

Kan lignin omdannes til et flydende brændstof?

Udfordringer ved en solvolytisk tilgang til ligninomdannelse

Ved en solvolytisk omdannelse af plantematerialet lignin til et flydende brændstof behandles det ved høj temperatur og højt tryk i et passende opløsningsmiddel. En sådan proces kan gennemføres ikke-katalytisk og være med til at skabe flydende brændsler baseret på vedvarende energikilder. Her beskrives solvolyse samt dens potentiale og udfordringer.

Af Joachim Bachmann Nielsen¹, Anders Jensen², Claus Felby², John Nielsen³, Niels Ole Knudsen⁴ og Anker Degn Jensen¹

¹ Institut for Kemiteknik, DTU

² Institut for Geovidenskab og Naturressourcer, KU

³ Institut for Lægemedeldesign og Farmakologi, KU

⁴ DONG Energy

Den forventede vækst i verdens energiforbrug, klimaforandringer og faldet i tilgængeligheden af fossile brændsler har skabt et stort behov for teknologier, som kan skabe vedvarende energi. I 2. generations bioethanolproduktionen omdannes plantebiomasse (lignocellulose) til bioethanol med lignin som et betydeligt fast restprodukt. Der findes op til 40% lignin i alt plantemateriale, og lignin har en næsten dobbelt så høj energitæthed som kulhydraterne.

På trods af lignins potentiale som kilde til flydende brændsler og kemikalier bliver 95% af verdens ligninproduktion brændt af som et fast brændstof med lav værdi. En forbedret udnyttelse af lignin vil forbedre økonomien af 2. generations bioethanolprocessen og derved bane vejen for fremtidens energikonverteringsprocesser.

Det her beskrevne arbejde udføres under forskningsprojektet ”B21st - Biomass for the 21st Century”, som har til formål at integrere udviklingen af biomasse og dets omdannelse i teknologier tilhørende biobaserede brændsler og kemikalier [1]. Målet er at depolymerisere lignin og nedbringe iltindholdet tilstrækkeligt til at kunne producere en biofyrringsolie/skibsbrændstof med lavt svovlindhold. Projektet er finansieret af Højteknologifonden og har deltagelse af DTU, Københavns Universitet, DONG Energy, MAN Diesel & Turbo, A.P. Møller Maersk, Haldor Topsøe og Novozymes.

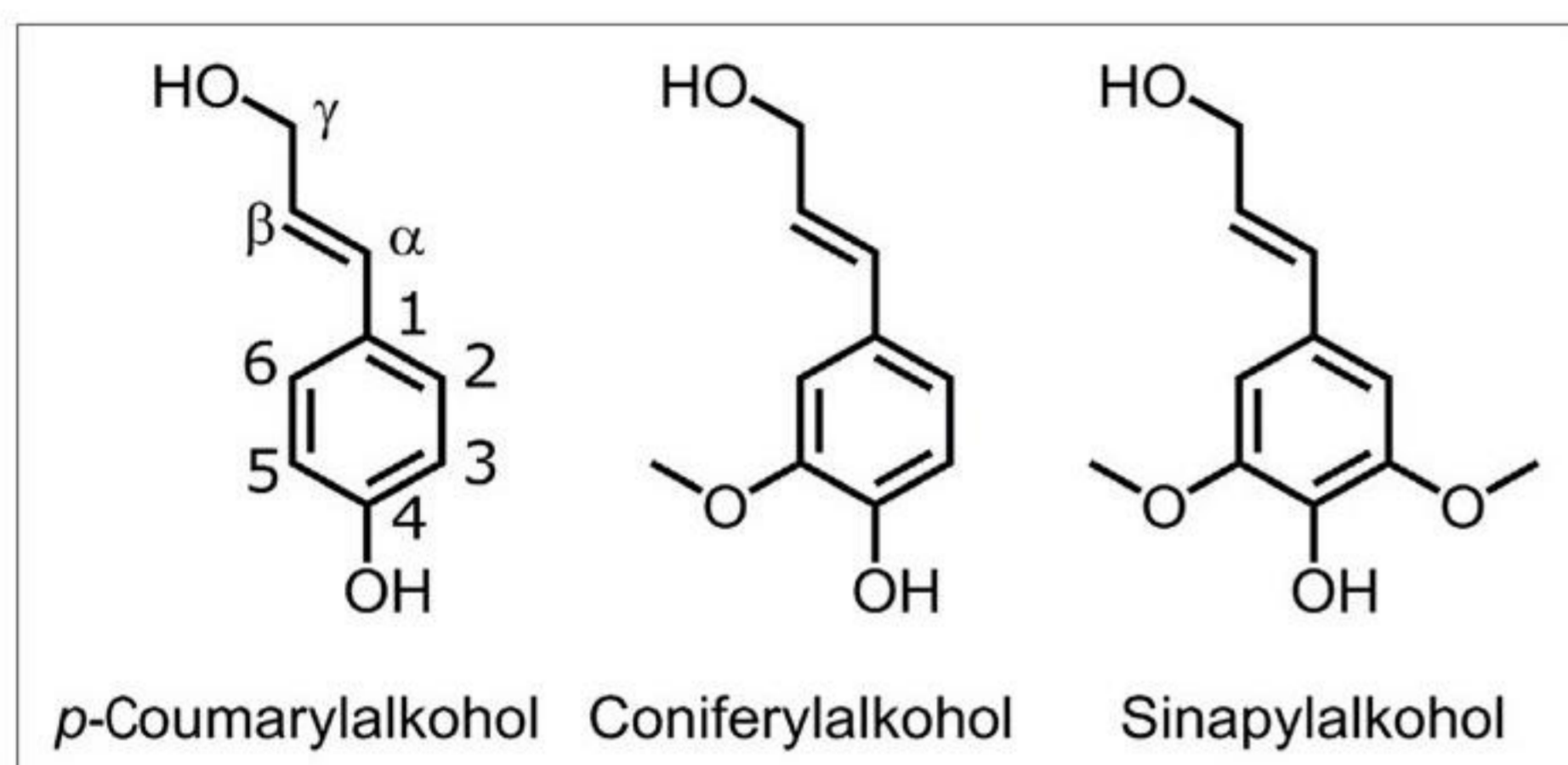


Figur 1. Containerskibet Edith Maersk som ses her, er blot et af mange fartøjer, som vil kunne benytte fremtidens ligninbaserede flydende brændsler.

■ Hvad er lignin?

Lignin findes i planternes cellevægge og hjælper primært med vandtransport i planten samt til at skabe strukturel stabilitet og modstandsdygtighed over for biologiske angreb [2]. Det er netop disse faktorer, som betyder, at lignin er sværere at udnytte kommercielt end cellulose. Det er ligeledes svært at definere lignins præcise kemiske struktur, da udvindingsmetoden, typen af biomasse, hvor på planten lignin isoleres fra, og hvornår på året planten høstes, har indvirkning på strukturen.

Lignin er en komplekst krydsbundet polymer sammensat ved radikalpolymerisering af phenylpropanoiderne *p*-coumarylalkohol, coniferylalkohol og sinapylalkohol med enten C-O-C-bindinger eller C-C-bindinger, se figur 2 og figur 3. Over halvdelen af bindingerne mellem monomererne er af typen β -O-4, hvilket indikerer en etherbinding mellem den 4. position på den aromatiske ring fra én monomer og et β -kulstofatom fra en anden monomer. Etherbindingerne har den laveste bindingsenthalpi i lignin og er derfor lettere at bryde end C-C-bindingerne.



Figur 2. De tre phenylpropanoider som udgør lignins byggestene.

Direkte forvæskning ved solvolyse er en oplagt mulighed

Ved DTU og KU er der foretaget undersøgelser med solvolyse af en lignin, som kommer fra enzymatisk hydrolyse af hvedestrå fra et 2. generations bioethanolanlæg (Inbicon, DONG Energy).

Ved solvolyse indgår solventet direkte i reaktionen, hvor det aktivt hjælper med at kløve specifikke kemiske bindinger. Anvendt på lignin opnår man (hvis depolymeriseringen er tilstrækkelig) en direkte forvæskning af lignin, dvs. omdannelse fra fast til flydende form. For at sikre at en tilstrækkelig depolymerisering af lignin finder sted, bør temperaturen ligge imellem 250-450°C [3,4].

Denne reaktionstype er modsat en konventionel pyrolyse,

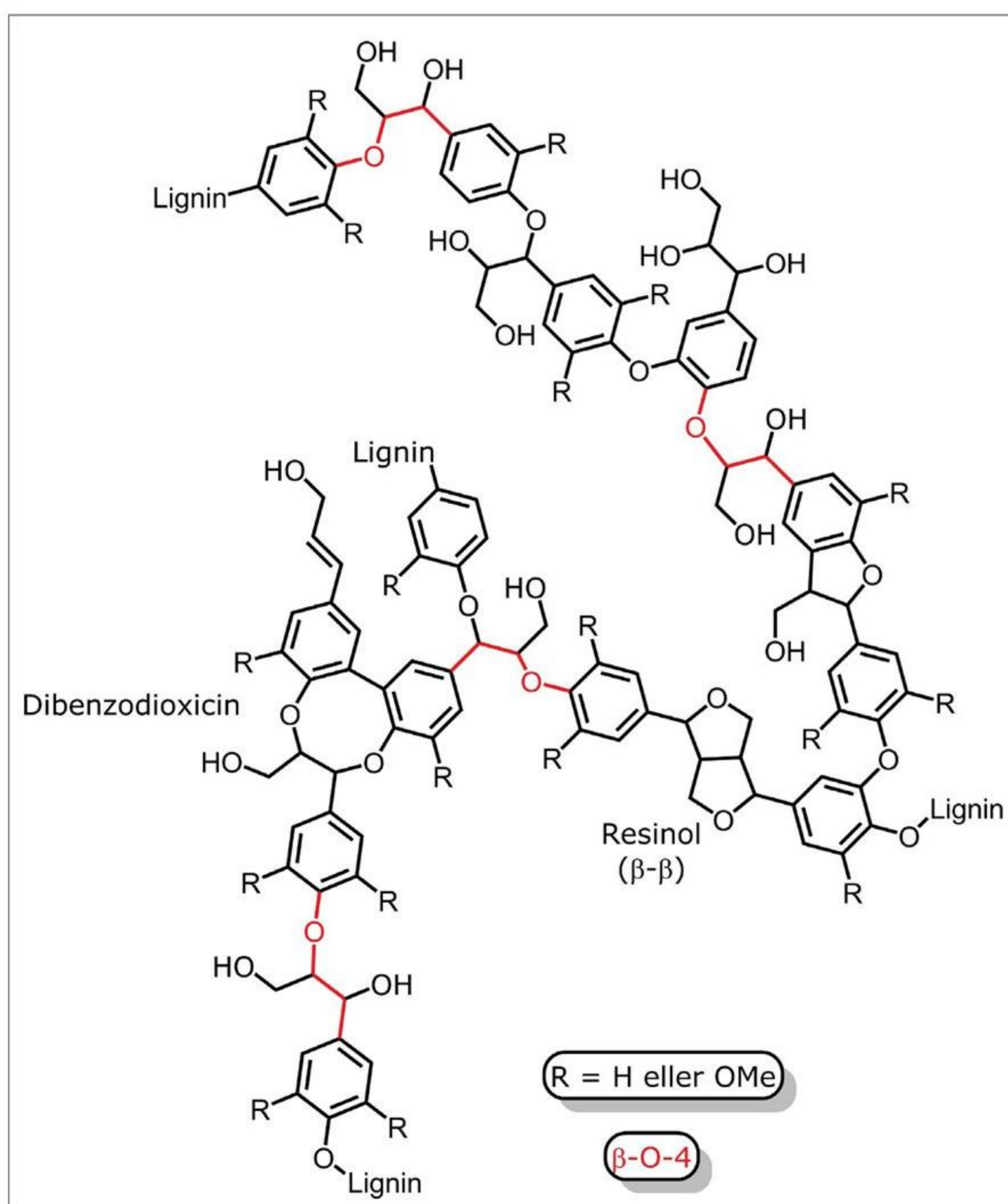
hvor biomasse opvarmes i en gasatmosfære til temperaturer typisk over 550°C. Dvs. biomassen bringes på gasform før kondensation til en væske.

Ved den direkte forvæskning kræves et højt tryk (100-300 bar), som sikrer, at det benyttede solvent ikke fordamper, men er i god kontakt med lignin. Fordelene ved direkte forvæskning i et solvent er den lavere temperatur, samt at væskeudbyttet oftest er højere, og koksdannelsen er lavere end for pyrolyse [4].

Når ligninpolymeren opvarmes til høje temperaturer, brydes de svageste bindinger (etherbindinger) først. Brydningen betegnes som en homolytisk kløvning, og radikal-mekanismer er ansvarlige for yderligere depolymerisering, men også for eventuelle repolymeriseringsreaktioner.

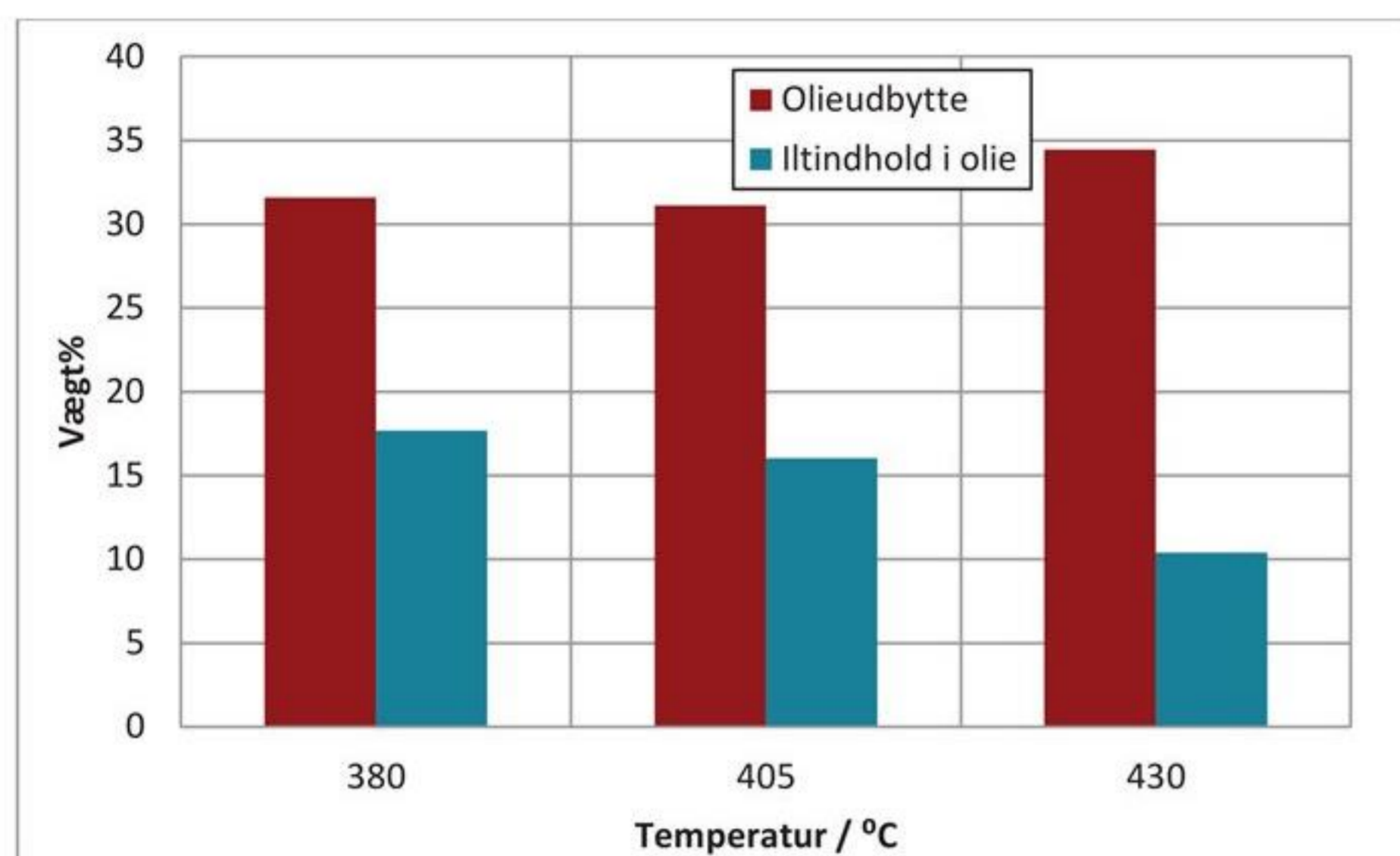
Disse reaktionstyper er dominerende ved konventionel pyrolyse. Ved solvolyse ved lavere temperaturer finder også heterolytisk kløvning af primært etherbindingerne i ligninpolymeren sted som følge af reaktion med solventet. Det sker typisk i forbindelse med, at det opfører sig som en nukleofil. Solventets effekt, udover at hjælpe med at bryde bindinger, er at stabilisere dannede reaktive specier (f.eks. radikaler). Herved undgås repolymerisering, som anses for at være et væsentligt bidrag til lavere olieudbytte. Dermed forklares det, hvorfor der opnås højere olieudbytter ved direkte forvæskning end ved indirekte forvæskning i en konventionel pyrolyse [5].

Alkoholer er hydrogendonerende solventer, og især 2-propanol er beskrevet som at have en god reducerende effekt, samtidig med at lignin har en god opløselighed i solventet [6]. Vi observerede ved solvolyse af lignin i

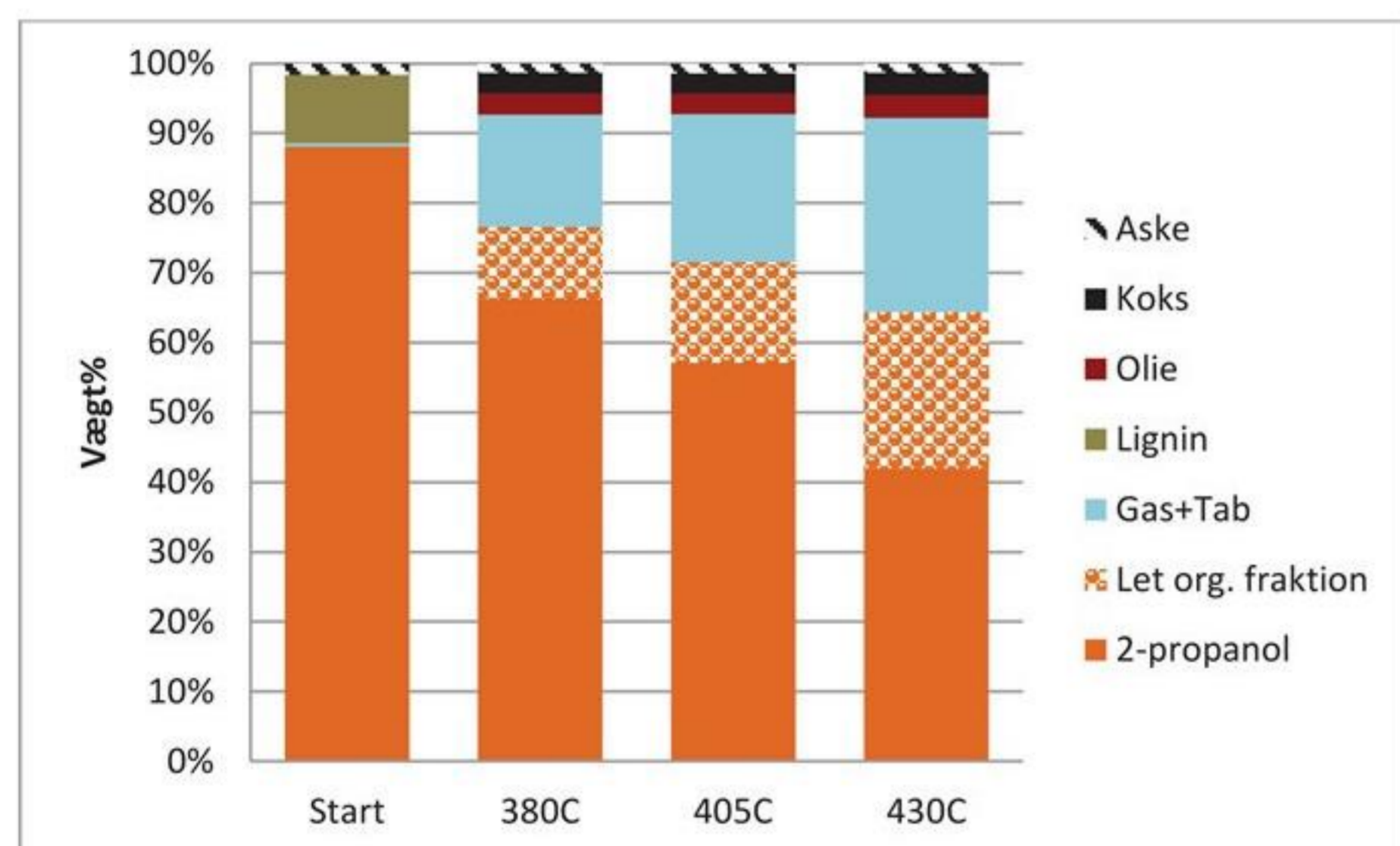


Figur 3. Eksempel på en delkæde for den krydsbundne ligninpolymer.

2-propanol i temperaturintervallet 380-430°C, at olieudbytte var nogenlunde ens på 32-35 vægt%, se figur 4. Ved 430°C havde 2-propanol dog den bedste reducerende effekt med en iltindbringelse til 10 vægt% i olien i forhold til 18 vægt% ilt efter behandling ved 380°C. Det lavere iltindhold i den dannede ligninolie skal dog opvejes mod, at lidt over halvdelen af den tilførte 2-propanol blev omdannet til gasser og lette organiske komponenter, se figur 5. Forbruget af solvent er ikke hensigtsmæssigt i dette tilfælde, da omdannelsen til gasser og lette organiske komponenter er irreversibel, hvilket begrænser muligheden for at kunne genbruge solventet.



Figur 4. Olieudbytte og iltindhold i olie som funktion af reaktionstemperaturen. Betingelser: 10 g lignin i 100 ml 2-propanol behandlet i fire timer i omrørt lukket reaktor under inert N₂-atmosfære uden tryksætning før opvarmning. Iltindholdet i ligninen er 34 vægt% (se tabel 1).



Figur 5. Fordeling af indholdet i reaktoren på massebasis som funktion af reaktionstemperaturen. Før opvarmning (angivet som "start") sikres reaktoren en inert N₂-atmosfære ved atmosfærisk tryk. Betingelserne er: 10 g lignin i 100 ml 2-propanol behandlet i omrørt lukket reaktor i fire timer.

Er olie kvaliteten god nok?

En god olie kvalitet afspejles i et lavt iltindhold, da dette vil medføre en højere brændværdi. I tabel 1 er elementaranalysen for den olie, der er opnået med højst udbytte ved solvolyse med 2-propanol, repræsenteret til sammenligning med den benyt-

Tabel 1. Elementaranalyse af den benyttede lignin og en olie frembragt ved solvolyse til sammenligning. Iltindholdet er bestemt som differensen fra 100% og brændværdien er beregnet.

* Typisk komposition af svovlfri petrodiesel.

	C	H	N	S	O	Aske	HHV
Lignin (tørret)	47	4.9	1.5	0	34	13	18,4 MJ/kg
Ligninolie (<i>i-PrOH</i> , 430°C)	78	10	1.4	0	10	<1	37,8 MJ/kg
Dieselolie* (svovlfri)	90	9	<0,1	<10 ⁻⁴	0	<0,03	45 MJ/kg

tede lignin. Brændværdien er beregnet, og det ses, at på trods af en simpel ikke-katalytisk solvolyse af lignin, så opnås en fordobling af brændværdien i forhold til ligninen. Dette skal sammenlignes med en brændværdi på omkring 45 MJ/kg for en typisk petrodiesel, som primært har en højere brændværdi pga. et iltindhold på nul procent.

Brug af brint og en heterogen katalysator benyttes typisk i forbindelse med nedbringelse af iltindholdet i en bioolie [3,7]. Groft sagt er hovedfordelen ved katalytisk at nedbringe iltindholdet, at det lavere iltindhold giver en bedre olie kvalitet i form af højere brændværdi. Dette er dog ikke uden ulemper. En katalytisk proces medfører ofte højere omkostninger, da katalysatoren kan være dyr, processen bliver mere kompliceret og der er et forbrug af reaktant (hydrogen). Ydermere vil en katalytisk reaktion ofte føre til øget koks dannelse, og der stilles krav til, at lignin allerede er på væskeform eller opløst i et solvent, før en interaktion med en fast heterogen katalysator kan finde sted.

En simpel ikke-katalytisk reaktion kan næppe frembringe en olie af en kvalitet, som kan benyttes som et stand-alone flydende brændstof til en forbrændingsmotor. Den kan derimod sagtens benyttes, såfremt en blanding er målet (f.eks. 20% biobrændstof i fossilt brændstof). I en blanding med et flydende brændsel, vil ligninolie substituere noget af det fossile produkt og stadig fungere som et værdifuldt produkt i takt med et stigende ønske om at mindske brugen af fossile brændsler i fremtiden.

For en ligninolie, som skal fungere i en blanding med et andet flydende brændstof, er det vigtigt at sikre lavt svovl- og askeindhold. Begge er faktorer, som kan opnås ved anvendelse af en ikke-katalytisk proces, så længe en svovlfattig lignin benyttes. I processen er det samtidig vigtigt at reducere iltindholdet i en sådan grad, at en tilfredsstillende blandbarhed med et upolært fossilt brændstof som diesel, stadig kan opnås.



Det tørre ligninpulver.



Ligninolie fremstillet ved solvolyse.

Konklusion

Solvolyse af lignin er en metode, hvor lignin depolymeriseres ved en direkte forvækning. Denne proces er en oplagt mulig-

hed for at fremstille et bæredygtigt flydende brændsel baseret på vedvarende energi (biomasse). Solvolyse af lignin kan med fordel udføres uden anvendelse af en katalysator, hvorved man opnår en effektiv nedbringelse af iltindholdet sammen med højt olieudbytte.

Solventvalget er særligt vigtigt. Forsøg i samarbejde mellem DTU og KU har vist, at den reducerende egenskab af solventet 2-propanol gav en ilt nedbringelse til 10 vægt% i den frembragte ligninolie ved en behandling på 430°C. Omkring halvdelen af solventet blev dog forbrugt, hvilket er en udfordring, og vi arbejder derfor med at undersøge effekten af andre solventer.

E-mail:

Anker Degn Jensen: aj@kt.dtu.dk

Referencer

1. B21st - Biomass for the 21st Century. Url: www.b21st.ku.dk.
2. C. Heitner, D. Dimmel, J.A. Schmidt, eds., Lignin and Lignans: Advances in Chemistry, 1st edition, CRC Press, 2010.
3. J. Zakzeski, P.C. a Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen, Chemical Reviews 110 (2010) 3552.
4. M.P. Pandey, C.S. Kim, Chemical Engineering & Technology 34 (2011) 29.
5. M. Heitz, A. Brown, E. Chornet, The Canadian Journal of Chemical Engineering 72 (1994).
6. X. Wang, R. Rinaldi, ChemSusChem 5 (2012) 1455.
7. P.M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, Applied Catalysis A: General 407 (2011) 1.

Nyt om ...

... Blyæbe ødelægger malerier

Gamle mestre som Rembrandt og Vermeerens malerier ødelægges af små bobler, der skyldes diblytetraoxidostannat(4-) (blystannat) Pb_2SnO_4 , som bl.a. under navnet bly-tin gult var meget brugt af renæssancens malere i det 15.-18. århundrede.

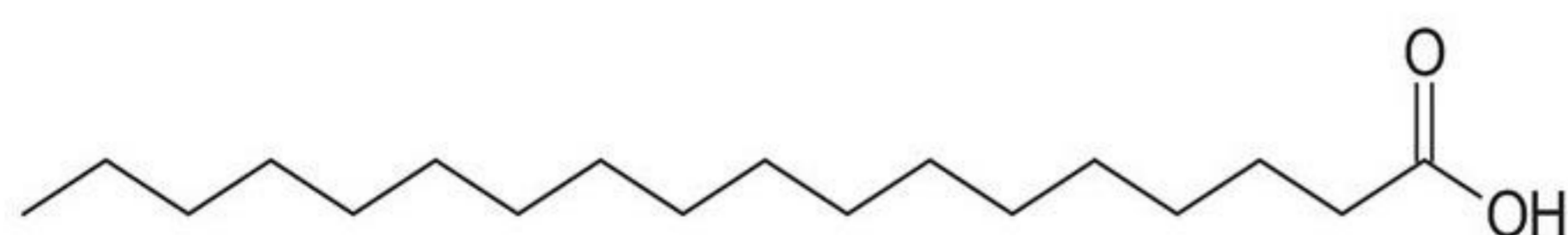
Blystannatet reagerer med fedtsyrer som palmitinsyre og stearinsyre, som findes i de olier, malerne har brugt til at røre deres farver ud i. Herved dannes blycarboxylater, "blyæber", som giver de små bobler i maleriets overflade. Azelainsyre, der har samme skadelige virkning, er dannet ved oxidation af umættede syrer fra olierne. Der kan gå meget lang tid, inden



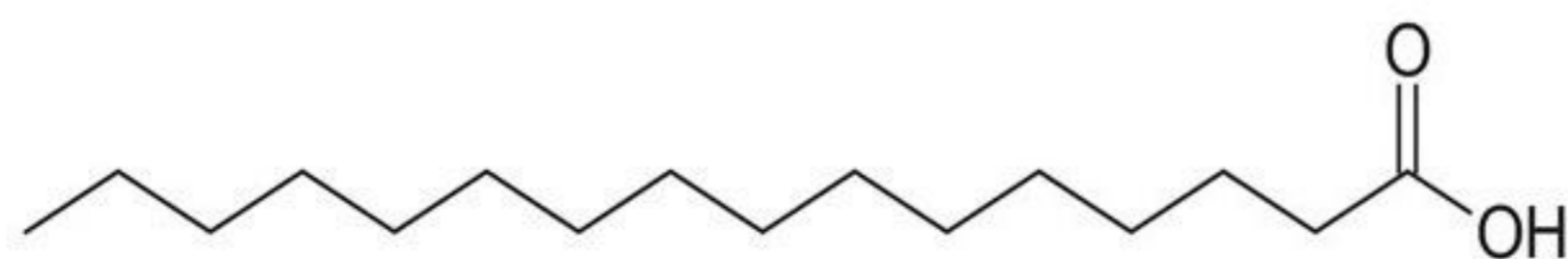
dannelsen af blyæber sætter ind; men når den først er startet, kan der opstå alvorlige skader indenfor en kort tidsperiode på 10-15 år.

Carl Th.

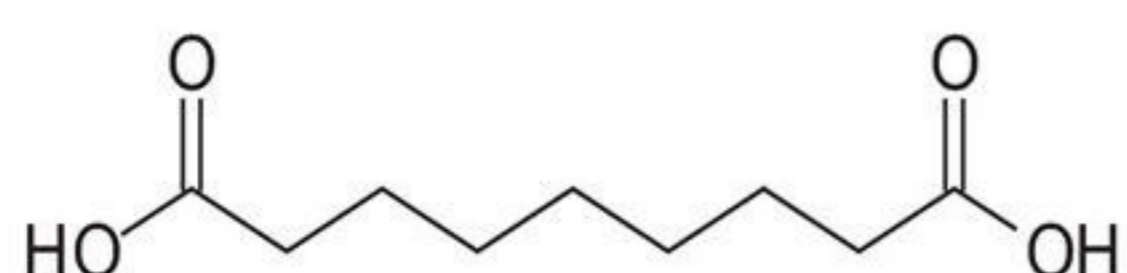
(207)Pb and (119)Sn solid-state NMR and relativistic density functional theory studies of the historic pigment lead-tin yellow type I and its reactivity in oil paintings. *Journal of Chemical Physics* 118(36), 2014, 7952. DOI: 10.1021/jp505908j.



STEARINSYRE



PALMITINSYRE



AZELAINSYRE