

Chemicaliën uit groenafval

Groene grondstoffen hebben de toekomst. Maar welke **biomassa** gebruik je en welke route kies je in het transitieproces? Onderzoekers van CatchBio kiezen voor **chemische katalyse**.

BASTIËNNE WENTZEL

De eerste generatie biomassa, als grondstof voor de biobased economy, heeft misschien wel meer kwaad dan goed gedaan. Dat stelt Bert Weckhuysen, hoogleraar anorganische chemie en katalyse aan de Universiteit Utrecht. Voedselgewassen inzetten voor het maken van biobrandstof is en blijft controversieel. "Maar het was misschien nodig om te laten zien wat er kan met biomassa", denkt Weckhuysen. De Utrechtse hoogleraar is tevens wetenschappelijk directeur van het consortium CatchBio. Dat ontwikkelt chemisch gekatalyseerde routes voor groene chemie met biomassa van de tweede generatie, die niet concurreert met voedsel.

De tweede generatie biomassa is ruimschoots beschikbaar. "Ik zie grote hoeveelheden organisch afval bij mij thuis de kliko in gaan. Dit gft-afval is een goede bron", aldus Weckhuysen. Ook afval uit

de agro-industrie, zoals bladeren en stengels van voedselgewassen, en bomen of houtafval uit Scandinavië, kunnen prima biomassa leveren.

De mooiste bron is een vrij onbekende: de papierindustrie. Papier is pure cellulose, een van de componenten van hout. Hout bestaat verder uit hemicellulose en lignine. Met die laatste twee kan de papierindustrie niets. Ze komen als een

'Uiteindelijk bepaalt de economie wat het wordt'

bruin, naar oude tuinmeubelen ruikend poeder uit de fabrieken en worden nu verbrand. Daarnaast is er een interessante afvalstroom van cellulosevezels die te kort zijn voor papierproductie.

"Lignocellulose, maar ook hemicellulose en cellulose, zijn perfecte grondstoffen voor groene chemie", zegt Hans de Vries,

chemicus bij DSM en hoogleraar homogene katalyse aan de Rijksuniversiteit Groningen. "Het volume is groot genoeg om iets zinvol mee te doen en de papierindustrie heeft de infrastructuur om hout te verwerken. Dat is dus een natuurlijke partner voor een bioraffinaderij."

KEUZES

De focus van CatchBio ligt op vetzuren, suikers en lignocellulose, vertelt Weckhuysen. "Dat is een keuze van onze industriële partners."

Een tweede belangrijke keus is die voor chemische katalyse in plaats van biokatalyse met enzymen. "We moesten ons beperken. Die twee kunnen ook naast elkaar bestaan", denkt Weckhuysen. "Uiteindelijk zal de economie bepalen wat het wordt."

Bert Sels, hoogleraar oppervlaktechemie en katalyse aan de KU Leuven, kiest eveneens welbewust voor chemokatalyse.

BIOMASSA KRAKEN TOT SYNGAS

Biosyngas is iets anders dan synthese-gas (een mengsel van waterstof en koolmonoxide) uit fossiele brandstoffen, vertelt Jorge Gascon, onderzoeker catalysis engineering aan de TU Delft. "De verhouding H₂-CO is lager, namelijk 1 op 1 in plaats van 2 op 1. Bovendien is de gasstroom vervuild met onder andere sulfides." Je kunt dus niet zomaar dezelfde katalysatoren gebruiken voor de Fischer-Tropsch (FT)-reactie die van syngas chemicaliën maakt. Hij denkt daarom dat vergassing van deze biomassa tot syngas (CO en H₂) en vervol-

gens synthese van de gewenste moleculen via FT-synthese, op korte termijn de meest economische manier is om biomassa te gebruiken. "De meeste andere omzettingen leveren veel verschillende producten op. Bovendien wordt FT-synthese van koolwaterstoffen uit syngas al toegepast."

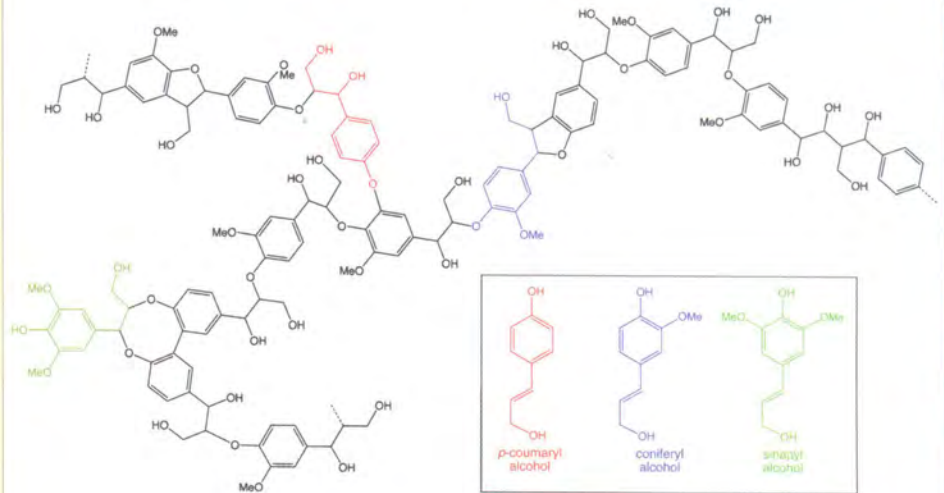
Bovendien wil Gascon de twee stappen van het proces, het polymeriseren en vervolgens het kraken tot een bruikbare fractie, in één pot uitvoeren. Hij ontwikkelde daartoe een kobaltkatalysator op een zeolietdrager. Kobalt is de FT-katalysator, de zure zeoliet kraakt de producten. Een suc-

cesvol concept bleek het inkapselen van kobalt in een holte. Producten die de holte verlaten, passeren de zure zeolietmantel en worden gekraakt. Ook een zeoliet met grote poriën waarin kobaltdeeltjes zitten, werkt goed. "Een mooi proces", zegt Gascon, want we hebben de exotherme FT-reactie gecombineerd met de endotherme kraakreactie." De tests verlopen goed met een gesimuleerd biosyngasmengsel van zuivere waterstof en koolmonoxide. De komende onderzoeken moeten uitwijzen of Gascons katalysatoren ook een vervuilde biomassastroom aankunnen. |

WEERBARSTIGE BIOGRONDSTOF

Lignine is na cellulose het meest voorkomende organische materiaal op aarde. Beide stoffen geven planten hun stevigheid. Een belangrijke stroom biomassa dus, maar ook een weerbarstige. Lignine is een sterk vertakt polymeer van p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol en sinapyl alcohol. Tientallen onderzoeksgroepen over de hele wereld proberen iets nuttigs uit dit polymeer te maken. Twee grote struikelblokken blijven bestaan: hoe los je een gecompliceerd polymeer als lignine op om er reacties mee te doen? En hoe ga je om met het resulterende mengsel van een groot aantal moleculen?

Annelie Jongerius, promovenda aan de Universiteit Utrecht, probeert orde in de chaos te scheppen. Haar doel is om de aromatische verbindingen uit lignine te halen, vooral fenolen. Dat zijn waardevolle, traditionele bouwstenen voor de industrie. Jongerius ontdekte om te beginnen dat je de meeste soorten lignine goed kunt oplossen in een mengsel van ethanol en



Wordt lignine de nieuwe olie?

water. Het polymeer valt dan door hydrolyse uiteen in iets kleinere stukken die oplossen en niet weer herpolymeriseren. Dit mengsel is vervolgens geschikt om te reformen: bij hoge druk en temperatuur wordt de structuur afgebroken met een

heterogene platinakatalysator. De onderzoekers konden zo'n 17 procent bruikbare aromaten isoleren. Het is de bedoeling dat dit proces in de toekomst geschikt is voor de industrie, maar daarvoor moet de opbrengst nog wel omhoog, zegt Jongerius. |

“Deze manier van biomassa omzetten wordt onderschat”, stelt hij. “De combinatie biomassa-biokatalyse lijkt logischer. Ik denk dat het klassieke type katalysatoren dat ook in de petrochemische industrie wordt gebruikt, met wat aanpassingen veel makkelijker en sneller inpasbaar is in de huidige raffinaderijen.”

Maar de samenstelling van de verschillende stromen biomassa is nogal divers. Bovendien bevat deze biomassa bijna altijd water en meestal ook verontreinigingen zoals sulfides of zouten. Bestaande katalysatoren voor de omzetting van fossiele brandstoffen kunnen daar slecht tegen. Sels: “Maar vaak zie je dat je met intelligente modificaties aan klassieke systemen al heel veel kunt bereiken.”

OUD OF NIEUW

Biomassa levert niet alleen biobrandstoffen op, maar ook bouwstenen voor chemicaliën. Daarbij kun je denken aan bestaande bouwstenen uit een groene bron, bijvoorbeeld bio-ethanol, of geheel nieuwe. Chemisch gezien is bio-ethanol identiek aan gewone ethanol. Je kunt er dus behalve brandstof ook gewoon 1,3-butadien van maken, een belangrijk platformmolecuul, of polyethen, geschikt voor bestaande fabrieken. “Voor deze drop-ins is de markt ook beter in te schatten”, zegt De Vries. “Je weet precies

voor welke prijs je moet produceren.”

Weckhuysen ziet ook lignine als een goede bron voor platformchemicaliën. Het afbreken van het biopolymeer zou bruikbare aromaten moeten opleveren, zoals fenolen. Vanwege de complexe structuur heeft dat nog wel wat voeten in de aarde (zie kader).

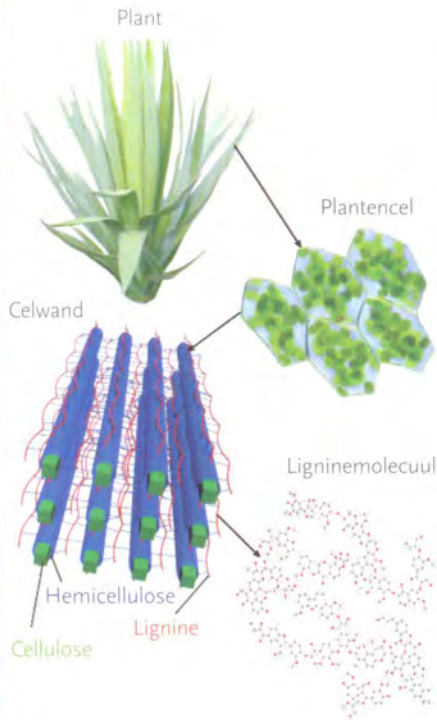
Ook Sels is geïnteresseerd in lignine, maar hij werkt liever met cellulose als grondstof. “Dat is een relatief eenvoudig polymeer van glucose, dat geen mengsels van chemicaliën oplevert zoals lignine. De chemie is makkelijker te begrijpen.”

Bovendien wordt cellulose nu al gezuiverd voor de productie van bio-ethanol; die gezuiverde cellulose is ook goed te gebruiken als grondstof voor chemicaliën zoals melkzuur, isosorbide en levulinezuur, legt Sels uit.

De chemicaliën uit cellulose zijn vaak geen bestaande bouwstenen. Soms is het namelijk logischer om een nieuw molecuul te bedenken en daar een nieuw platform omheen te bouwen. De Vries: “Naast levulinezuur, grondstof voor diverse toepassingen in de polymeerchemie, farmaceutica en brandstoffen, is



Het afval van de houtindustrie kan een waardevolle grondstof zijn voor de chemie.



Plantencellen bevatten drie waardevolle polymeren, waarvan de papierindustrie er maar één gebruikt: cellulose.

► hydroxymethylfurfuraldehyde (HMF) een mooi voorbeeld. Dit molecuul kun je maken uit fructose met behulp van een katalysator." HMF is onder andere grondstof voor een nieuw materiaal waar colaflessen van worden gemaakt. Een proefabriek van het bedrijf Avantium draait sinds kort in Geleen. "Ik denk dat levulinezuur en HMF een goede kans maken om door te breken", zegt De Vries. "In het begin is het productieproces op kleine schaal nog wel te duur. Een bedrijf moet bereid zijn te investeren in de ontwikkelkosten."

DUBBELE BODEM

De Vries leidt zelf een project bij de Rijksuniversiteit Groningen, samen met collega's Erik Heeres en Sjoerd Harder, waarbij men olie uit cashewnoetschillen verwerkt tot nuttige chemicaliën (zie kader). De olie bevat een mengsel van fenolen met vetzuurstaarten. Daaruit kun je hydroxystyreen en derivaten maken: grondstoffen voor de agrochemie en farmaceutische producten. "Het mes snijdt aan twee kanten", zegt De Vries. "Aan de ene kant gaat het om het maken van nuttige chemicaliën uit een biomassastroom. Maar mij gaat het ook om het

ontwikkelen van nieuwe katalysatoren en katalytische processen voor de bestaande industrie."

Dat is ook een belangrijke uitkomst van het CatchBio-programma, aldus De Vries. "In de bulk- en fijnchemische industrie gebruiken we zo'n vijftien homogene ge-

'Je weet precies voor welke prijs je moet produceren'

katalyseerde reacties. Maar er zijn er honderden bekend. Een deel daarvan is misschien best toepasbaar, maar de katalysatoren zijn nu nog te duur of te langzaam."

Zowel Sels als Weckhuysen en De Vries denken dat dit onderzoek zich nog in het fundamentele stadium bevindt. Over 5 tot 10 jaar zullen dergelijke processen commercieel zijn, denken ze. Welke? Sels: "Volgens mij de omzetting van cellulose naar polyolen zoals sorbitol isosorbide en zelfs kortere glycolen." De Vries en Weckhuysen houden het beiden op de omzetting van suikers naar HMF.

KENNIS UIT NOTENOLIE

De olie uit cashewnoetschillen wordt al op grote schaal verwerkt in polymeren. Projectleider Hans de Vries (Rijksuniversiteit Groningen) legt uit: "We onderzoeken of je er ook nuttige chemicaliën uit kunt maken, bijvoorbeeld hydroxystyreen dat we omzetten in hydroxybenzaldehyde en hydroxybenzoëzuur. Dat zijn grondstoffen voor bijvoorbeeld de agrochemie, pesticiden en farmaceutische producten." Maar, zegt De Vries, we hebben ook een aantal onderontwikkelde technologieën in het project gestopt. Zo is het interessant om te kijken of je de meervoudig onverzadigde vetzuren in de olie selectief kunt hydrogeneren tot enkelvoudig gehydrogeneerde. Daarvoor zoeken de wetenschappers naar nieuwe katalysatoren. Voor de hydrogenering werkt een eenvoudig metaalzout, ruteentrichloride, het best. Dit is goedkoop en eenvoudig te regenereren. De verwachting was, aldus De Vries, dat dit zout in het reactievat metallische ruteendeeltjes zou vormen, zodat de reactie eigenlijk heterogeen gekatalyseerd is. "Dat is tot onze verrassing niet het geval", zegt De Vries. Het substraat vormt het ligand,

en ruteenchloride blijft in oplossing. De aromaatring waar de vetzuurstaart aan zit, is essentieel voor het stabiliseren van de katalysator. "Het is dus echt een homogene katalysator. Hoogst ongewoon.

Dit is wetenschappelijk een heel leuk verhaal", vindt De Vries. De kennis is toepasbaar op allerlei hydrogeneringsreacties van polyenen, zoals meervoudig onverzadigde vetzuren.



De cashewnoot, plantkundig gezien eigenlijk een zaad, groeit in een olierijke schil onderaan een zogeheten pseudovrucht.