

Lignotselluloosse biomassi termiline ja keemiline väärindamine

Timo Kikas, Tharaka Doddapaneni, Sabarathinam Shanmugam



Eesti Maaülikool
Estonian University of Life Sciences

www.emu.ee

Biomass alternatiiv fossiilsele kütusele?



Inimkonna vanim energiaallikas



Endiselt peamine energiaallikas paljudes Aasia ja Aafrika maades



Endiselt oluline soojusenergia allikas paljudes arenenud maades

On huvipakkuv kuna:

- Kättesaadav suurtes kogustes ja laialdaselt
- Võimaldab CO₂ ringlust
- Võimaldab toota mitmeid produkte

13.12.2022

Biomassi tüübid

Suhkur ja tärklis



Suhkrupeet



Suhkruroog



Teravili

Triglütseriidid



Taimeõlid



Kasutatud õli



Vetikad

Lignotselluloosne



Puit



Rohtne mass



Põllundusjääk



Biomassi töötlemisviisid

- | | |
|--------------|--|
| Mehhaaniline | - Jahvatamine, pelletiseerimine |
| Termiline | - Torrefitseerimine, hüdrotermaalne veeldamine, pürolüüs, gaasistamine |
| Keemiline | - Happed, alused, organosolv, ioonsed vedelikud, ensüümid |
| Bioloogiline | - Bakterid, seened |



Biomassi kasutusvõimalused

Biokütused

- BioEtanool
- BioGaas
- BioVesinik
- BioButanool
- BioSüsi

Biomass



BioMaterialid

- Paber
- Kiud
- Komposiit
- Tekstiil
- Plastik
- Nanokiud

BioEnergia

- Elektrienergia
- Soojusenergia

BioKemikaalid

- Antioksidandid
- Biotsiidid
- Maitse- ja värvained
- Ksülitol
- Happed

Teadus ja arendustöö EMÜ Tehnikamajas

- 2. põlvkonna biokütused. Põhifookuseks eeltötlusprotsess.
- Bioetanooli tootmisjääkide valoriseerimine
- Torrefitseerimine
- Mikrovetikate kultiveerimine
- Erinevate biojätmete briketeerimine
- Ligniini eraldamine ioonsete vedelikega

13.12.2022



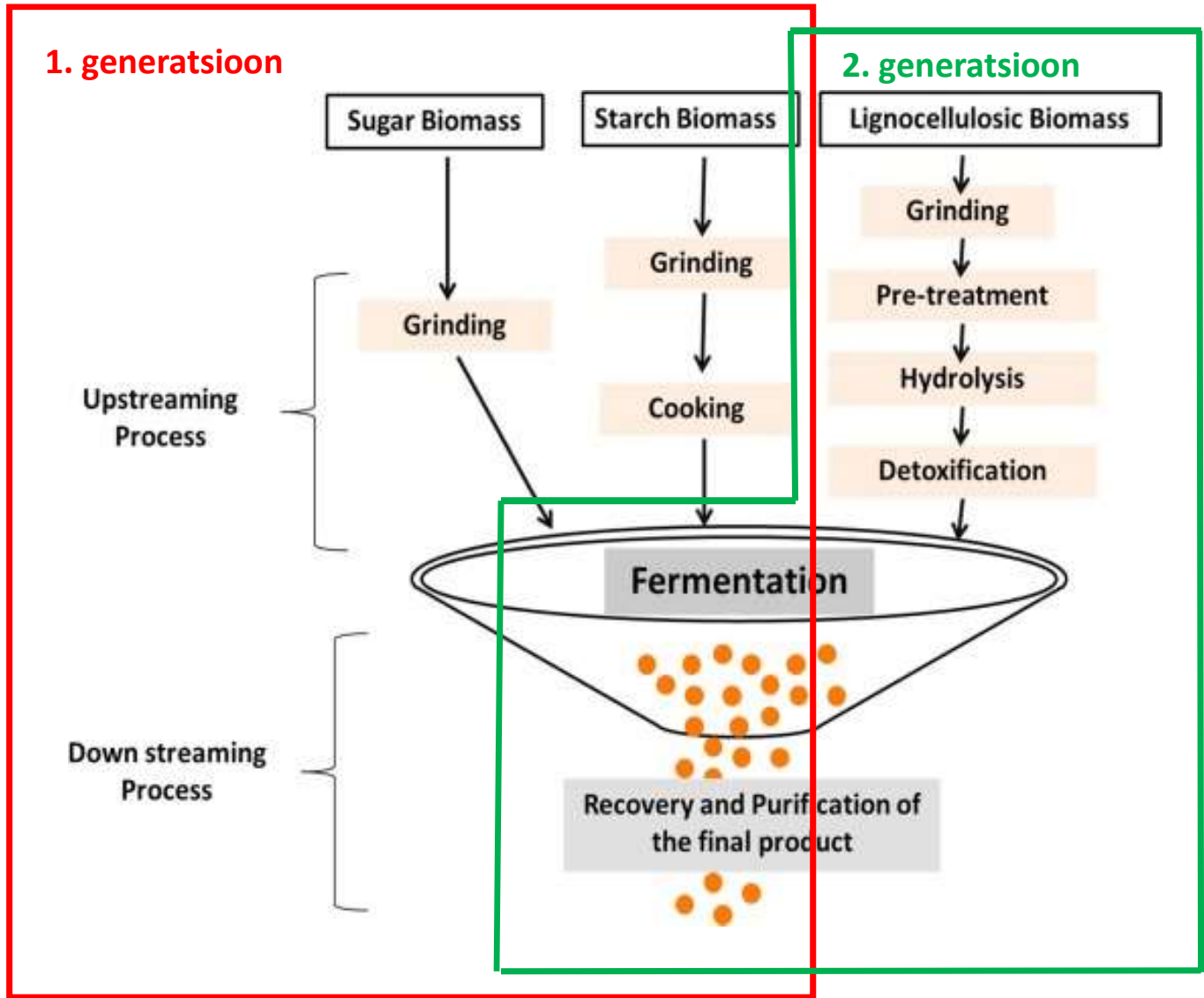
Teadus-ja arendustegevus bioetanooli valdkonnas

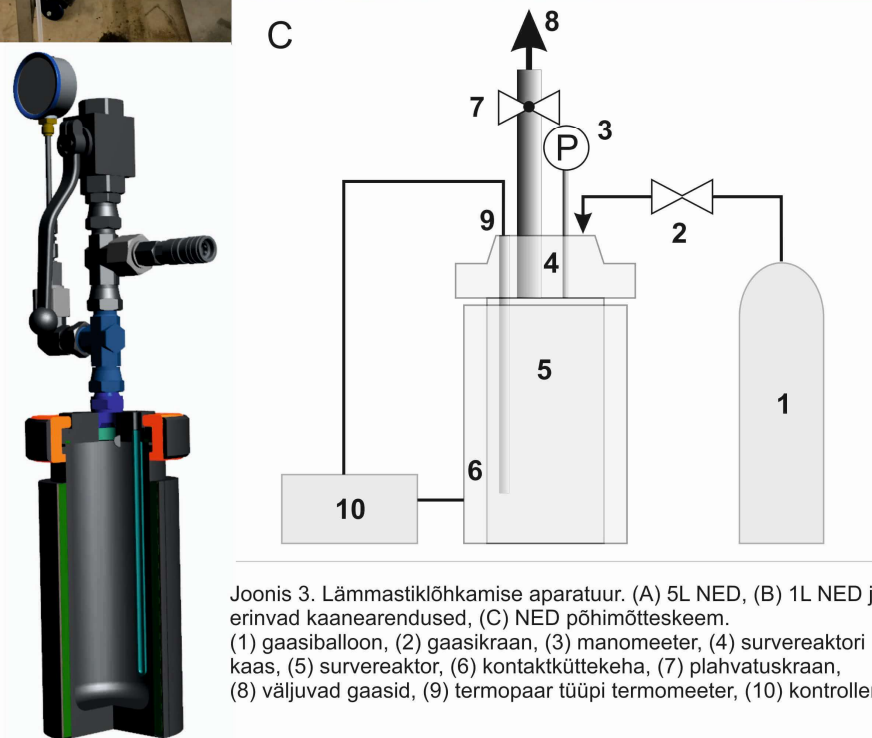
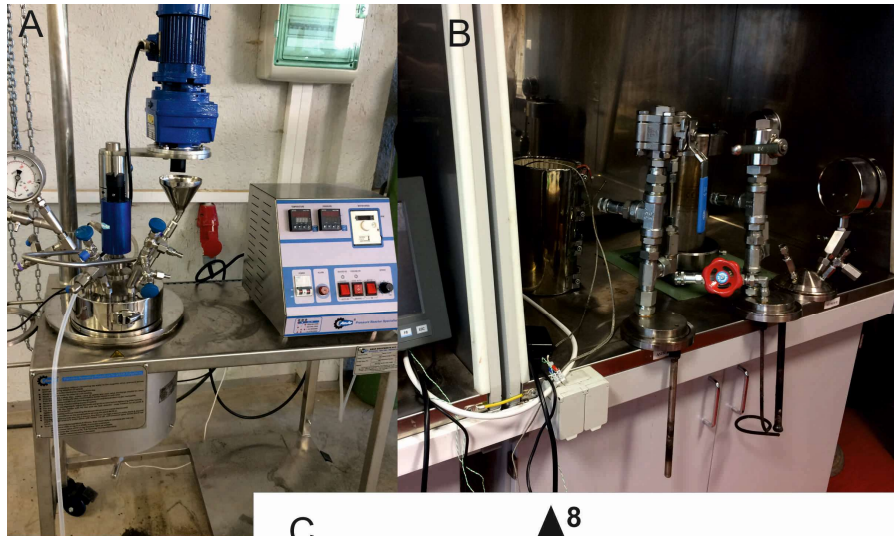
Arendus

- Biomassi eeltöötlus lämmastiklõhkamise meetodil
- Pidevprotsessilise eeltöötlusseadmestiku arendamine
- Eeltöötlusprotsessi efektiivsuse tõstmine

Teadus

- Lämmastiklõhkamise meetodi arendamine
- Erinevate lignotselluloosete materjalide bioetanooli potentsiaal





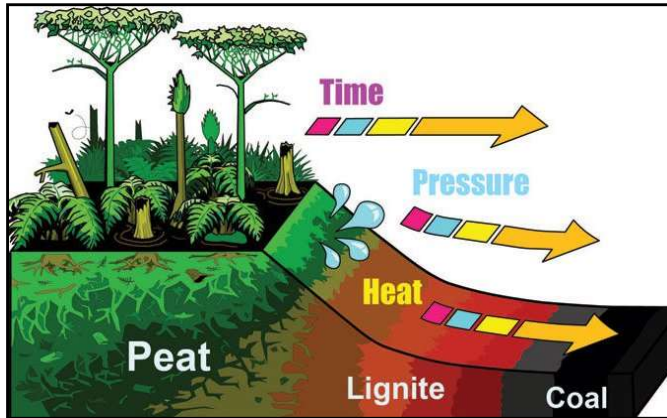
13.12.2022



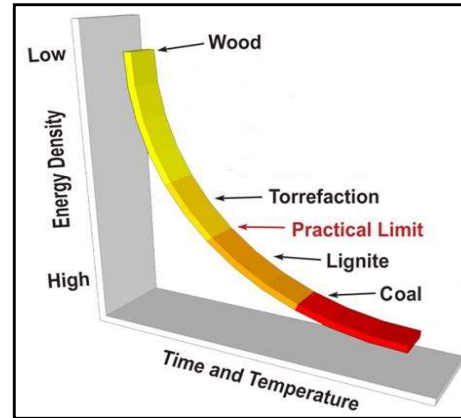
Biomassi Torrefitseerimine

Terminiline tötlusmeetod temperatuurivahemikus 200 kuni 300 °C aeglase kuumutamise juures (<50 °C) viibeajaga 30 kuni 60 min inertses keskkonnas.

Söe tekkimine



Torrefitseerimine



Biomass



225 °C



250 °C



275 °C

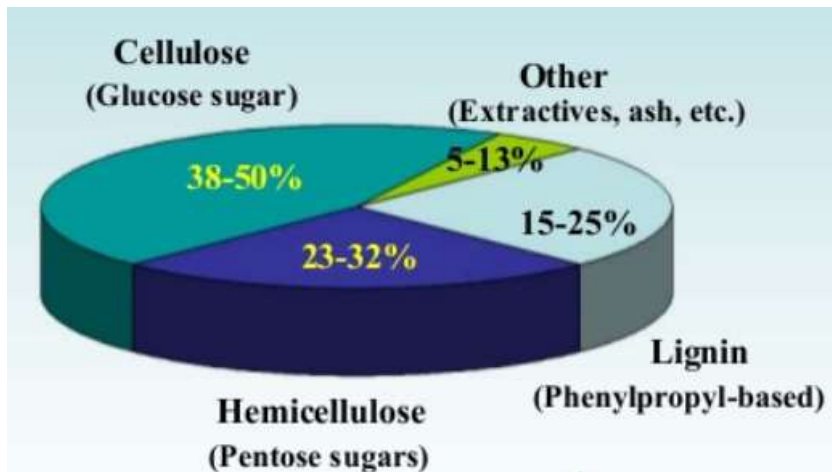


300 °C

13.12.2022

Biomassi torrefitseerimine

Miks vahemikus 200 - 300 °C?



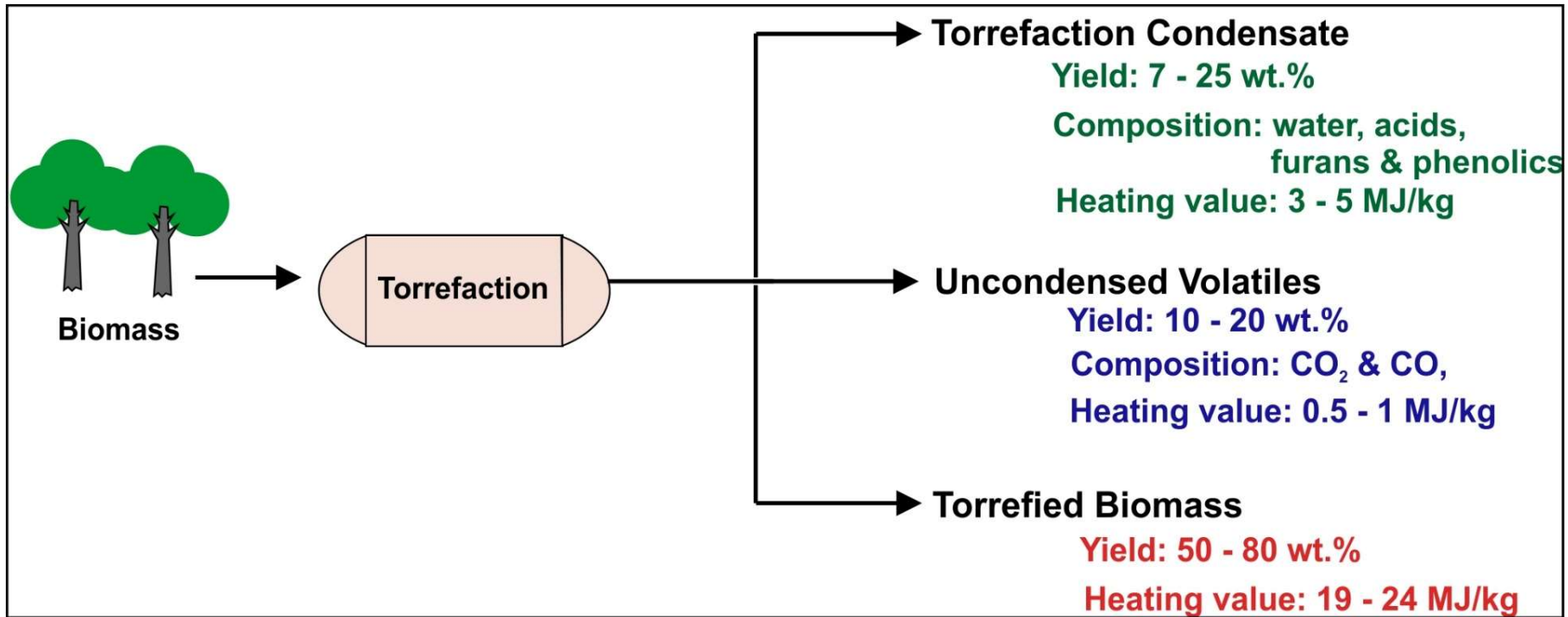
Biomassi komponentide termiline stabiilsus

Hemitselluloos 200 - 300 °C

Tselluloos 270 – 350 °C

Ligniin 250 – 800 °C

Torrefitseerimise saadused



Torrefitseerimise eelised

Biomassi omadus	Eelised
Madalam niiskuse sisaldus	Kõrgem kütteväärtus Madalamad transpordikulud Kõrgem protsessi efektiivsus
Kõrgem fikseeritud C i.e. madalamad O/C ja H/C suhted	Kõrgem kütteväärtus Kõrgem energiatihedus
Parem jahvatatavus	Madalam energiakulu jahvatamisel
Kõrgem energiatihedus	Madalamad transpordikulud Madalam Reduces the feeding capacity
Madalam hüdrofiilsus	Adsorbeerib vähem niiskust säilitamisel Madalamad kulud lahoonetele

13.12.2022



Puidutööstuse jääkide torrefitseerimine

Veetustatud puidutööstuse jäägid AS Estonian Celli tehastest. Jäägid on tekkinud haavapuidu termo-keemilise ja mehaanilise töötuse käigus. Kasutasime segu esmastest ja sekundaarsetest jääkidest.

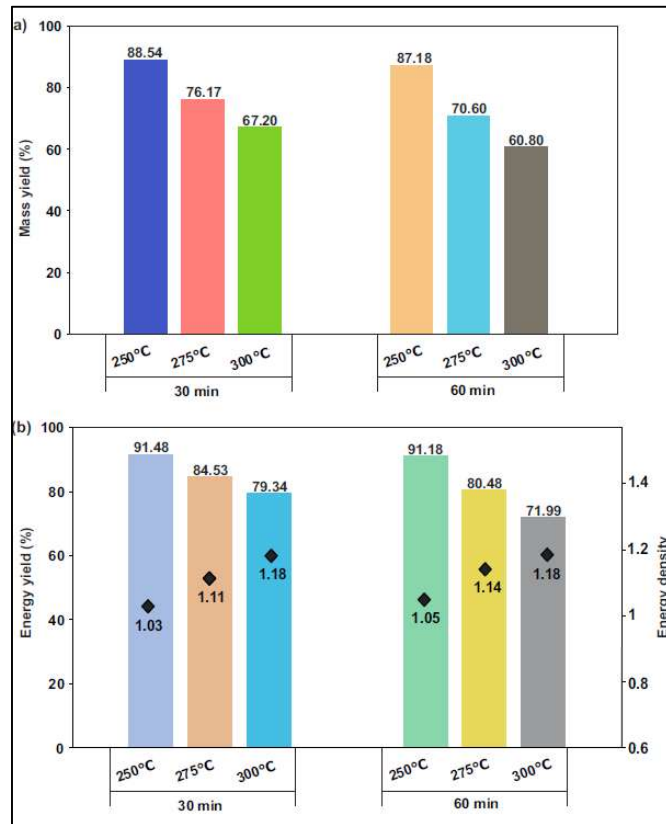
Uuritavad parameetrid

- Torrefaction (Continuous reactor at 1 kg/h, 250, 275, 300 °C)
- Heating value (EVS-EN ISO 18125:2017)
- Proximate and ultimate analysis (EVS-EN ISO 16948:2015)
- Fiber analysis (ANKOM 2000, ANKOM Technology, USA)
- Ash composition (EVS-EN ISO-16967)
- Ash melting temperatures (CEN/TS 15370-1:2006)
- Slagging and fouling (theoretical indices)



Puidutööstuse jääkide torrefitseerimine

Massi ja energia saagis:



Kütteväärtused erinevates materjalidel

Lignite: 9 - 19 MJ/kg

Sub-bituminous coals: 19 – 24 MJ/kg

Torrefied pulp sludge: 20 - 22 MJ/kg

Torrefitseerimise tulevik



Roheline biomass



Puit



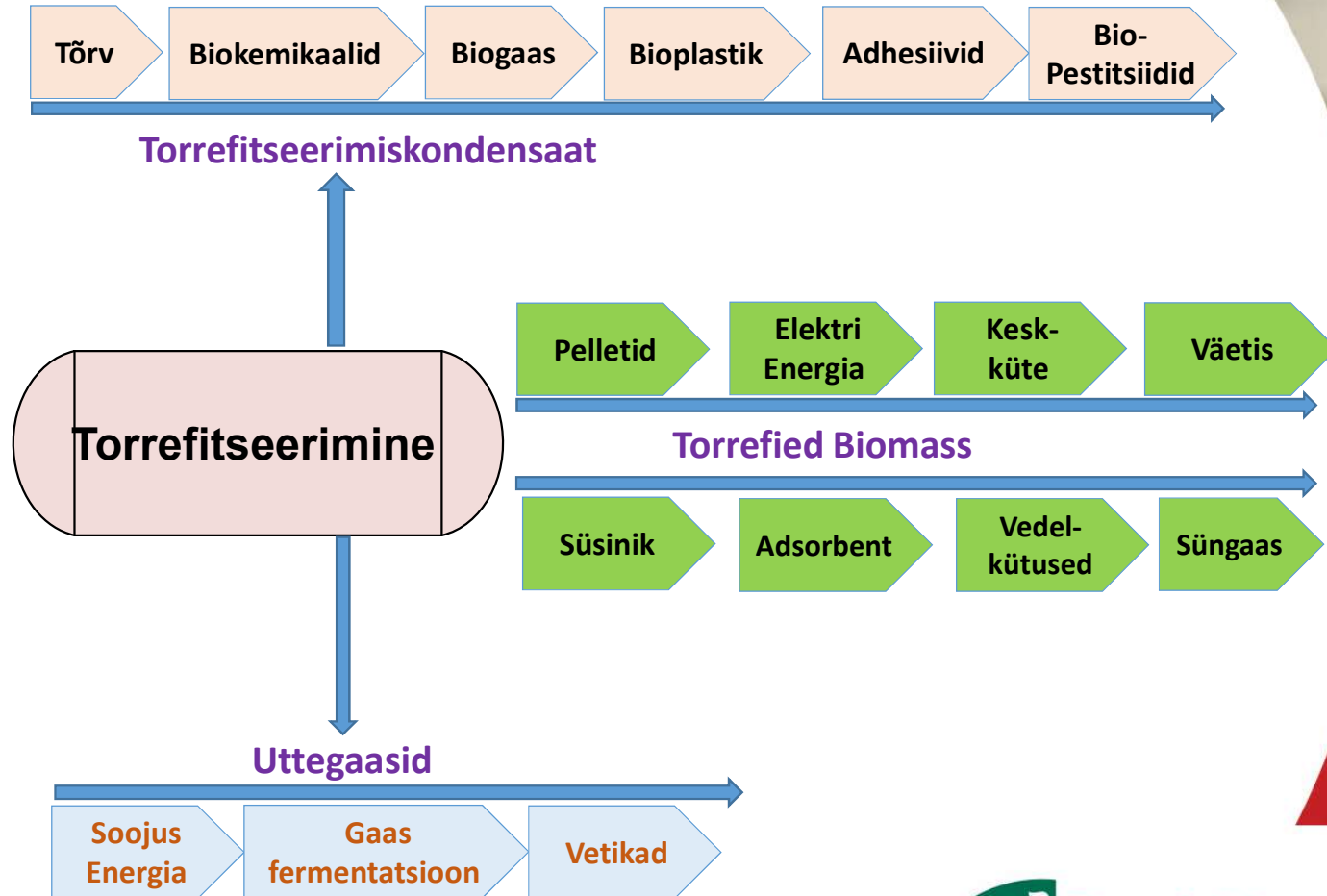
Munitsipaaljätmed



Toidutööstuse jätmed

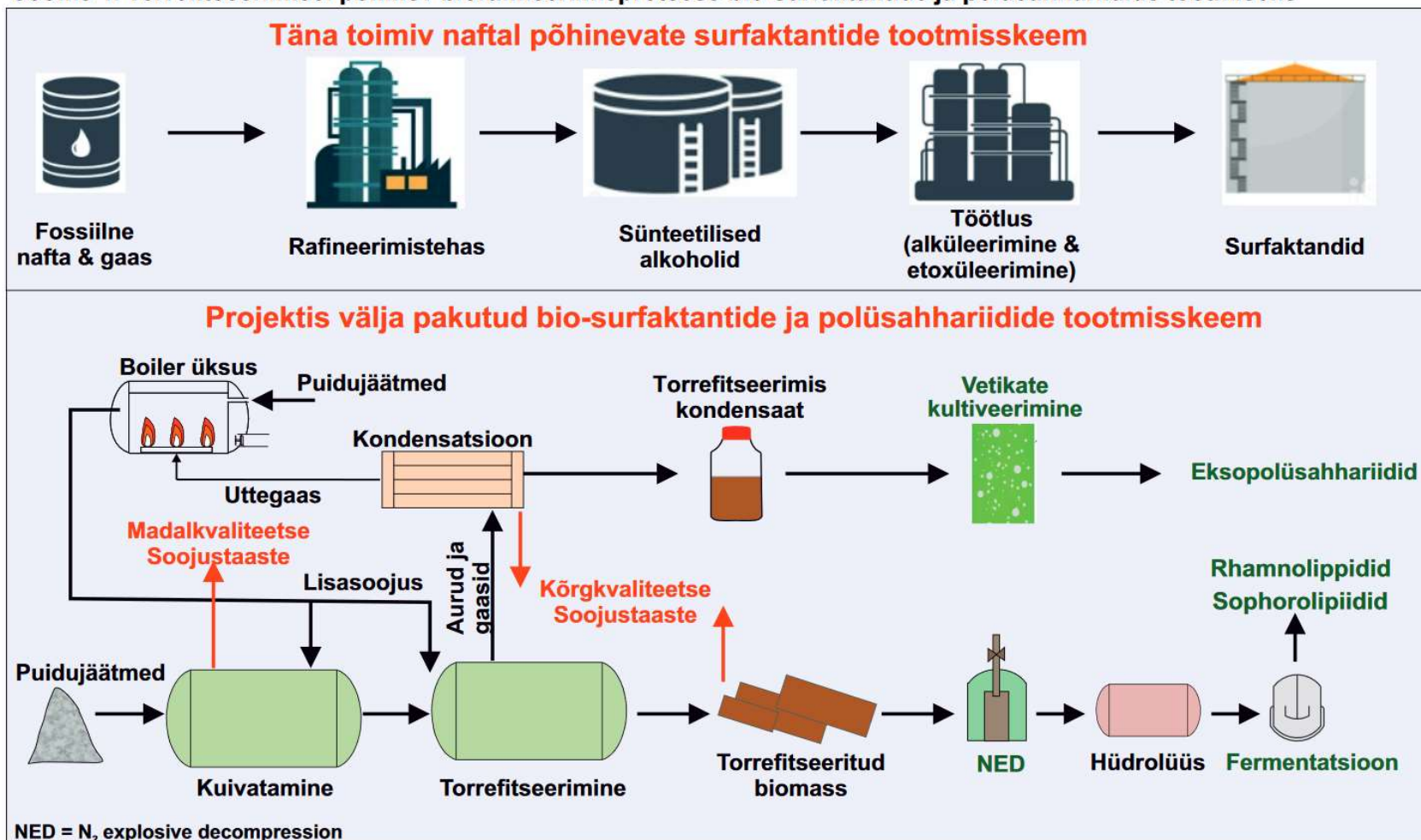


Põllumajandusjätmed



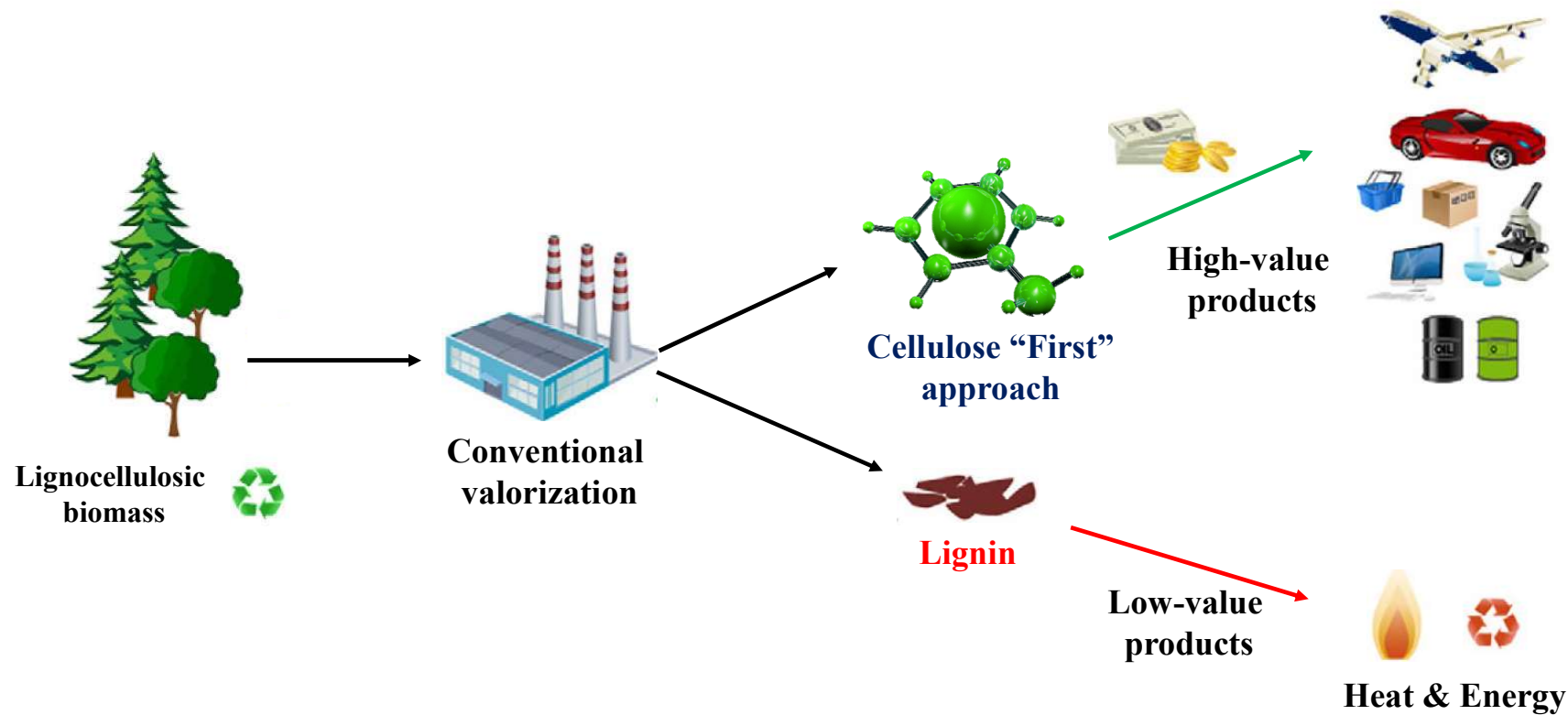
Biomassi väärimine – RESTA5

Joonis 1. Torrefitseerimisel põhinev biorafineerimisprotsess bio-surfaktantide ja polüsahhariidide tootmiseks



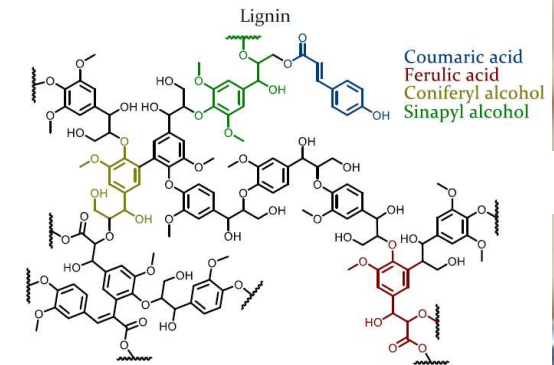
www.emu.ee

TAVAPÄRASED BIOMASSI KASUTAMISE PROTSESSID



MIKS LIGNIIN?

- Kõige rikkalikum looduslik **bioaromaatsete ühendite** allikas.
- **Madal hapniku sisaldus** struktuuris - kõrge energia sisaldus kütusteks.

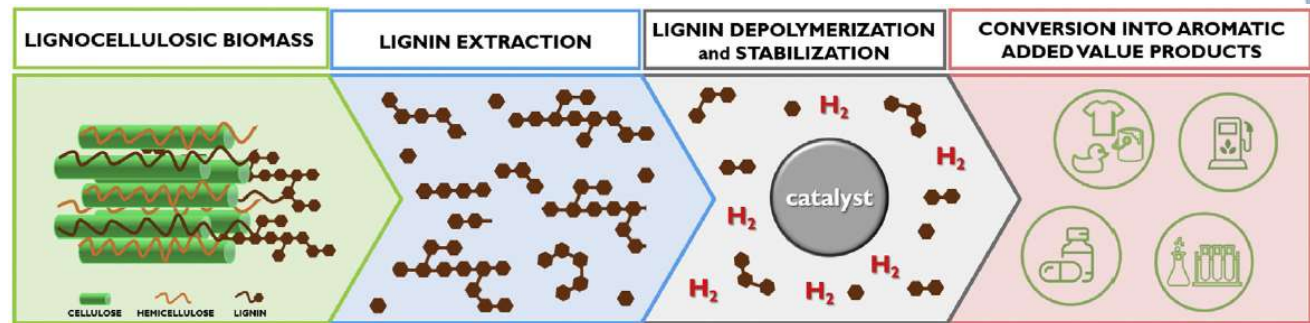


PEAMISED RASKUSED

- Ligniin on keeruline kätte saada ja lagundada.
- Biomassi on **raskesti lagundatav**, kontrollitud **depolümeerisatsioon** - monomeersed aromaatsed ühendid

TÄPPISVÄÄRINDAMINE

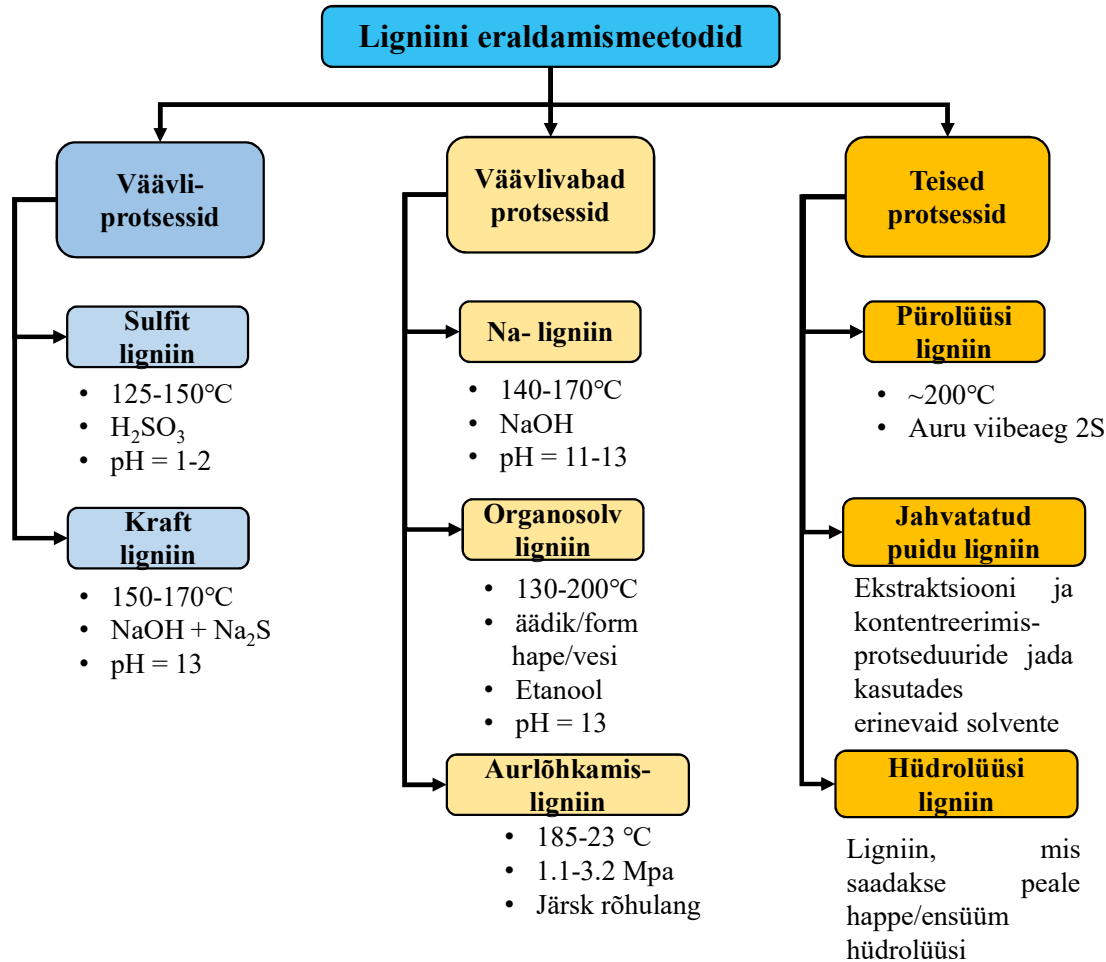
- 'Ligniin-esimesena' lähenemine
- Ei eraldada esmalt tehnilist ligniini
- Holotselluloos edasiseks töötlemiseks.



UUDSE BIORAFINEERIMIS LÄHENEMISE VÄLJATÖÖTAMINE

Maksimeerida kolme komponendi kombineeritudväärimist ühe komponendi asemel

LIGNIINI ERALDAMISE PEAMISED MEETODID



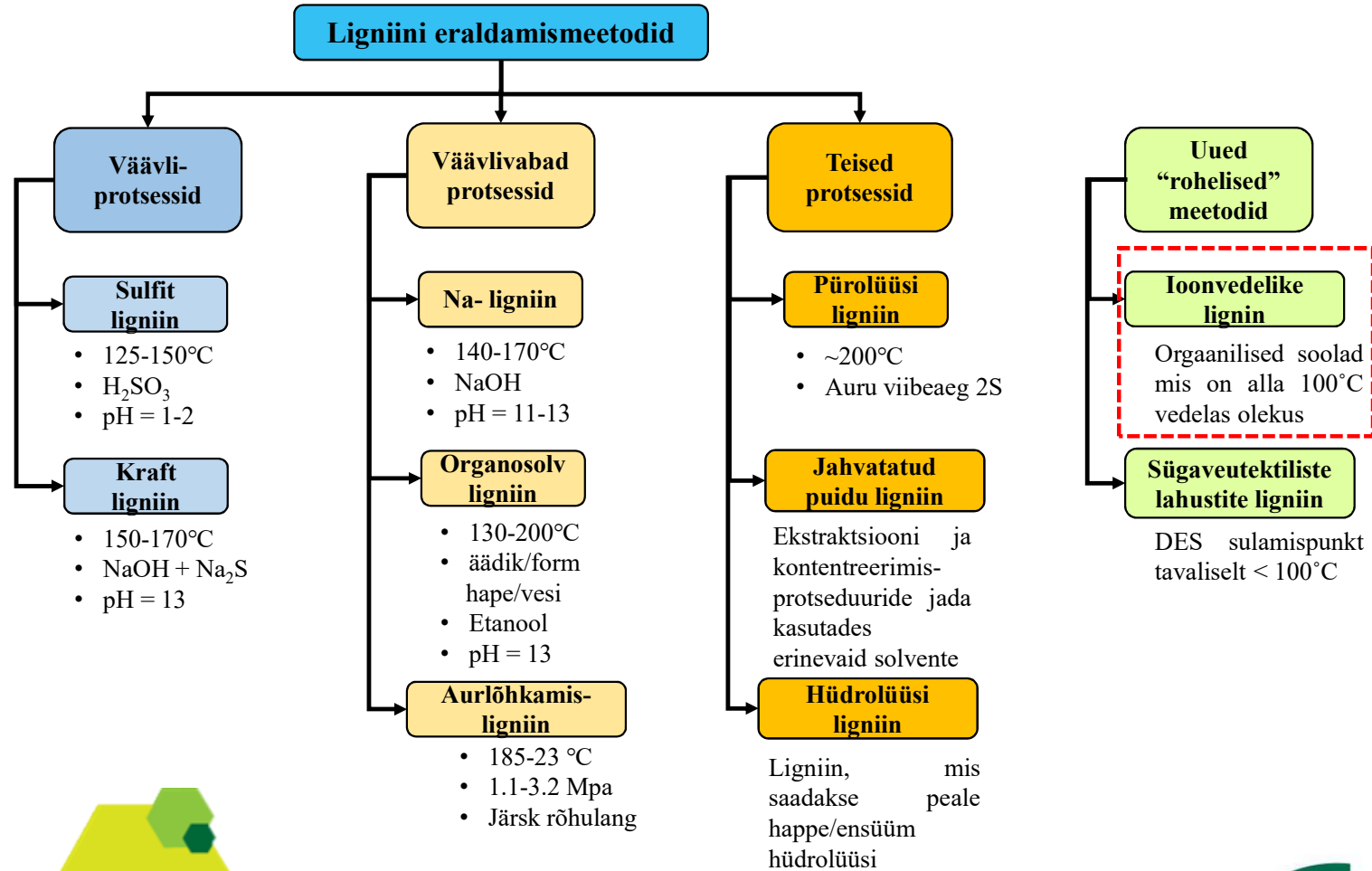
Kõik hetkel tööstuslikult rakendatud töötlusmeetodid annavad – “Tehniline ligniini”

- ✓ Kasutatakse kangeid/ohtlikke kemikaale
- ✓ Kvaliteet – tselluloosi & hemitselluloosi jm. saastus
- ✓ “molekulaarse struktuuri” muutus võrreldes loodusliku ligniiniga.

Keemiliselt veelgi tõksam edasise väärimise ja depolümeeriseerimise osas.

**Alternatiivse töötlusmeetodid võiks anda kvaliteetse ligniini –
Lihtsam kasutada edasistes protsessides kõrgväärtuslike saaduste tootmiseks.**

LIGNIINI ERALDAMISE PEAMISED MEETODID



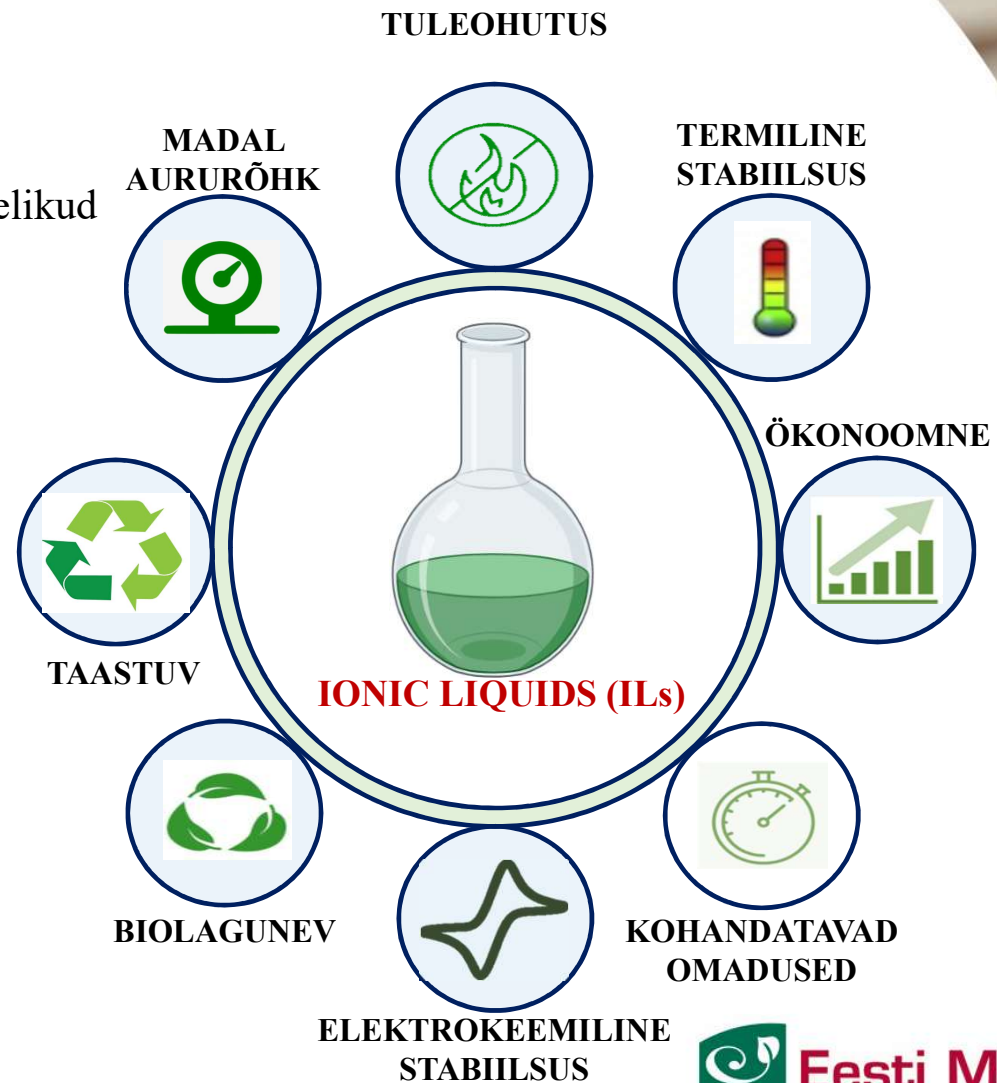
IOONSETEL VEDELIKEL PÕHINEV BIORAFINEERIMINE

Ioonsed vedelikud (ILs)

- ✓ Soolad (sulamistemperatuur <math>< 100^{\circ}\text{C}</math>) mis on vedelikud toatemperatuuril
- ✓ Koosnevad orgaanilisest katioonist & anorgaanilisest/orgaanilisest anioonist – lõputult kombinatsioone – “**Disainlahustid**”.

Eelised:

- Madal aururõhk*
- Kõrge *termiline stabiilsus* ja *mittelenduvus*
- Kõrge elektrijuhtivus



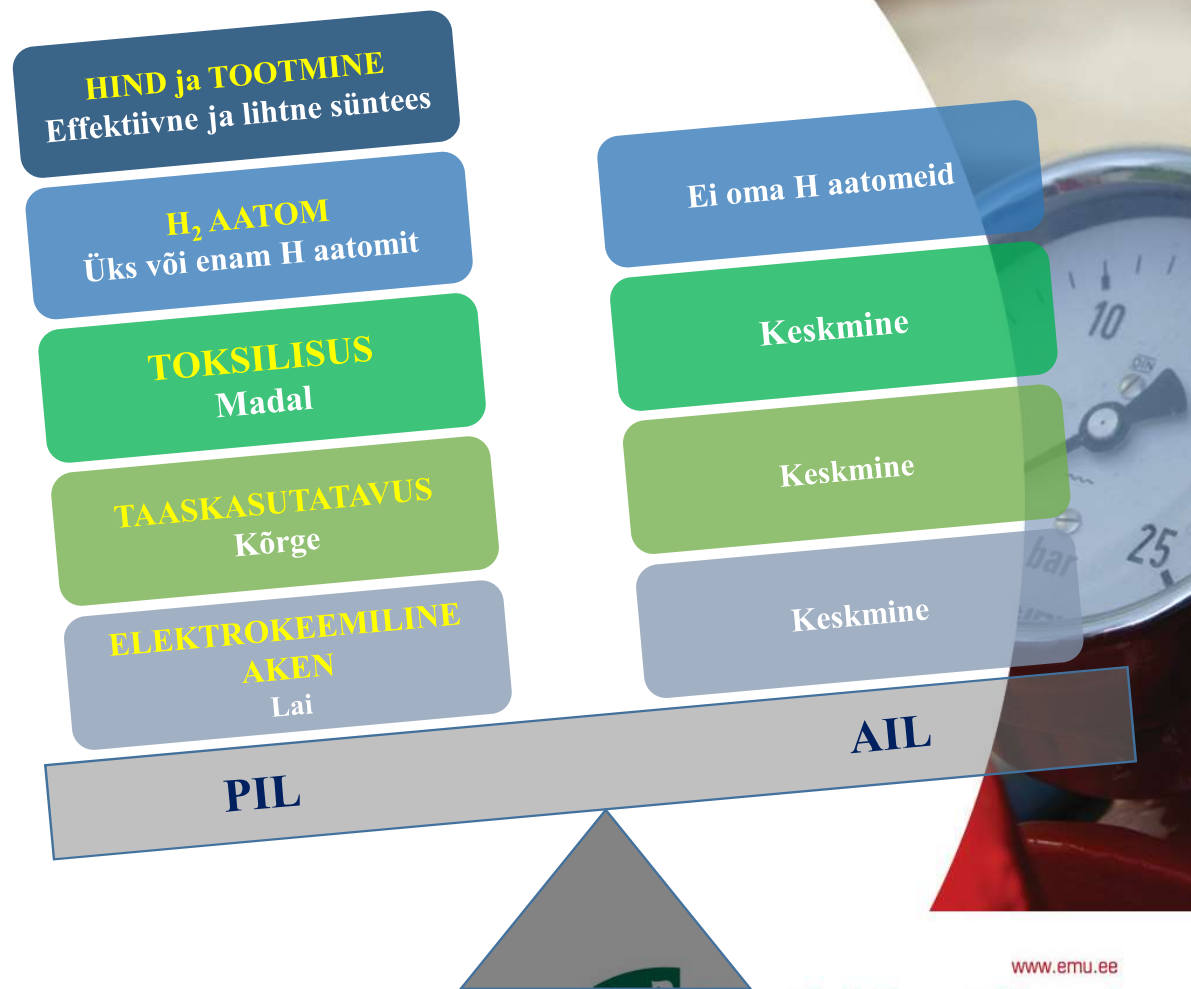
IOONSETEL VEDELIKEL PÕHINEV BIORAFINEERIMINE

Katioonse prootoni olemasolul põhinevalt

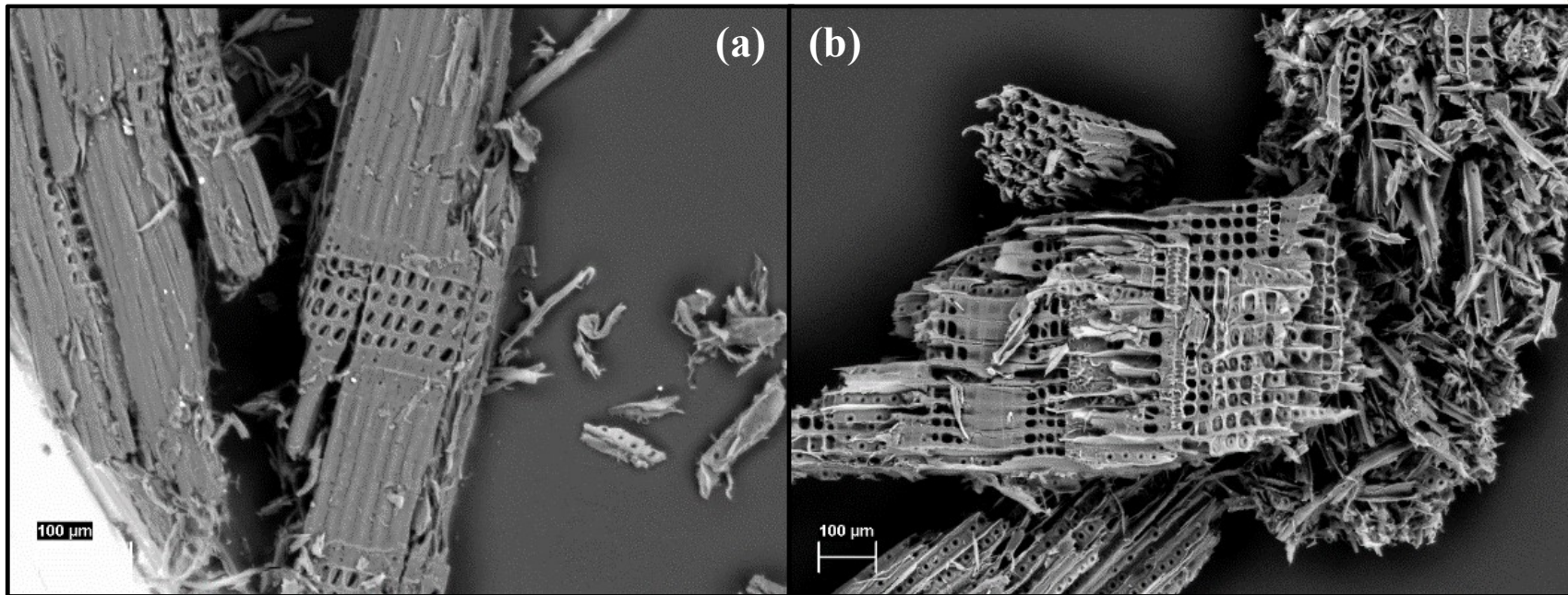
- **Protoonsed ionvedelikud (PILs)**
- **Aprotoonsed ionvedelikud (AILs)**

Advantages of PILs

- ✓ Extraction and activation – attained simultaneously.
- ✓ Reaction above 100°C - promotes depolymerization.
- ✓ Reaction below 100°C - promotes activation.

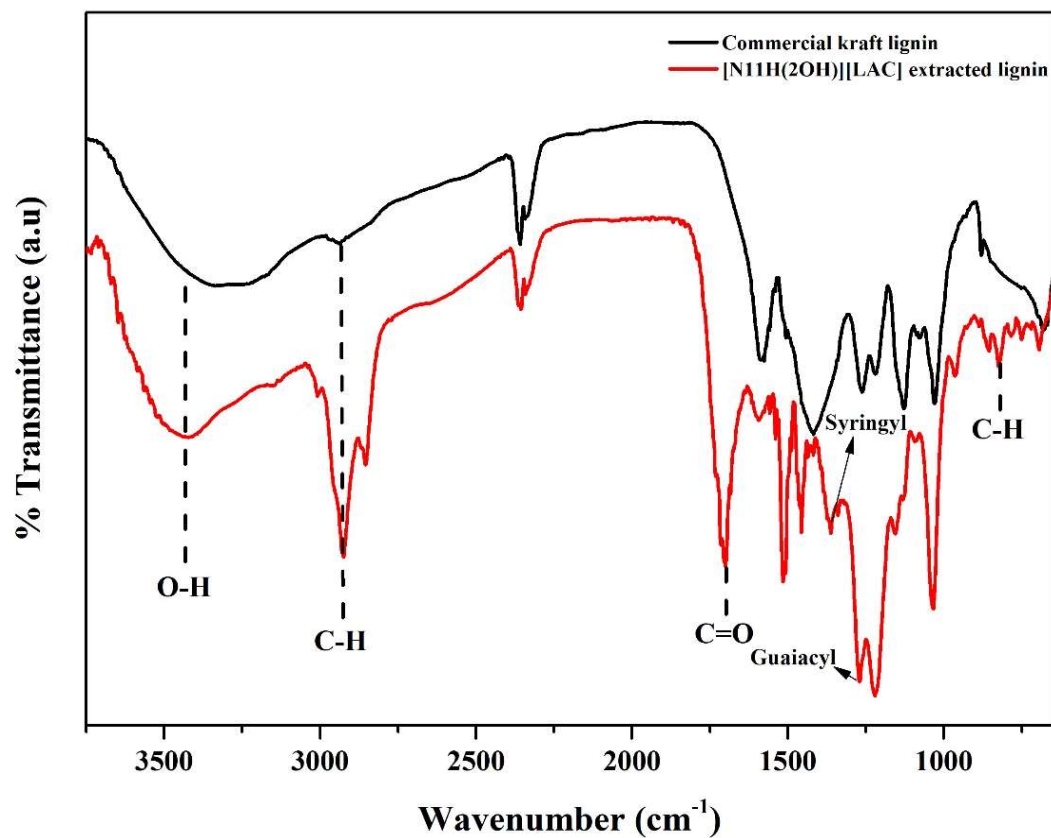


SCANNING ELECTRON MICROGRAPH OF UNTREATED & TREATED PINE WOOD BIOMASS



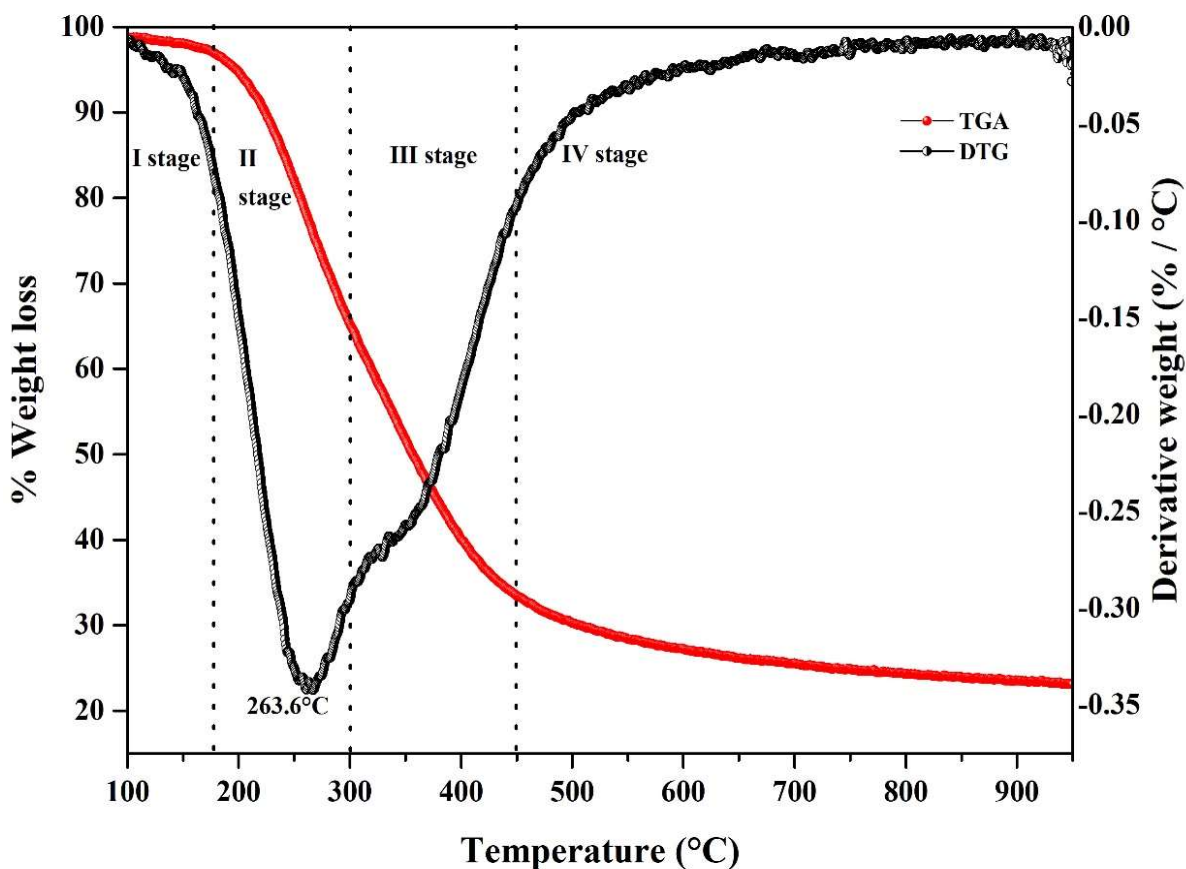
[N11(2OH)][LAC] resulted in **increased fiber (lignin) dissolution and increased porosity levels** - validate the “**effective infiltration of PIL into the biomass**” - enhanced lignin extraction.

ATR-FT-IR SPECTRA FOR THE FINGERPRINT REGIONS OF LIGNIN EXTRACTED FROM PINE WOOD BIOMASS USING [NiIIH(2OH)][LAC]



FT-IR range (cm ⁻¹)	Wavenumber (cm ⁻¹)	Functional groups
3500-3100	3439	Vibrations of phenolic and aliphatic alcohol OH-stretching
3100-2850	2930	C-H stretching in aromatic methoxyl groups and in methyl and methylene groups of side chains.
1700-1500	1680	Conjugated carbonyl-carboxyl stretching
1500-1200	1594 & 1515	C=O and C=C stretching of aromatic moieties of lignin
	1375	Presence of syringyl units
1200-900	1275	Presence of guaiacyl units
900-600	825	C-H vibrations of guaiacyl and syringyl units of the recovered lignin

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA AND DTG) OF [Ni(2OH)][LAC] EXTRACTED LIGNIN FROM PINE WOOD BIOMASS



Lignin decomposition occurs between the temperature range of 220°C and 500°C.

Initial weight loss at 120.6°C - evaporation of absorbed moisture.

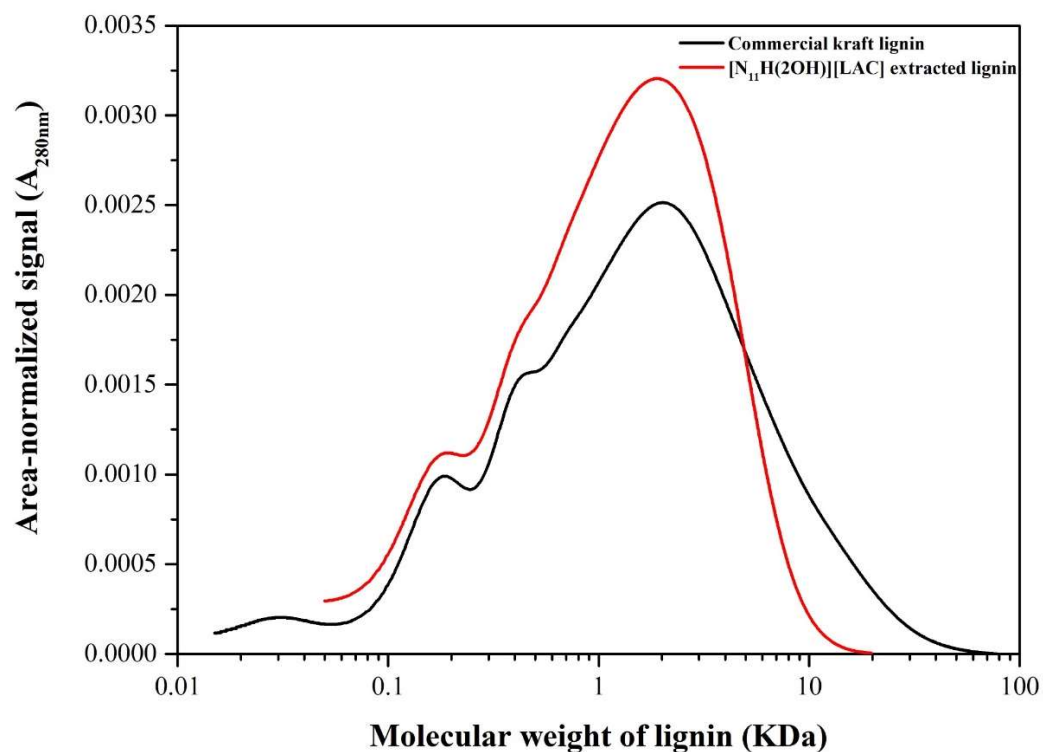
Degradation occurs between 180°C–450°C - cleavage of interunit linkages to volatile substances such as CO, CO₂, and CH₄.

Degradation above 450°C - decomposition of aromatic rings from lignin.

Maximum lignin degradation occurs at 263.3°C.

Lower thermostability - higher fragmentation of lignin during extraction and the presence of weak linkages.

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF [N11(2OH)][LAC] EXTRACTED LIGNIN FROM PINE BIOMASS AND COMMERCIAL KRAFT LIGNIN



Size exclusion chromatography data for molecular weights and polydispersity index (PDI) of [N11(2OH)][LAC] extracted lignin

Sample	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g mol ⁻¹)	PDI
Kraft lignin	601	4585	7.63
Extracted pine wood lignin	674	2208	3.28

M_n - Number average molecular weight, M_w - Weight average molecular weight, PDI - Polydispersity index (M_w/M_n)

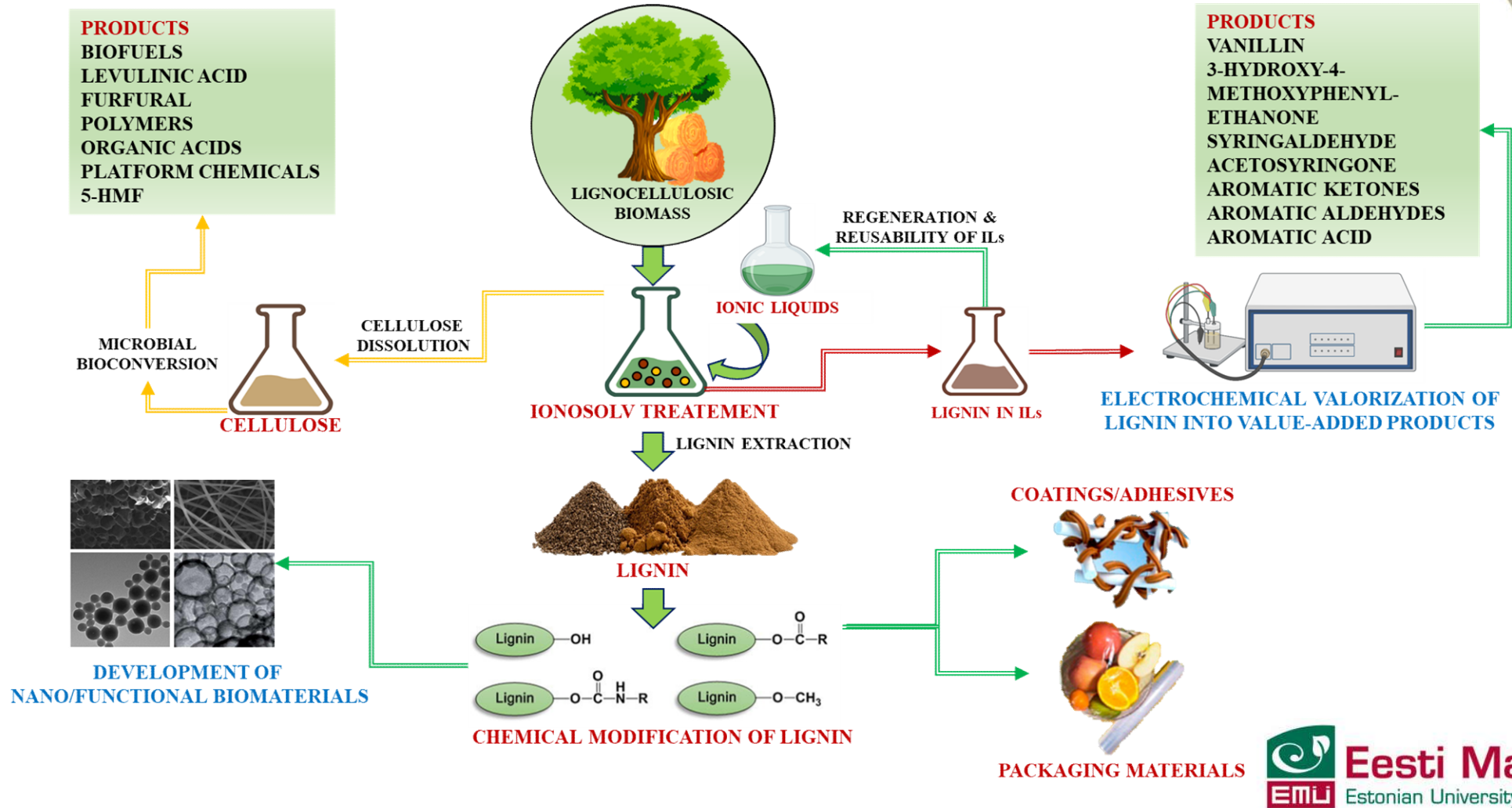
BACKBONE COMPOSITION OF [N11H(2OH)][LAC] EXTRACTED LIGNIN FROM PINE WOOD BIOMASS USING QUANTITATIVE ¹³C-NMR, HSQC, & ³¹P-NMR ANALYSIS

PROPERTIES		LIGNIN BACKBONE COMPOSITION			
Hydroxyl content^a	Aliphatic (mmol g ⁻¹)	Phenolic OH (mmol g ⁻¹)			Total OH (mmol g ⁻¹)
		C ₅ substituted	Guaicyl	Total Phenolics	
	1.73	1.04	1.64	2.68	4.71
Interunit linkages^b (Abundance/100 aromatic units)		Phenylcoumaran (β -5')	Pinoresinol α (β - β')	Pinoresinol γ (β - β')	
			2.48	0.04	0.10
Aryl-vinyl moieties^b (Abundance/100 aromatic units)		Stilbene β (β -5')	Stilbene α (β -1')		
		0.79	0.50		
Lignin end groups^b (Abundance/100 aromatic units)		Dihydrocinnamyl alcohol γ	Aryl-glycerol γ		
		1.11	0.25		
Lignin polysaccharide complex linkage^b (Abundance/100 aromatic units)			Benzyl ether α		
			0.02		

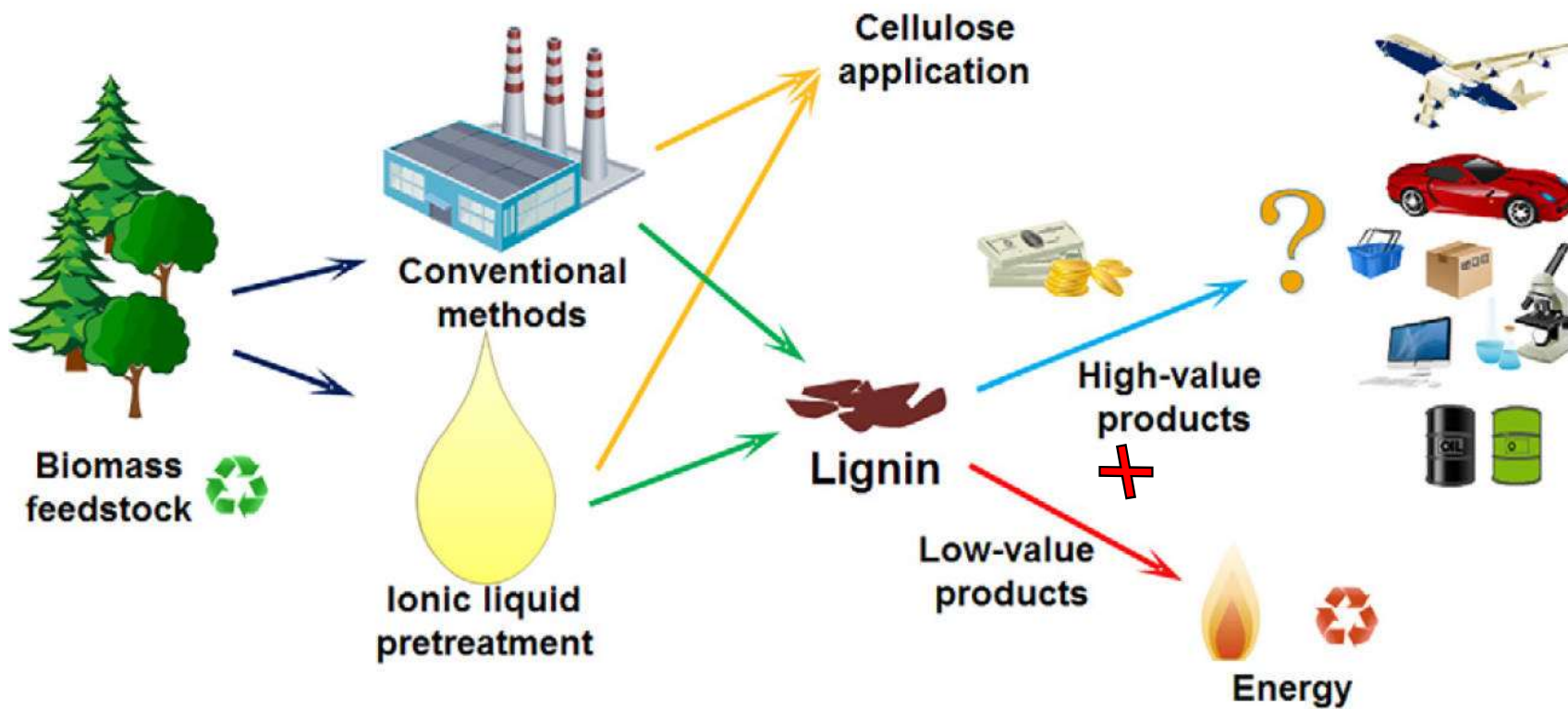
^a Quantified by ³¹P-NMR; ^b Calculated by the combination of quantitative by ¹³C-NMR and HSQC NMR; α, β, γ represents assignment (¹³C/¹H)

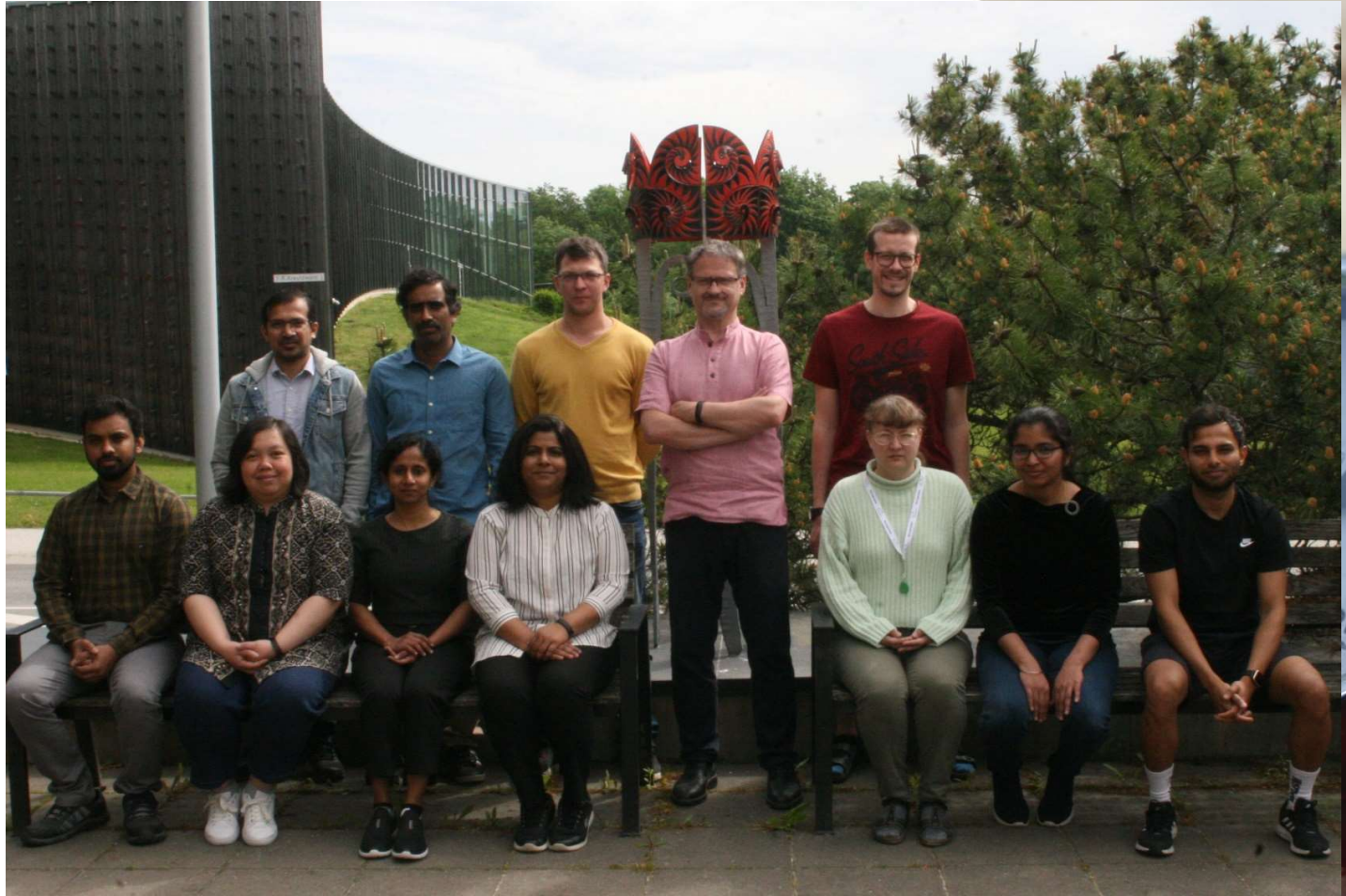
- [N11H(2OH)][LAC] specifically cleaved of β -O-4 aryl ether bonds (major linkage in lignin) in pine biomass.
- Increased phenolic hydroxyl groups - depolymerized low-molecular-weight aromatic lignin units - into higher-value products

IOONSETEL VEDELIKEL PÕHINEV BIORAFINEERIMINE – TOOTED LIGNIINIST



BIORAFINEERIMINE KASUTADES IOONSETE VEDELIKE VÕIMALUSI





e-mail: Timo.Kikas@emu.ee