



Levulinic acid valorisation via Electrochemistry

Roel Bisselink (WFBR), Shanmugam Thiyagarajan (WFBR), Rudy Parton (GFB),
Oleg Pajalic (PS), Rickard Martinsson (PS), Adriaan Jeremiasse (MSA)

OPENBAAR

Levulinic acid valorisation via Electrochemistry

Auteurs: Roel Bisselink (WFBR), Shanmugam Thiyagarajan (WFBR), Rudy Parton (GFB), Oleg Pajalic (PS), Rickard Martinsson (PS), Adriaan Jeremiasse (MSA)

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken en Klimaat en het Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, Nationale regelingen EZK- en LNV-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.

Wageningen Food & Biobased Research
Wageningen, December 2022

Openbaar

Rapport 2356
DOI 10.18174/581854

WFBR Project nummer: 6220101200

Versie: Definitief

Reviewer: Jacco van Haveren

Goedgekeurd door: Arie van der Bent

Uitgevoerd door: Wageningen Food & Biobased Research (WFBR), GFBiochemicals (GFB), Perstorp (PS) en Magneto Special Anodes (MSA)

Gesubsidieerd door: Ministerie van Economische Zaken en Klimaat en het Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, Nationale regelingen EZK- en LNV-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.

Periode: Januari 2020 – Augustus 2022

Dit rapport is: Openbaar

Het is de opdrachtgever toegestaan dit rapport integraal openbaar te maken en ter inzage te geven aan derden. Zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Wageningen Food & Biobased Research is het niet toegestaan:

- a. dit door Wageningen Food & Biobased Research uitgebrachte rapport gedeeltelijk te publiceren of op andere wijze gedeeltelijk openbaar te maken;
- b. dit door Wageningen Food & Biobased Research uitgebrachte rapport, c.q. de naam van het rapport of Wageningen Food & Biobased Research, geheel of gedeeltelijk te doen gebruiken ten behoeve van het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin;
- c. de naam van Wageningen Food & Biobased Research te gebruiken in andere zin dan als auteur van dit rapport.

Het onderzoek zoals beschreven in dit rapport is op objectieve wijze uitgevoerd door onderzoekers die onpartijdig zijn ten opzichte van de opdrachtgever(s) en sponsor(s). Dit rapport is gratis te downloaden van <https://doi.org/10.18174/581854> of op www.wur.nl/wfbr (onder publicaties).

© 2022 Wageningen Food & Biobased Research, instituut binnen de rechtspersoon Stichting Wageningen Research.

Postbus 17, 6700 AA Wageningen, T 0317 48 00 84, E info.wfbr@wur.nl, www.wur.nl/wfbr. Wageningen Food & Biobased Research is onderdeel van Wageningen University & Research.

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, hetzij mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever. De uitgever aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele fouten of onvolkomenheden.

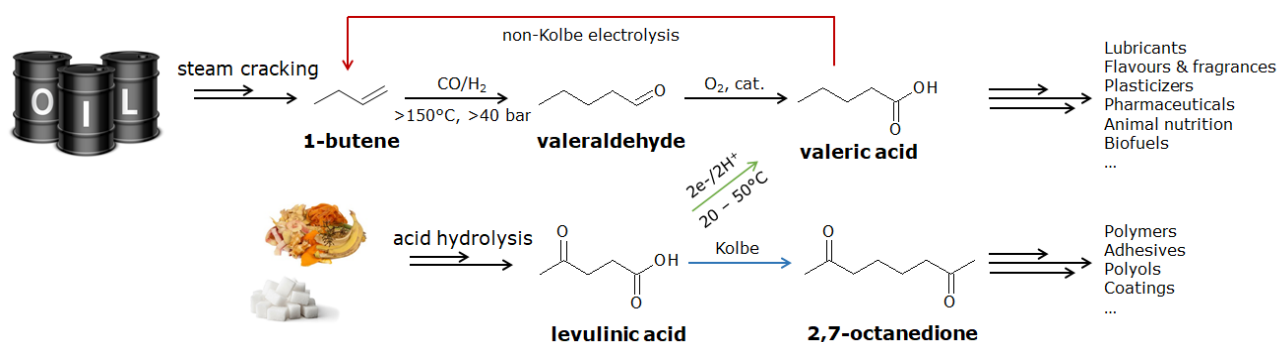
Inhoud

1	Introductie	4
2	Elektrochemische valorisatie van levulinezuur	5
2.1	Valeriaanzuur	5
2.2	2,7-Octaandion	7
3	Resultaten en conclusie	9

1 Introductie

Momenteel worden meer dan 3000 chemicaliën geproduceerd van fossiel gebaseerde bouwstenen zoals benzeen, toluen, xyleen, propaan en etheen.¹ Door het gebruik van 'bio-based' grondstoffen kan een significantie CO₂ reductie worden bewerkstelligd in de chemische industrie. Daarnaast kan de chemische industrie profiteren van de reeds progressieve decarbonisatie van de energie sector.²

Levulinezuur is een 'bio-based' chemicalie die uit suikers of suikerhoudende biomassa gemaakt kan worden. Project partner GFBiochemicals is het eerste bedrijf dat levulinezuur op commerciële schaal produceert. Voor het gebruik als bulk-chemicalie dient het chemische proces een bepaalde schaalgrootte te hebben. In deze context is voorgesteld om elektrochemische routes te verkennen met als doel een verdere diversificatie van het gebruik van levulinezuur om daarmee het marktpotentieel te vergroten. Elektrochemische processen zijn met name interessant omdat 1. unieke chemische componenten kunnen worden gemaakt en/of 2. minder omzettingen nodig zijn om het gewenste product te maken. In Figuur 1 wordt de elektrochemische omzetting van levulinezuur naar valeriaanzuur en 2,7-octaandion weergegeven.



Figuur 1 routes voor de productie van valeriaanzuur en 2,7-octaandion vanuit 'bio-based' en fossiele grondstoffen

Door elektrochemische reductie aan de kathode (negatieve pool) kan levulinezuur worden omgezet naar valeriaanzuur. Valeriaanzuur is een bestaand industrieel product van projectpartner Perstorp met diverse toepassingen, zoals weergegeven in Figuur 1. Het huidige proces voor de productie van valeriaanzuur is fossiel gebaseerd, waarbij 1-buteen wordt gebruikt als grondstof. 2,7-Octaandion wordt gemaakt door elektrochemische oxidatie van levulinezuur aan de anode, door de zogenoemde Kolbe elektrolyse.

Gezien de bestaande markt voor fossiel geproduceerd valeriaanzuur is de elektrochemisch geproduceerde variant een zogenaamd 'drop-in chemical', Het moet daarom wedijveren met de fossiel geproduceerde variant op basis van onder andere prijs.³ 2,7-Octaandion is een molecuul dat nog niet wordt geproduceerd, en zal daarom als 'dedicated chemical' een eigen markt moeten openen. De toepassing van dit molecuul of derivaten is slechts beperkt verkend, waardoor markt applicaties nog niet bekend zijn. Om deze reden is het doel van het onderzoek tweeledig en afhankelijk van het product.

Het eerste doel van het project is om een 'proof-of-concept' ontwerp te ontwikkelen voor het elektrochemisch proces voor de elektrochemische reductie van levulinezuur naar valeriaanzuur en daarnaast inzicht te krijgen in de economische haalbaarheid. Het tweede doel van het project is om potentiële, hoogwaardige applicaties van 2,7-octaandion of derivaat daarvan te identificeren.

Het uitgevoerde project is een samenwerking tussen Wageningen Food & Bio-based Research, GFBiochemicals, Perstorp en Magneto Special Anodes.

¹ Bahador A., Nwaoha C., Clark M.W., Dictionary of Oil, Gas and Petrochemical Processing (2014).

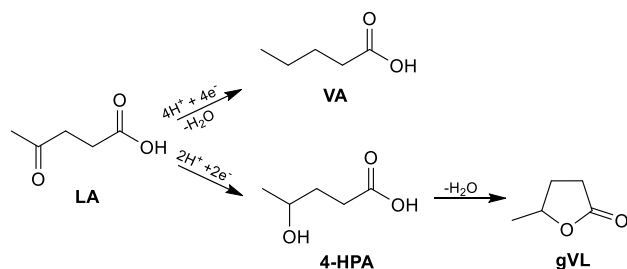
² DECHEMA, Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry (2017)

³ Bio-based Chemicals, Value Added Products from Biorefineries, IEA Bioenergy – Task42 Biorefinery (2012).

2 Elektrochemische valorisatie van levulinezuur

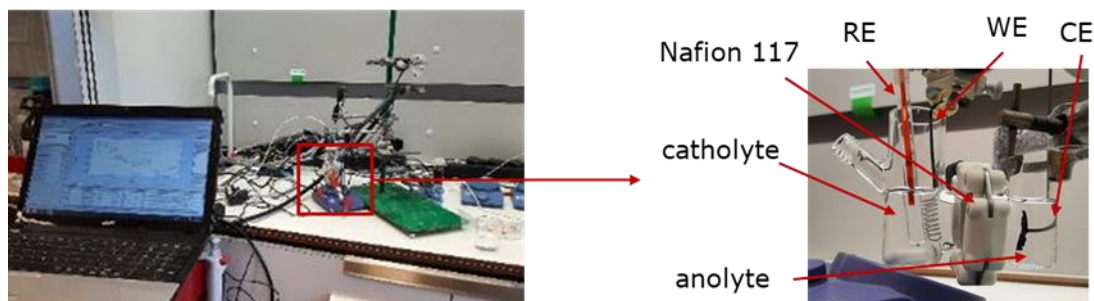
2.1 Valeriaanzuur

In eerder werk van WFBR⁴ zijn diverse metalen geïdentificeerd voor de selectieve elektrochemische reductie van levulinezuur (LA) naar valeriaanzuur (VA). γ -Valerolacton (gVL) wordt daarbij gevormd als bijproduct door lactonisatie van 4-hydroxypentaanzuur (4-HPA).



Figuur 2 Gevormde producten tijdens de elektrochemische reductie van levulinezuur

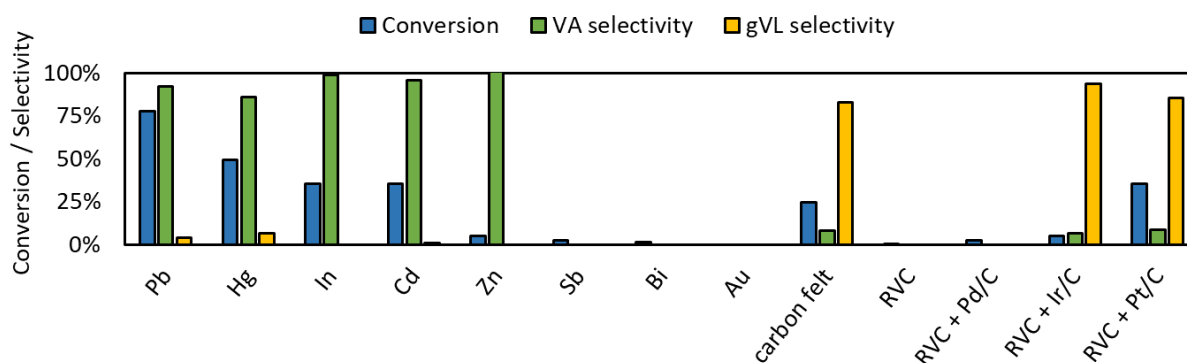
In een glazen reactor (zie Figuur 3) zijn additionele metalen getest die als kathode materiaal kunnen fungeren. Daarnaast is deze reactor gebruikt om de invloed van diverse proces condities te achterhalen, zoals pH, temperatuur en concentratie levulinezuur. Het doel van dit experimentele onderzoek is om de condities te bepalen waaronder een hoge selectiviteit naar valeriaanzuur en hoge activiteit wordt verkregen.



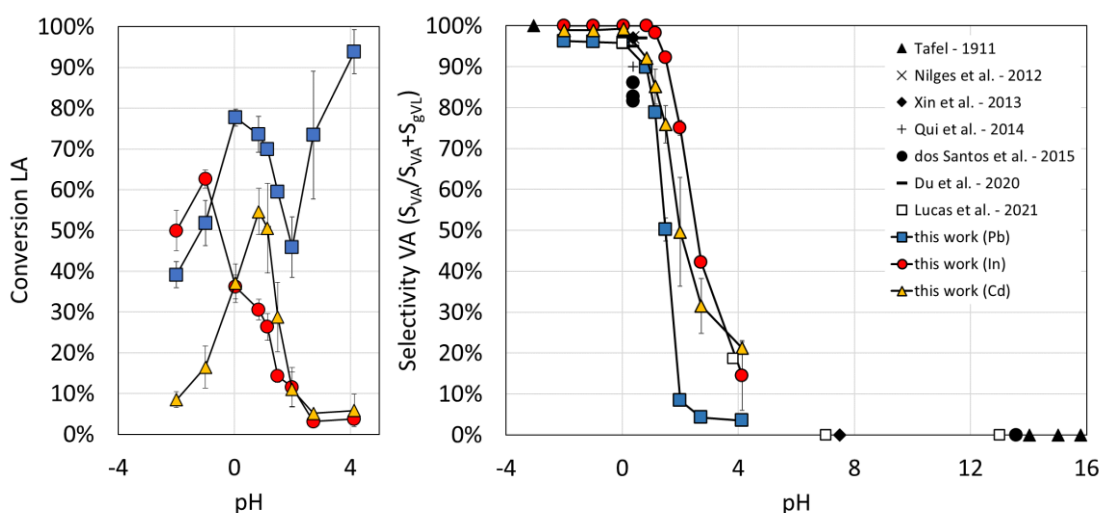
Figuur 3 Foto van de gebruikte elektrochemische opstelling (links) en de glazen reactor (rechts)

Onderstaand figuur laat zien dat voornamelijk lood (Pb), kwik (Hg), indium (In) en Cadmium (Cd) geschikte metalen zijn voor het behalen van een hoge levulinezuur omzetting en selectiviteit naar valeriaanzuur.

⁴ Bisselink *et al.*, ChemElectroChem 6 (2019), 3285 & WO2019035715.



Figuur 4 Conversie en selectiviteit verkregen door preparatieve elektrolyse van levulinezuur in 1 M H_2SO_4 . De metalen Pb, In en Cd zijn geselecteerd voor een verdere studie om het effect van de zuurtegraad (pH) te onderzoeken. Onderstaand figuur laat zien dat de pH een sterk effect heeft op de selectiviteit naar valeriaanzuur. Afhankelijk van het metaal is een pH lager dan pH ~2 nodig voor de selectieve omzetting van levulinezuur naar valeriaanzuur. Boven deze pH van ~2 verschuift de selectiviteit naar γ -valerolacton.



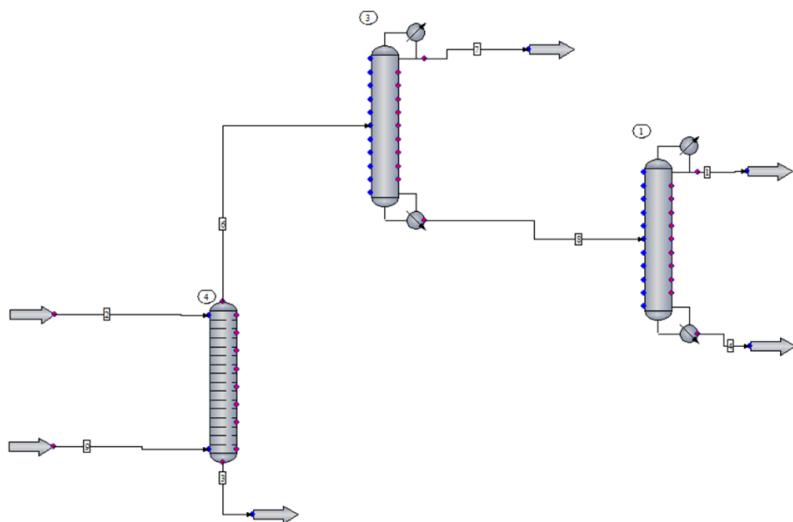
Figuur 5 pH afhankelijkheid van de omzetting van levulinezuur en selectiviteit naar valeriaanzuur

Bij selectieve omzetting naar valeriaanzuur vertoont de activiteit van de kathode, in het geval van Pb, een maximum rond pH 0. Bij In ligt dit rond pH -1 en bij Cd rond pH 0.8. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de afnemende activiteit bij toenemende zuurtegraad (lagere pH) kan worden tegengegaan door de concentratie levulinezuur te verhogen. De verkregen resultaten geven inzicht in de benodigde reactiecondities om selectief valeriaanzuur te produceren. Een ander belangrijk aspect voor een productieproces is de levensduur van de gebruikte materialen. Dit aspect kan relevant zijn gezien de zure condities van het proces, wat de levensduur van de kathode sterk kan verkorten. In het project zijn diverse inzichten verkregen over de stabiliteit daarvan. Verder is de levensduur en het effect van de anode op het proces onderzocht. Hiervoor zijn materialen van project partner Magneto Special Anodes te Schiedam onderzocht. Op basis van de verkregen inzichten is er een elektrochemische reactor ontworpen, die onder flow-condities en met een korte afstand tussen de elektrodes, functioneert. De opstelling en reactor, zoals weergegeven in Figuur 6, zijn gebruikt om inzicht te verkrijgen in het energie verbruik van de elektrochemische reactor.



Figuur 6 Foto van de gebruikte flow opstelling (links) en de elektrochemische flow-reactor (rechts)

Het mengsel dat uit de elektrochemische reactor komt dient te worden gezuiverd om zuiver valeriaanzuur te verkrijgen. De productie van zuiver valeriaanzuur uit dit mengsel kan worden verkregen in drie processtappen, zoals schematisch weergegeven in Figuur 7. Op basis van proces simulaties blijkt dat valeriaanzuur met een zuiverheid van >99.9% geproduceerd kan worden.

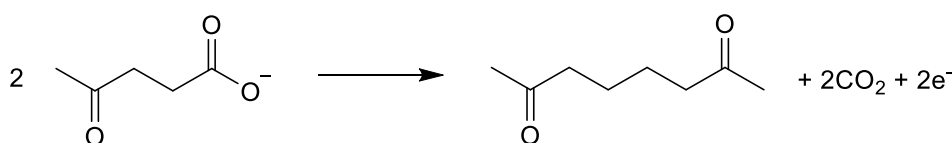


Figuur 7 Proces om zuiver valeriaanzuur te verkrijgen

Op basis van de elektrochemische reactor en verdere opwerking zijn de operationele kosten en investeringen afgeschat. Het afgeleide beeld is dat het elektrochemische proces zou kunnen concurreren met het huidige (fossiel-gebaseerde) proces indien levulinezuur op grote schaal, en dus lagere kosten, zou worden geproduceerd.

2.2 2,7-Octaandion

Elektrochemische oxidatie via de zogenoemde Kolbe elektrolyse is al meer dan 150 jaar bekend is. De synthese van 2,7-octaandion uit levulinezuur maakt gebruik van deze methode, zoals weergegeven in onderstaand figuur. Gegeven het beperkt aantal publicaties is de Kolbe elektrolyse van levulinezuur slechts beperkt verkend en afgeleide producten in nog mindere mate.



Figuur 8 Reactievergelijking voor de anodische oxidatie van levulinezuur via Kolbe elektrolyse

Kolbe elektrolyse van levulinezuur is tot nu toe op kleine schaal toegepast, typisch ≤ 1 gram. Voor de evaluatie van de mogelijke applicaties zijn echter grotere hoeveelheden nodig. De elektrolyse is daarom opgeschaald en onder flow-conditions uitgevoerd zoals weergegeven in Figuur 9.



Figuur 9 Kolbe elektrolyse opstelling (links) en de elektrochemische reactor (rechts)

Het mengsel na elektrolyse is vervolgens opgewerkt om zuiver ($\geq 99\%$) 2,7-octaandion te verkrijgen. In totaal is 800 gram 2,7-octaandion gesynthetiseerd. Deze 800 gram 2,7-octaandion is vervolgens gebruikt als bouwsteen voor het maken van diverse materialen.

Vier hoogwaardige toepassingen voor 2,7-octaandion zijn door het consortium geselecteerd. Voor deze vier toepassingen zijn vier verschillende materialen gesynthetiseerd en waar mogelijk vergeleken met commerciële producten. Door de nieuwheid en dus mogelijke octrooieerbaarheid van deze materialen is het niet mogelijk om details naar buiten te brengen. De resultaten van de materiaal eigenschappen laten een positief beeld zien van 2,7-octaandion in de diverse toepassingsgebieden. Afhankelijk van de toepassing zijn de eigenschappen in overeenstemming met benchmark standaarden of is de prestatie iets minder dan het commerciële product. Waarbij de verwachting is dat de moleculaire structuur van 2,7-octaandion een positieve invloed kan hebben op materiaal eigenschappen die in dit project niet zijn bepaald.

Naar aanleiding van de positieve resultaten voor wat betreft toepasbaarheid van 2,7-octaandion is een eerste ruwe schatting gemaakt van de geassocieerde kosten. Deze kosten lijken acceptabel voor de productie van levulinezuur op medium schaalgrootte. Het verschil in de vereiste levulinezuur schaalgrootte bij de elektrochemische omzetting naar valeriaanzuur en 2,7-octaandion komt door de marktwaarde van 2,7-octaandion, die naar verwachting hoger zal zijn dan valeriaanzuur.

3 Resultaten en conclusie

De belangrijkste resultaten voor de ontwikkeling van de elektrochemische reductie van levulinezuur naar valeriaanzuur zijn als volgt:

- Lood, Indium, Kwik en Cadmium zijn de meest actieve en selectieve metalen om levulinezuur elektrochemisch te reduceren.
- De operationele condities waaronder levulinezuur efficiënt kan worden omgezet naar levulinezuur zijn bepaald.
- Inzichten zijn verkregen betreffende de stabiliteit van kathode en anode onder de condities waarin levulinezuur wordt gereduceerd.
- De elektrochemische reactie is succesvol opgeschaald naar een flow reactor en het energieverbruik is bepaald.
- Met behulp van drie vervolg processtappen kan zuiver valeriaanzuur (>99.9%) worden verkregen.

Samenvattend is er een 'proof-of-concept' ontwikkeld voor de elektrochemische reductie van levulinezuur naar valeriaanzuur. Om economisch te kunnen concurreren met het fossiel-gebaseerde proces dient levulinezuur op grote schaal te worden geproduceerd.

De belangrijkste resultaten voor de identificatie van applicaties op basis van 2,7-octaandion zijn als volgt:

- 800 gram 2,7-octaandion is gesynthetiseerd grotere schaal.
- Op basis hiervan zijn vier verschillende materialen gesynthetiseerd en de materiaaleigenschappen daarvan zijn bepaald.

Samenvattend zijn er potentiële, hoogwaardige, toepassingen van 2,7-octaandion geïdentificeerd. Vanwege de hoogwaardige toepassing en hogere marktwaarde in vergelijking tot valeriaanzuur lijkt het vanuit commercieel oogpunt te volstaan dat levulinezuur op medium schaal wordt geproduceerd.

Vervolgactiviteiten

Gegeven de potentiële, hoogwaardige, toepassingen van 2,7-octaandion worden verdere financieringsmogelijkheden verkend om de Kolbe elektrolyse te optimaliseren en op te schalen en daarnaast het identificeren van additionele toepassingen. Voor de elektrochemische productie valeriaanzuur wordt verkend of deze elektrochemische reactie toegepast kan worden voor andere 'bio-based' chemicaliën.

Bijdrage aan de programmalijn BBEG

Doel van de subsidiemodule BBEG Innovatieprojecten is de ondersteuning van onderzoeks- en ontwikkelingsprojecten gericht op conversie van biomassa naar vermarktbare eindproducten.⁵ Het project heeft zich gericht op de elektrochemische conversie van 'bio-based' levulinezuur naar hoogwaardige chemicaliën en producten. De bijdrage van het project is twee-ledig:

1. de ontwikkeling van technologie voor de elektrochemische omzetting van levulinezuur
2. de identificatie van nieuwe producten op basis van levulinezuur

Publicaties

Het project en diens resultaten zijn en worden gepubliceerd via diverse routes. Een omschrijving van het project is gedeeld op de website van de WUR:

<https://www.wur.nl/en/project/using-electrons-to-add-value-to-levulinic-acid.htm>

Resultaten van het project zijn gedeeld op diverse conferenties:

- 72nd Annual meeting of the International Society of Electrochemistry
- 240th Electro Chemical Society Meeting
- The XXIIIth Netherlands' Catalysis and Chemistry Conference

Daarnaast is er een samenvatting ingediend bij de XXIVth Netherlands' Catalysis and Chemistry Conference.

Op basis van de verkregen resultaten van het project zijn twee publicaties voorzien. Eén publicatie betreffende de elektrochemische conversie van levulinezuur naar valeriaanzuur. Publicatie van het andere onderwerp, over toepassingen van 2,7-octaandion, ligt ter overweging bij de project partners.

⁵ Bijlage 4.2.1, behorende bij artikel 4.28. van de Regeling nationale EZ-subsidies (Programmalijnen BBEG Innovatieprojecten)

To explore
the potential
of nature to
improve the
quality of life



Wageningen Food & Biobased Research
Bornse Weilanden 9
6708 WG Wageningen
E info.wfbr@wur.nl
wur.nl/wfbr

Rapport 2356

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 7.200 medewerkers (6.400 fte) en 13.200 studenten en ruim 150.000 Leven Lang Leren-deelnemers behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

