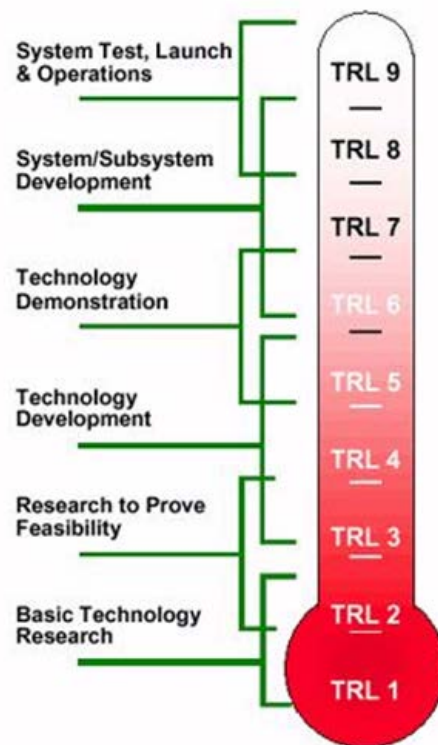
Figuur 16. Huidige en toekomstige toepassing voor lignine. Huidige toepassingen zijn in blauw aangegeven [11]. De cijfers geven het toepassingsgebied aan: (1) lignine als energiebron, (2) lignine als macromolecuul, (3) lignine als chemische bouwsteen, zie ook paragraaf 5.2 t/m 5.4.

In vrijwel al deze toepassingen moet de concurrentie worden aangegaan met vergelijkbare producten uit fossiele grondstoffen, met name aardolie. Daarnaast wordt er onderzoek verricht naar de productie van aromatische bouwstenen uit suikers via diverse routes. Het verwachte voordeel van lignine op de langere termijn is dat het na aardolie de meest voorkomende bron is van aromatische moleculen.

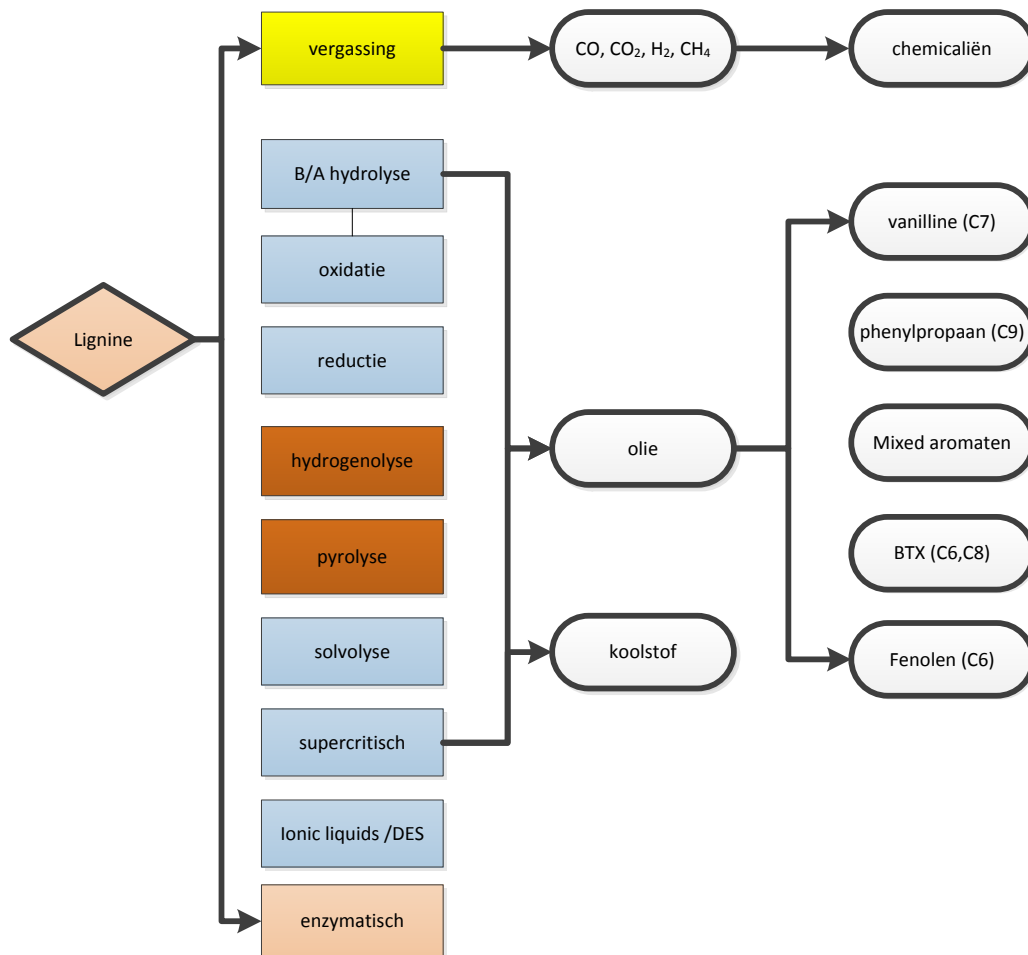
6 Conversie van lignine voor de productie van chemicaliën

6.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de meest relevante conversie technologieën besproken en geëvalueerd. Het ontwikkelingsstadium van deze technologieën wordt weergegeven door de TRL (Technology Readiness Level); van fundamenteel technologisch onderzoek (TRL1) tot de uiteindelijke lancering van een operationeel industrieel proces (TRL9) (zie Figuur 12).



Figuur 17. Technology Readiness Level, een veelgebruikte methode om aan te duiden hoever de ontwikkeling van een nieuwe technologie is.



Figuur 18: Meest relevante conversietechnologieën voor lignine

De omzetting van lignine naar (monomere) aromatische verbindingen krijgt wereldwijd in toenemende mate aandacht van academisch en industrieel onderzoek. Verschillende technologieën zijn in ontwikkeling om lignine om te zetten in aromatische chemicaliën (zie Figuur 18).

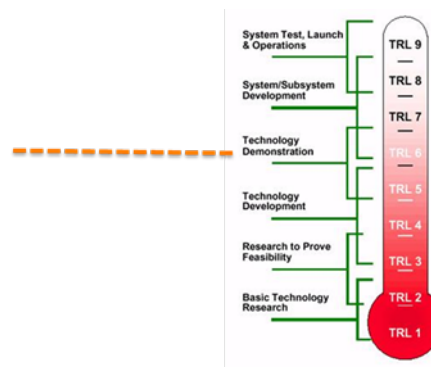
6.2 Conversietechnologieën voor lignine

6.2.1 Lignine afbraak door vergassing

Doel: Volledig ontleden van lignine tot waterstof, koolmonoxide, kooldioxide en koolwaterstoffen (voornamelijk methaan). Deze componenten (syngas) kunnen vervolgens weer worden gebruikt voor de productie van chemicaliën [19].

Methode: Vergassen is een methode waarbij biomassa bij hoge temperatuur ($> 850\text{ }^{\circ}\text{C}$) wordt ontleed.

Bottlenecks: Robuuste techniek waarbij verschillende soorten biomassa kunnen worden toegepast, maar is alleen efficiënt op zeer grote schaal.



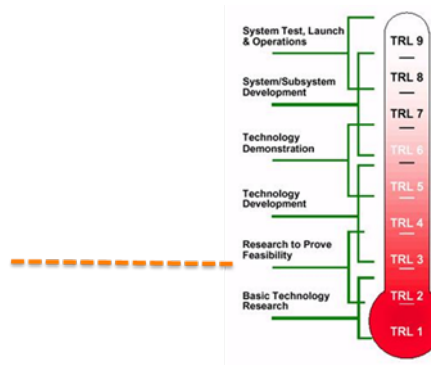
6.2.2 Base-gekatalyseerde lignine afbraak

Doel: Afbreken van lignine tot de aromatische bouwstenen zoals bijvoorbeeld fenol.

Methode: Base-gekatalyseerde reacties (hoge pH) afkomstig uit de pulp- en papierindustrie. Onder deze condities ($180\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$) worden voornamelijk de etherbanden in lignine verbroken.

Bottlenecks: Opbrengst aan fenol is betrekkelijk laag. Hoge opbrengsten aan producten zoals kool en teer die worden gevormd omdat reactieve tussenproducten polymeriseren.

Mogelijke oplossing: Afscherming (capping) van deze reactieve verbindingen door toevoeging van fenol of boorzuur voorkomt kool- en teervorming en resulteert in hogere opbrengsten aan aromatische structuren.

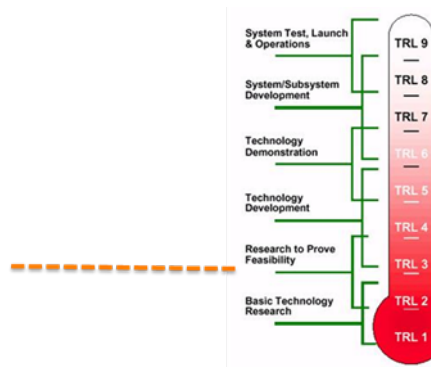


6.2.3 Zuur-gekatalyseerde lignine afbraak

Doel: Afbreken van lignine tot de aromatische bouwstenen zoals bijvoorbeeld fenol.

Methode: Zuur-gekatalyseerde reacties (lage pH) bij $160\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Bottlenecks: Lage opbrengsten aan fenol door vorming van reactieve producten die reageren tot onoplosbare producten zoals kool en teer. De opgelegde reactiecondities (oplosmiddel,



temperatuur, katalysator) zijn bepalend voor de hoeveelheid en soorten van gewenste producten, zoals fenolen en fenol derivaten (guaiacol, syringol).

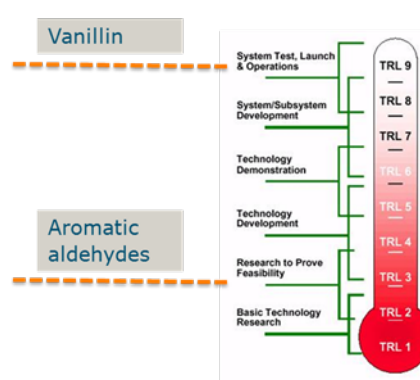
Mogelijke oplossing: Afscherming van reactieve verbindingen om kool- en teervorming te voorkomen. Ook het sulfiet pulpproces (zie 3.3) is een zuur-gekatalyseerd proces waarbij de vrijkomende lignine fragmenten worden gesulfoneerd waardoor de vorming van kool en teer wordt voorkomen.

6.2.4 Oxidatieve lignine afbraak

Doel: Productie van aromatische verbindingen met een hoger zuurstofgehalte, voornamelijk aldehyden. De productie van vanilline (3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde) is het meest bekend.

Methode: Voor de productie van vanilline wordt voornamelijk de black liquor van sulfietpulp gebruikt. Dit commerciële proces (Borregaard, Noorwegen) wordt uitgevoerd bij 160-175°C onder alkalische condities met koper katalysatoren.

Bottlenecks: De productie van andere aromatische aldehydes bevindt zich nog in het R&D stadium.

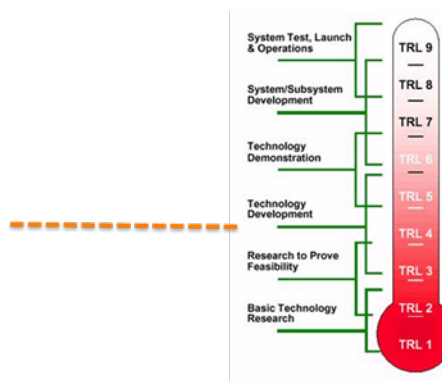


6.2.5 Hydrocracken

Doel: Opwaarderen van lignine tot een olie met een laag zuurstofgehalte ter vervanging van petrochemische koolwaterstoffen en fenolen of toepasbaar als biobrandstof.

Methode: Verhitten van geïsoleerde lignines tot 380-430 °C over een koperkatalysator bij een waterstofdruk van 50-150 bar. Voorbeelden van hydrocracken zijn het HTU® proces van Shell voor de productie van een bio-olie met een laag aandeel aan zuurstof (10-18% O) [20] en de Moghi® lignine conversie technologie van BioChemtex in Italië [21].

Bottlenecks: Vinden van selectieve katalysatoren waarmee het gebruik van waterstof kan worden geminimaliseerd terwijl de aromatische functionaliteit van lignine behouden blijft.



6.2.6 Pyrolyse

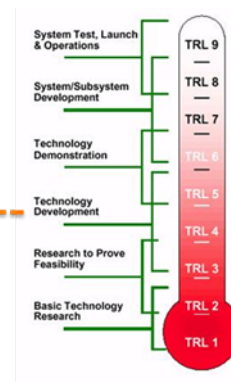
Doel: Afbreken van lignine tot laagmoleculaire producten voor de productie van chemicaliën of biobrandstoffen.

Methode: Verhitten van geïsoleerde lignines bij 500-900 °C zonder aanwezigheid zuurstof om verbranding te voorkomen. Veel onderzoek wordt gedaan naar de pyrolyse van biomassa, zoals bijvoorbeeld via de technologie BioBTX (www.biobtx.nl) en de technologie van Anellotech (www.anellotech.com), waarbij aromatische chemicaliën (benzeen, toluen, xyleen) en biotransportbrandstoffen worden geproduceerd.

Pyrolyse van geïsoleerde technische lignines geeft een andere productsamenstelling dan pyrolyse van totale lignocellulose biomassa. De hoeveelheid kool die wordt gevormd bij gezuiverde lignines is significant hoger dan bij pyrolyse van lignocellulose biomassa. Voor pyrolyse van gezuiverde lignines is ook een andere reactorontwerp nodig [22].

Bottlenecks: Lignine is een biopolymeer dat een smeltgedrag vertoont, waardoor hier rekening mee moet worden gehouden bij het voeden van een ligninestroom in een pyrolyse reactor. Daarnaast vindt tijdens het pyrolyseproces de vorming van een substantiële hoeveelheid kool plaats.

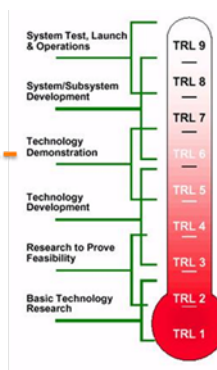
Mogelijke oplossing: Er zijn reactor- en voedingsreactoren ontworpen die voorkomen dat lignine gaat smelten voordat het de reactor in gaat [23]. De vorming van kool kan worden voorkomen door geschikte katalysatoren te gebruiken. Daarnaast kan de gevormde kool worden afgevoerd in het pyrolyseproces en in het proces worden ingezet als energiebron of als additioneel product (bio-char).



6.2.7 Liquefactie

Doel: Vervloeien van lignine voor de productie van oppervlakte-actieve stoffen en hulpstoffen voor bijvoorbeeld het boren naar olie (Texaco). De verkregen fenolen (fenol, o-cresol) worden gealkyleerd of gesulfoneerd om surfactants te verkrijgen.

Methode: Liquefactie is al vele jaren bekend uit patenten die dateren van meer dan 50 jaar terug [24] [25]. Lignine wordt bij hoge temperatuur en in aanwezigheid van CO of H₂



en in aanwezigheid van metaalkatalysatoren gehydrogeneerd, waarbij de zuurstofhoudende zijgroepen van lignine worden verwijderd, en verwerkt tot een vloeistof.

Bottlenecks: De verwerking gebeurt bij hoge temperatuur en is niet selectief. Er wordt een mengsel van aromaten gevormd. De consumptie van waterstof is relatief hoog.

Mogelijke oplossing: Gebruik van selectieve katalysatoren en goedkope waterstof bronnen.

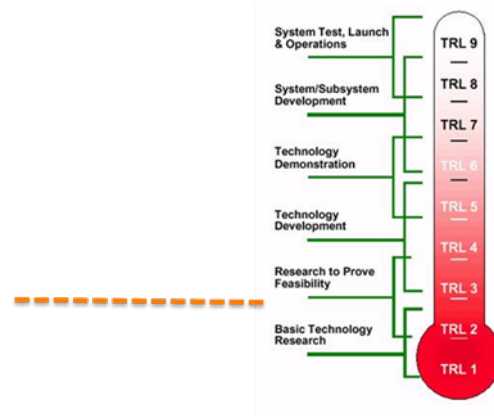
6.2.8 Solvolyse

Doel: Vervloeien van lignine (vergelijkbaar met liquefactie)

Methode: In plaats van het gebruik van metaalkatalysatoren en waterstof voor hydrogenering, kunnen in oplossing (solvolytisch) depolymerisatie (afbraak) reacties worden uitgevoerd in aanwezigheid van waterstofdonors zoals tetraline of anthraceen derivaten [26].

Bottlenecks: De hoge kosten van waterstofdonors.

Mogelijke oplossing: Het gebruik van mierenzuur of 2-propanol als waterstofdonors [27{Kleinert, 2009 #93, 28}. Solvolyse in aanwezigheid van relatief grote hoeveelheden mierenzuur en een alcohol geeft een olie die aanzienlijke hoeveelheden alifatische koolwaterstoffen bevat [29]. Een ander voordeel is minder vorming van kool.



6.2.9 Overige ontwikkelingen; processen in TRL fase 1-2

- Superkritische oplosmiddelen

Superkritische oplosmiddelen zijn stoffen die onder hoge druk en temperatuur een aggregatie toestand aannemen waarbij het onderscheid tussen gas en vloeistof is verdwenen. Een bekend voorbeeld van een superkritisch oplosmiddel toegepast op industriële schaal is koolstofdioxide. Lignine depolymerisatie in superkritische oplosmiddelen kan worden uitgevoerd in ethanol, methanol, CO₂, en mengsels van CO₂/aceton/water; ook water wordt toegepast.

- Ionische vloeistoffen

Ionische vloeistoffen zijn vloeibare zouten die kunnen worden ingezet voor de opwerking van houtige biomassa en productie van technische lignine. Voor de behandeling van technische lignine in ionische vloeistof worden sterk

uiteenlopende resultaten behaald; veelbelovend is dat lignine oplost en mogelijk wordt gedepolymeriseerd zonder dat ook recondensatie optreedt [30].

- Enzymatische depolymerisatie van lignine
Enzymen van het type oxidoreductase zoals lignine peroxidase en laccase spelen een belangrijke rol bij de biodegradatie van lignine door houtafbrekende micro-organismen zoals witrotschimmels [31, 32]. De enzymen kunnen verschillende bindingen in lignine afbreken. Op deze wijze kan onder milde condities (lage temperatuur en druk) en minder chemicaliënverbruik lignine worden afgebroken.

6.3 Meest kansrijke technologieën

De beschreven conversietechnologieën hebben ieder hun voordelen maar vaak ook nadelen. De keuze welke technologie de meest kansrijke is, hangt sterk af van de waardeketen en welke chemicaliën moeten worden geproduceerd. Chemische conversietechnologieën bevinden zich vaak al in een hogere TRL dan de enzymatische conversietechnologieën.

Base gekatalyseerde depolymerisatie bevindt zich in de pilot fase, op dit moment wordt deze technologie getest door Fraunhofer in Duitsland in een continue doorstroomreactor op kg/h schaal.

Koppeling van lignine depolymerisatie met een bestaande kraftpulpfabriek wordt bekeken door SunCarbon (Zweeds MKB). De lignine, opgelost in de black liquor, wordt dan katalytisch omgezet in een biobased brandstofadditief.

Een andere Zweedse startup RenFuel is bezig om het oude Lignol proces van Texaco (liquefactie van lignine) weer nieuw leven te geven door de combinatie van lignine liquefactie in een fossiele brandstofstroom toe te passen. Ook hier focust men op de toepassing van lignine, vanuit black liquor, in een raffinaderij of als brandstof additief. Pyrolyse van lignine blijkt in de praktijk complex te zijn vanwege het smeltgedrag van de lignine en de grote hoeveelheid char die wordt gevormd. Deze technologie staat hierdoor ver van opschaling af in tegenstelling tot biomassa pyrolyse dat op industriële schaal wordt toegepast.

Depolymerisatie processen met oplosmiddelen (solvolyse, superkritische vloeistoffen) zijn in ontwikkeling, maar daar zal nog de nodige R&D moeten worden uitgevoerd. Belangrijke doelen hierbij zijn het ontwikkelen van de mogelijkheden om de vaak dure oplosmiddelen te kunnen recyclen en om het verbruik van de oplosmiddelen te minimaliseren om te komen tot een economische haalbaar proces.

Daarnaast zullen in veel van de beschreven technologieën in paragraaf 6.2 voor de depolymerisatie van lignine verdere scheidingsstappen noodzakelijk zijn. Klassieke scheidingstechnologieën zoals destillatie en kristallisatie zijn vaak niet toepasbaar. Vervolgstappen voor de scheiding van monomere aromaten van de oligomere aromaten zijn onder meer: membraan scheiding, vloeistof-vloeistof extractie, vacuüm destillatie en chromatografie. Aan al deze technologieën wordt momenteel gewerkt.

7 Ontwikkelingen en toekomstperspectief

In de afgelopen jaren is er erg veel onderzoek gedaan naar lignine-isolatie, de eigenschappen van lignine en mogelijke toepassingen voor de verschillende types lignine. Er zijn op nationaal en internationaal niveau verschillende netwerkgroepen gevormd van onderzoekinstellingen en bedrijven, die gezamenlijk de verschillende multidisciplinaire R & D aspecten proberen aan te pakken (ILI, Wageningen UR Ligninplatform, Lignoworks, LigniMatch).

Hoewel cellulose en lignine al tientallen jaren worden gescheiden ten behoeve van de papierproductie wordt lignine tot op heden voornamelijk als een restproduct beschouwd. De industriële ontwikkeling van lignineproducten is mede daardoor achtergebleven in vergelijking met die van andere biobased grondstoffen (cellulose, zetmeel, suiker).

Uit dit boekje komt daarnaast duidelijk naar voren dat lignine een ingewikkeld product is met een wisselende samenstelling en reactiviteit. Dit zorgt voor een extra uitdaging bij de ontwikkeling van nieuwe toepassingen buiten de toepassing in energie. Desalniettemin is lignine in potentie een interessante grondstof, waarbij met name de aanwezigheid van de vele aromatische ringen in de molecuulstructuur lignine onderscheidt van de andere biobased grondstoffen. Met het ingezette transitiebeleid naar een circulaire en biobased economie komt lignine als belangrijke hernieuwbare bron voor koolstofhoudende en aromatische producten naar voren.

Omdat lignine nooit alleen in een boom of plant voorkomt hangt de ontwikkeling van ligninetoepassingen samen met de ontwikkeling van andere biobased producten. De verwachting is dat bij de verdere introductie van tweede generatie processen voor de productie van fermenteerbare suikers - voor bio-ethanol en andere chemicaliën - ook de meer grootschalig productie van lignine van de grond zal komen. Daarnaast komt lignine voor in allerlei reststromen zoals in kokosnootschillen, cacaodoppen, oliepalm bijproducten, compost of mest. Hoewel deze lignine door de hoge energie-inhoud goed kan worden ingezet voor energieproductie bestaat er een brede consensus dat een meer hoogwaardige toepassing van lignine sterk kan bijdragen aan een haalbare businesscase voor tweede generatie processen. Dit is een belangrijke drijfveer voor de verdere ontwikkeling van toepassingen uit lignine.

Een andere drijfveer is de aanwezigheid van de aromatische structuren in lignine die interessant zijn als grondstof voor de chemische industrie. Hoewel de chemische industrie nu nog nafta als belangrijkste grondstof heeft waarin aromatische moleculen overvloedig aanwezig zijn, is een aantal toekomstscenario's denkbaar waarin de

chemische industrie op zoek moet naar andere bronnen voor aromatische moleculen. Het meest voor de hand liggende scenario is wellicht dat aardolie en daarmee nafta zo duur worden door schaarste dat biomassagrondstoffen het qua prijs gaan winnen. Een ander mogelijk scenario is dat door het duurder of minder beschikbaar worden van aardolie de chemische industrie voor een deel overstapt naar aardgas als grondstof. In deze grondstof ontbreken echter de aromatische moleculen en lignine is dan een voor de hand liggend alternatief.

Het laatste woord over de schaal waarop lignineproductie kan gaan plaatsvinden is nog niet gezegd. Vanuit logistieke overwegingen kunnen aanvoer en verwerking van biomassa efficiënt decentraal plaatsvinden in kleinere (primaire) bioraffinage units, waarin onder andere de ruwe lignine kan worden geproduceerd. Deze verschillende units kunnen dan lignine grondstof leveren aan een meer centrale grotere schaal verwerkingsunit, waarin de lignine verder wordt verwerkt tot de gewenste tussenproducten. Daarnaast heeft de huidige pulpindustrie mogelijkheden om een deel van de lignine niet te verbranden maar als product te isoleren.

Aan de andere kant kan ook gebruik worden gemaakt van de huidige infrastructuur en de schaal van het havengebied (zoals Rotterdam, Antwerpen, Hamburg en Le Havre). Hier kan biomassa op grote schaal worden aangevoerd en in een grotere biomassa raffinaderij op één locatie kan worden verwerkt, vergelijkbaar met de huidige petroleumraffinaderijen.

Welk van deze twee opties economisch het meest voordelig is zal de toekomst moeten uitwijzen. Het zou natuurlijk ook kunnen dat beide productiesystemen naast elkaar zullen bestaan.

Concluderend kan gezegd worden dat er mooie kansen liggen voor de meer hoogwaardige toepassing van lignine. Een klein aantal van deze toepassingen, zoals de productie van vanilline, heeft zich inmiddels bewezen. Dit versterkt de verwachting dat ook andere toepassingen in de komende jaren van de grond zullen komen. Er zal echter nog wel een forse hoeveelheid R & D nodig zijn om lignine in zijn volle potentie te kunnen valoriseren.

8 Referenties

1. Brunow, G., *Methods to Reveal the Structure of Lignin*, in *Biopolymers Online*. 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
2. Achyuthan, K.E., et al., *Supramolecular self-assembled chaos: polyphenolic lignin's barrier to cost-effective lignocellulosic biofuels*. *Molecules*, 2010. **15**(12): p. 8641-8688.
3. Lora, J., B. Naceur, and A. Gandini, *Industrial commercial lignins: sources, properties and applications*. 2008: Elsevier, Amsterdam.
4. Öhman, F., *Precipitation and separation of lignin from kraft black liquor*. 2006: Chalmers University of Technology.
5. Holladay, J.E., et al., *Top Value-Added Chemicals from Biomass-Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*. 2007, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (US).
6. Abächerli, A., F. Doppenberg, and J. Lora. *Chemical recovery from non-wood fiber black liquors by lignin precipitation and wet oxidation*. in *TAPPI PULPING CONFERENCE*. 1999.
7. Abächerli, A. and F. Doppenberg, *Precipitated by acidification; allows separation of these polymers in solid form and drying in air at normal pressure and using temperatures between 40 and 110 degrees c. without becoming black*. 2001, Google Patents.
8. Lora, J.H. and W.G. Glasser, *Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002. **10**(1-2): p. 39-48.
9. Axegård, P. and A. STFI-Packforsk, *The kraft pulp mill as a biorefinery*. Division Fiber, Pulp Energy and Chemicals. STFI-Packforsk PO Box, 2007. **5604**: p. 1-6.
10. Sannigrahi, P., A.J. Ragauskas, and G.A. Tuskan, *Poplar as a feedstock for biofuels: a review of compositional characteristics*. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2010. **4**(2): p. 209-226.
11. Gosselink, R.J.A., *Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry*. 2011, dissertation ISBN: 978-94-6173-100-5 Wageningen University, the Netherlands.
12. Blunk, S., B. Jenkins, and K. Kadam, *Combustion properties of lignin residue from lignocellulose fermentation*. National Renewable Energy Laboratory, 2000: p. 1-15.
13. Öhman, F., et al., *Method for separating lignin from a lignin containing liquid/slurry*. 2014, Google Patents.
14. Norberg, I., et al., *A new method for stabilizing softwood kraft lignin fibers for carbon fiber production*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. **128**(6): p. 3824-3830.
15. Gandini, A. and M.N. Belgacem, *Lignins as components of macromolecular materials*. 2008: Elsevier, Amsterdam.

16. Abe, A., K. Dusek, and S. Kobayashi, *Biopolymers: lignin, proteins, bioactive nanocomposites*. Vol. 232. 2010: Springer Science & Business Media.
17. Khan, M.A. and J.H. Lora, *PROTOBIND 1075-An Indigenous Economical and Eco-friendly Renewable Raw Material for the Plywood Industry*. 2006.
18. El Mansouri, N.E., Q. Yuan, and F. Huang, *Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins*. *BioResources*, 2011. **6**(3): p. 2647-2662.
19. Elliott, D.C., et al., *Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009. **28**(3): p. 441-449.
20. Goudnaan, F., et al., *Thermal Efficiency of the HTU® Process for Biomass Liquefaction*, in *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. 2008, Blackwell Science Ltd. p. 1312-1325.
21. Palmisano, P., *Lignin conversion into bio-based chemicals*. 2013.
22. Nowakowski, D.J., et al., *Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010. **88**(1): p. 53-72.
23. de Wild, P.J., et al., *Two-Stage Thermochemical Conversion of Lignin into Aromatic Chemicals*. 2015.
24. Motoyoshi, O., M. Yoshio, and K. Kan, *Process of liquefaction of lignin*. 1963, Google Patents.
25. Stevens, J., et al., *Solvent-enhanced biomass liquefaction*. 2012, Google Patents.
26. Dorrestijn, E., et al., *Lignin Depolymerization in Hydrogen-Donor Solvents*, in *Holzforschung*. 1999. p. 611.
27. Kleinert, M. and T. Barth, *Phenols from Lignin*. *Chemical Engineering & Technology*, 2008. **31**(5): p. 736-745.
28. Kleinert, M., J.R. Gasson, and T. Barth, *Optimizing solvolysis conditions for integrated depolymerisation and hydrodeoxygenation of lignin to produce liquid biofuel*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009. **85**(1-2): p. 108-117.
29. Li, J. and G. Gellerstedt, *Improved lignin properties and reactivity by modifications in the autohydrolysis process of aspen wood*. *Industrial Crops and Products*, 2008. **27**(2): p. 175-181.
30. Sathitsuksanoh, N., et al., *Lignin fate and characterization during ionic liquid biomass pretreatment for renewable chemicals and fuels production*. *Green Chemistry*, 2014. **16**(3): p. 1236-1247.
31. Youn, H.-D., Y.C. Hah, and S.-O. Kang, *Role of laccase in lignin degradation by white-rot fungi*. *FEMS Microbiology Letters*, 1995. **132**(3): p. 183-188.
32. Hatti-Kaul, R. and V. Ibrahim, *Lignin-Degrading Enzymes: An Overview*, in *Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers*. 2013, John Wiley & Sons, Inc. p. 167-192.

Colofon

Lignine

Groene grondstof voor chemicaliën en materialen

Jan van Dam, Paulien Harmsen, Harriëtte Bos, Richard Gosselink

Omslagfoto's: Wageningen Food and Biobased Research

2016

© Wageningen Food & Biobased Research

ISBN: 978-94-6343-019-7

DOI: <http://dx.doi.org/10.18174/398437>

Wageningen Food & Biobased Research

Bornse Weilanden 9

Postbus 17

6700 AA Wageningen

www.fbr.wur.nl

Deze publicatie is mede mogelijk gemaakt door het beleidsondersteunend onderzoeksthema Biobased Economy (BO-20.12), gefinancierd door het Ministerie van Economische Zaken. Het is de twintigste in een reeks publicaties over het gebruik van agrogrondstoffen en nevenstromen in veilige en gezonde producten voor consumenten- en industriële markten (zie ook www.groenegrondstoffen.nl en www.biobasedeconomy.nl).

