

Vloeibare korte alkanen uit hout

Liquid short alkanes from wood

Promotoren:

Prof. Bert Sels

Dr. ir. Michiel Dusselier

Departement Microbiële en Moleculaire Systemen

Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse

Masterproef voorgedragen
tot het behalen van het diploma van
Master of science in de bio-ingenieurswetenschappen:
katalytische technologie

Elise Peeters

juni 2017

"Dit proefschrift is een examendocument dat na de verdediging niet meer werd gecorrigeerd voor eventueel vastgestelde fouten. In publicaties mag naar dit proefwerk verwezen worden mits schriftelijke toelating van de promotor, vermeld op de titelpagina."

Vloeibare korte alkanen uit hout

Liquid short alkanes from wood

Promotoren:

Prof. Bert Sels

Dr. ir. Michiel Dusselier

Departement Microbiële en Moleculaire Systemen

Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse

Masterproef voorgedragen
tot het behalen van het diploma van
Master of science in de bio-ingenieurswetenschappen:
katalytische technologie

Elise Peeters

juni 2017

Woord vooraf

De finale versie van mijn thesis, wat klinken deze woorden toch als muziek in mijn oren. Deze finale versie zou echter niet tot stand zijn gekomen zonder de steun en de hulp van vele mensen, die ik hierbij graag wil bedanken. Allereerst wil ik mijn begeleider Aron Deneyer bedanken om mijn thesis het voorbije jaar in goede banen te leiden. Je stond me steeds met raad en daad bij, je stimuleerde me altijd om het nog beter te doen en je was er altijd wanneer ik weer eens problemen had met de 'bejaarde' reactor. Bovendien wist je jouw aandacht te verdelen over drie thesisstudenten, wat ik enorm apprecieer en een groot bewijs vind van je toewijding.

Speciale dank gaat uit naar mijn promotor Prof. Bert Sels voor het interessante en uitdagende onderwerp waar ik het voorbije jaar mijn steentje aan mocht bijdragen. Bedankt voor de leerrijke suggesties en nuttige discussies. Verder wil ik Stef en Werner bedanken voor de snelle hulp bij technische problemen en voor de talloze keren dat ze mij geholpen hebben om mijn reactor terug spik en span te maken. Bedankt Walter, voor de hulp tijdens de CO-chemisorptie en gasfase-analyse.

Bovendien wil ik de andere doctoraatsstudenten bedanken voor hun hulp en de aangename sfeer in het labo. Bedankt medethesis-seuten, voor de leuke momenten en gesprekken in LKR3 en aan de thesistafel. Tot slot een dikke merci aan mijn vrienden, mijn familie en in het bijzonder mijn ouders voor de steun en de leuke momenten het afgelopen jaar.

Elise Peeters

Mei 2017

Samenvatting

Als enige hernieuwbare koolstofbron vervult biomassa, door de nakende schaarste aan fossiele grondstoffen, een steeds belangrijkere rol binnen de huidige chemische sector. Biomassa, en meer bepaald lignocellulose, is een uitstekend alternatief voor productie van fossiel gebaseerde nafta-alkanen. Deze masterproef focust zich op de directe valorisatie van (ligno)cellulose tot lichte nafta-alkanen door middel van een COK ontwikkelde *one pot* hydrodeoxygenatieproces (HDO proces).

In eerste instantie wordt de rechtstreekse valorisatie van hout bestudeerd. Met een éénstapsproces wordt de invloed van het ligninegehalte op het HDO proces geëvalueerd door genetisch gemodificeerde (GG) populieren met een lager ligninegehalte rechtstreeks als substraat te gebruiken. Uit de verlaagde efficiëntie van suikerconversie blijken de GG populieren voor dit HDO proces geen significante meerwaarde te bieden. Daarnaast wordt de efficiëntie van een tweestapsproces bestudeerd waarbij het houtsubstraat via reductieve fractionatie (eerste stap) omgevormd wordt tot lignine-olie en suikerpulp. Het HDO proces (tweede stap) zet de suikerpulp verder om tot lichte nafta-alkanen. Het tweestapsproces produceert, in tegenstelling tot het éénstapsproces, waardevolle ligninecomponenten en bovendien wordt de suikerpulp efficiënter omgezet tot alkanen.

Door in te spelen op het organisch alkaansolvent wordt vervolgens onderzocht of de implementatie van groene koolstof in industriële gangbare fossiele stromen mogelijk is. Zo neemt de lichte nafta-opbrengst aanzienlijk toe voor lineaire alkaansolventen met kortere koolstofketens. Deze stijging is mogelijk toe te schrijven aan de hogere polariteit van korte alkanen met een verhoogde extractie efficiëntie van zuurgevoelige reactie-intermediären (e.g. HMF) tot gevolg. In lijn met toekomstige EU-richtlijnen, leidt het inzetten van petrol en petroleum ether als organische solvent tot een aanrijking van de fossiele solventstromen met respectievelijk 9 en 10% groene koolstof. Aansluitend wordt de industriële inzetbaarheid van het HDO proces via twee conceptuele ontwerpen bestudeerd waarin zowel de redoxkatalysator als de waterfase met homogene katalysator geregenereerd worden.

Tot slot linkt deze masterproef de eigenschappen van de redoxkatalysator, die opgebouwd is uit koolstofdragermateriaal beladen met Ru-clusters en eventueel *tungstosilicic acid* (TSA), aan het gevolgde reactiemechanisme. Zo leidt een verdere clustering van de Ru-sites of verlaging in metaaldispersie tot een toename in selectiviteit voor de HMF-route ten opzichte van de sorbitol *pathway*. Bovendien beïnvloedt de aanwezigheid van het zuur (TSA) op Ru/C voornamelijk de productselectiviteit waarbij de opbrengsten van de zuur geïnitieerde reactieproducten toenemen. Ten slotte is de relatie van het organisch alkaansolvent voor htRu/C hetzelfde als htTSA(2)Ru/C waarbij de lichte nafta-opbrengst toeneemt voor kortere alkanen en de productselectiviteit hetzelfde blijft. Voor Ru/C verandert echter de productselectiviteit over de verschillende solventen maar blijft de lichte nafta-opbrengst quasi gelijk.

Abstract

Being the only renewable source of carbon and given the imminent depletion of fossil resources, biomass plays an ever-increasing role in the current chemical sector. Biomass and more specifically lignocellulose is an excellent alternative for the production of fossil-based light naphtha. This master thesis focuses on the direct valorization of (ligno)cellulose to light naphtha alkanes by means of a COK developed one pot hydrodeoxygenation (HDO) process.

In the first phase of this research, the direct valorization of wood is being investigated. The influence of lignin content on the efficiency of the HDO process is evaluated by directly performing the HDO reaction (one-step process) on genetically modified (GG) poplars with reduced lignin. The GG poplars do not appear to provide a significant added value for this process as the efficiency of carbohydrate conversion decreases. Furthermore, the efficiency of a two-step process is studied by converting the wood substrate into lignin oil and a carbohydrate pulp through reductive fractionation (first step) followed by HDO (second step) of the carbohydrate pulp to light naphtha. This two-step process, as opposed to the one-step process, converts the sugar pulp much more efficiently into alkanes and additionally produces valuable lignin components as well.

In the second stage, the influence of the organic alkane solvent on the HDO process is examined in order to assess the possibility of a direct implementation of green C in fossil naphtha streams. For linear alkane solvents with shorter carbon chains, the light naphtha yield significantly increases. This increase may be due to the higher polarity of short alkanes which exhibit an increased extraction efficiency of acid-sensitive intermediates (*e.g.*, HMF). In line with future EU directives, implementation of petrol and petroleum ether as an organic solvent leads to an enrichment of fossil solvent streams with respectively, 9 and 10% green C. Subsequently, the industrial implementation of the HDO process is studied through two conceptual designs wherein both the redox catalyst and the aqueous phase with homogeneous catalyst are regenerated.

In the third phase of this research, the properties of the redox catalyst, a carbon support material loaded with Ru clusters and optionally tungstosilicic acid (TSA), are linked to the reaction mechanism. Firstly, a decrease in metal dispersion or further clustering of Ru sites causes an increase in selectivity for the HMF pathway, relative to the sorbitol pathway. Secondly, the presence of acid (TSA) on Ru/C mainly affects product selectivity with increased alkane yield of acid-initiated reaction products. Lastly, the relation between the organic alkane solvents and htRu/C or htTSA(2)Ru/C is the same, an increasing light naphtha yield for shorter alkanes and no considerable change in product selectivity. For Ru/C, however, product selectivity changes between the different solvents, but the light naphtha yield remains quasi-equal.

Lijst met afkortingen

2,5-DMTHF	2,5-Dimethyltetrahydrofuran
AFS	Anderson-Schulz-Flory
CSE	Caffeoyl Shikimate Esterase
FBS	Fossiele benzinestroom
FNS	Fossiele naftastroom
FTS	Fischer-Tropsch synthese
GC	Gaschromatografie
GG	Genetisch gemodificeerd
GVL	γ -Valerolacton
h	<i>Hour</i>
HDO	Hydrodeoxygenatie
HMF	5-Hydroxymethylfurfural
HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i> of vloeistofchromatografie
KT	Kamertemperatuur
LPCtoN	<i>Liquid phase cellulose-to-naphtha</i>
MCP	Methylcyclopentaan
MF	2-Methylfuran
MTBE	methyl <i>tert</i> -butyl ether
MTG	<i>Methanol-to-gasoline</i>
MTHF	Methyltetrahydrofuran
OG	Octaangetal
P	Partitiecoëfficiënt
RF	Reductieve fractionatie
SBR	Styreen-butadiëen-rubber
SF	Sensitiviteitsfactor
THF	Tetrahydrofuran
TSA	<i>Tungstosilicic acid</i>
WGS	Water-gas shift
WT	<i>Wild type</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>

Inhoudstafel

Woord vooraf.....	i
Samenvatting	ii
Abstract	iii
Lijst met afkortingen	iv
Deel 1: Literatuurstudie.....	1
1. Inleiding.....	1
1.1 De problematiek omtrent fossiele grondstoffen en de shift naar hernieuwbare grondstoffen.....	1
1.2 Biomassa als hernieuwbare grondstof	2
1.2.1 Lignocellulose	3
1.2.2 De bioraffinaderij.....	5
2. Alkanen uit lignocellulose: drop-in toepassingen van bio-nafta	6
2.1 Lichte nafta	6
2.2.1 Lichte nafta in de transportsector	6
2.2.2 Lichte nafta in de chemische sector	7
3. Van lignocellulose tot alkanen: thermochemische processen	9
3.1 Gasificatie: productie van synthetisch gas (syngas)	10
3.1.1 Fischer-Tropsch synthese (FTS)	10
3.1.2 Methanol synthese en methanol-to-gasoline (MTG) proces.....	11
3.2 Bio-olie productie via pyrolyse en liquefactie	12
3.2.1 Pyrolyse	12
3.2.2 Liquefactie	13
4. Genetische modificatie en fractionatie van lignocellulose	15
4.1 Inspelen op de lignocellulose groei: genetische modificatie	15
4.2 Inspelen op de toegankelijkheid van lignocellulose na groei: voorbehandelingsmethoden en fractionatieprocessen.....	16
4.2.1 Zure behandeling.....	17
4.2.2 Basische behandeling	17
4.2.3 Chemische pulping processen	17

4.2.3.1	Kraft proces	18
4.2.3.2	Sulfiet proces	18
4.2.3.3	Organosolv proces	18
4.2.4	Lignin-first methoden	19
5.	Van lignocellulose tot alkanen: niet-thermochemische processen	21
5.1	Valorisatie van lignocellulose en vorming van platformmoleculen uit (hemi)cellulose	21
5.2	Alkaanproductie uit (hemi)cellulose.....	22
5.2.1	Vorming van alkanen uit sorbitol.....	23
5.2.2	Multistep processen voor vorming van lange, vertakte alkanen vertrekkend van levulinezuur	23
5.2.3	Multistep processen voor vorming van lange, vertakte alkanen vertrekkend van HMF/furfural.....	24
5.2.4	One-pot processen voor de productie van lichte nafta-alkanen uit (ligno)cellulose.....	25
	Context en doelstellingen.....	27
	Deel 2: Materiaal en methode	29
6.	Katalysatorsynthese.....	29
6.1	Modificatie van de commerciële katalysator	29
6.2	Synthese van de katalysator: verschillende Ru-beladingen.....	29
7	Katalysator- en substraatkarakterisatie.....	30
7.1	Katalysatorkarakterisatie: CO-chemisorptie.....	30
7.2	Substraatkarakterisatie.....	31
7.2.1	Suikeranalyse van de verschillende houtsubstraten	31
7.2.2	Rasterelektronenmicroscop of SEM	32
7.2.3	X-stralen diffractie	32
8	Uitvoering van de reacties.....	33
8.1	Batch reactoropstelling.....	33
8.2	Katalytische hydrodeoxygenatiereacties	33
8.3	Hydrogenatiereacties	34
8.4	Katalysatorregeneratie	34
8.5	Regeneratie van de waterfase met het homogene zuur	34
9	Analyse van de reactieproducten	35
9.1	Gaschromatografie (GC)	35

9.1.1	Chromatografische scheiding	35
9.1.2	Analyse van het chromatogram.....	35
9.2	Gaschromotografie en massaspectroscopie (GC/MS).....	36
9.3	Vloeistofchromatografie (HPLC)	36
9.4	Gasfase-analyse	36
Deel 3: Resultaten en Discussie		37
10	Invloed substraat: hout als bron voor het LPCtoN-proces	37
10.1	Populiermodificatie: Invloed van het ligninegehalte op het LPCtoN-proces....	37
10.1.1	Chemische compositie van de populieren.....	38
10.1.2	Fysische compositie van de populieren.....	38
10.1.3	Rechtstreekse hydrodeoxygenatie van populierenhout tot lichte nafta.....	41
10.1.4	Besluit.....	42
10.2	Tweestapsreactie: omzetting van berkenhout tot lichte nafta via reductieve fractionatie (RF).....	43
10.2.1	Invloed van de katalysatorkeuze op RF en HDO	44
10.2.2	Besluit	48
11	Invloed solvent: implementatie van groene koolstof in fossiele stromen.....	49
11.1	Invloed van het type alkaansolvent	49
11.2	Hexaan, buitenbeentje van de organische solventen.....	52
11.3	Invloed van de verhouding water/alkaansolvent	53
11.4	Industriële fossiele naftastromen	54
11.5	Besluit	56
12	Ontwerp van het LPCtoN-proces op industrieel niveau.....	56
12.1	Implementatie LPCtoN-proces in de huidige aardolieraffinaderij: twee concepten.....	57
12.2	Recuperatie van de waterfase met homogene zuur	60
12.3	Recuperatie van de heterogene redoxkatalysator	61
12.4	Besluit	62
13	Invloed katalytisch systeem: de redoxkatalysator	64
13.1	Invloed redoxmetaal en dragermateriaal	64
13.2	Invloed eigenschappen van de Ru/C katalysatoren	66
13.2.1	Invloed metaaldispersie van de redoxkatalysator	67
13.2.2	Invloed zuurheid van de redoxkatalysator	70

13.2.3 Solventrelatie met de verschillende redoxkatalysatoren	70
13.2.4 Sorbitol HDO	73
13.3 Besluit	74
Algemene bespreking en besluit.....	75
Referentielijst.....	79
Bijlage A: Lijst van chemicaliën	87
Bijlage B: Statistische testen; One-way Anova en TukeyHSD	88
Bijlage C: Klason lignine-inhoud.....	89
Bijlage D: Overzichtstabel één- en tweestapsproces	90
Bijlage E: Prijzen edelmetalen.....	91
Bijlage F: Risicoformulier - Biomassa experimenten.....	92
Bijlage G: Risicoformulier – MAP	98
Vulgariserende samenvatting	106

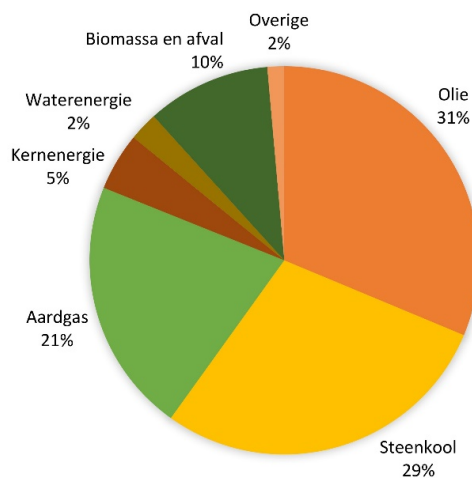
Deel 1: Literatuurstudie

1. Inleiding

1.1 De problematiek omtrent fossiele grondstoffen en de shift naar hernieuwbare grondstoffen

Vandaag telt onze aarde meer dan zeven miljard mensen. Volgens verschillende scenario's van de Verenigde Naties zal dit verder oplopen tot negen miljard in 2050¹. De sterk aangroeiende wereldpopulatie in combinatie met de toenemende ecologische voetafdruk, als gevolg van de welvaartstoename, zorgt dat de energievraag prominent blijft stijgen. Meer specifiek zal deze volgens de *International Energy Agency* (IEA) met 37% toegenomen zijn in 2040.²

In onze hedendaagse samenleving wordt 81% van onze primaire energie geleverd door fossiele brandstoffen, met aardolie als meest gebruikte, gevolgd door steenkool en aardgas, zoals weergegeven in Figuur 1.^{1,3} Bovendien leidt de populatie- en welvaartstoename, naast de stijgende energievraag, ook tot een groter verbruik van chemicaliën en materialen.⁴



Figuur 1: Het aandeel van de verschillende brandstoffen voor de wereldwijde energievoorziening in 2014.

Aardolie wordt vandaag onder andere gebruikt als brandstof voor de transportsector en als grondstof voor de chemische industrie. Het eindige karakter van deze fossiele bron limiteert echter de inzetbaarheid hiervan op lange termijn. Ook zorgt de ongelijke verdeling van olievoorraden voor veel politieke conflicten zoals de Golfoorlog in 1991. Bovendien situeren de goedkoopste oliemarkten zich in het Midden-Oosten; deze landen bevinden zich momenteel in een uiterst onstabiele politieke en religieuze situatie waardoor grote onzekerheid heerst omtrent de olieprijs.⁵⁻⁷

Naast de uitputbaarheid van fossiele bronnen en de internationale politieke strubbelingen, vormt vervuiling een derde belangrijk nadeel. De verbranding van fossiele grondstoffen levert namelijk

de grootste uitstoot van broeikasgassen, voornamelijk CO₂. Dit werkt de opwarming van de aarde in de hand en heeft desastreuze gevolgen voor het milieu. De klimaatsverandering zorgt voor een stijging van de zeespiegel waardoor de aarde frequenter geteisterd zal worden door overstromingen en hevige stormen. Bovendien veroorzaakt de grote toename in CO₂-emissie een verzuring van de oceanen waardoor een afname van de biodiversiteit zal optreden.^{5,7-9}

Het is dus evident en noodzakelijk dat onze samenleving maatregelen treft om de klimaatsverandering tegen te gaan. Op de klimaatconferentie van Parijs in 2015 zijn de afspraken van het Kyotorapport uitgebreid en verstrengd. Zo moet de opwarming van de aarde in 2100 ruimschoots onder de 2°C blijven, met als ideaal streefdoel onder 1,5°C. Hiervoor moet de uitstoot van CO₂ in de EU landen in 2030 met 40% dalen ten opzichte van 1990.^{10,11} Dit kan enkel tot stand komen door minder afhankelijk te zijn van fossiele grondstoffen en meer in te zetten op hernieuwbare bronnen zoals biomassa, wind en zon.

In de transportsector zal elektrificatie de koolstofgebaseerde brandstof geleidelijk aan vervangen. Deze overschakeling vereist echter een zeer grote en kapitaalintensieve verandering in zowel de transportinfrastructuur als de verbrandingsmotor. De EU hernieuwbare energierichtlijn legt echter op dat in 2020 10% brandstof voor transport afkomstig moet zijn uit hernieuwbare bronnen. Om deze norm op zo een korte tijdspanne te kunnen halen, moet onder meer beroep gedaan worden op biomassa. Deze hernieuwbare koolstofbronnen kunnen immers dienstdoen als *drop-ins* waardoor de huidige motoren en infrastructuur, mits kleine aanpassingen, nog steeds gebruikt kunnen worden.¹²⁻¹⁵ De volledige transportsector voorzien van deze biobrandstoffen is echter zowel uit economisch als logistiek oogpunt niet haalbaar. Bijgevolg dienen ook andere hernieuwbare bronnen dan biomassa aangewend te worden.

In tegenstelling tot de brandstofmarkt vormt biomassa het enige hernieuwbare alternatief voor de chemische industrie. Organische chemicaliën en polymeren vereisen namelijk steeds een koolstofskelet. Aangezien slechts 5% van de totale aardolie-output naar de chemiesector gaat, moet het haalbaar zijn om de chemische producten volledig en op een duurzame manier te genereren uit biomassa.^{14,16,17}

1.2 Biomassa als hernieuwbare grondstof

Biomassa wordt volgens Demirbas gedefinieerd als 'niet-gefossileerd en biodegradeerbaar organisch materiaal afkomstig van planten, bomen, gewassen en algen'. Onder invloed van zonne-energie kunnen planten of algen namelijk via fotosynthese water en CO₂ omzetten in biomassa.^{18,19}

Biomassa is een zeer aantrekkelijk alternatief voor fossiele componenten omwille van diverse redenen. Het is hernieuwbaar aangezien het productieproces slechts enkele maanden tot jaren duurt,

in tegenstelling tot fossiele grondstoffen waar dit proces enkele miljoenen jaren duurt. Biomassa is meer homogeen verspreid en mits duurzaam gebruik, kan het als CO₂ neutraal gezien worden. Bovendien heeft biomassa een significant economisch potentieel vermits de prijzen van fossiele bronnen op termijn door schaarste (en eventuele geopolitieke strubbelingen) zullen stijgen.^{6,16,17,20} De huidige trend in de chemiesector om de fossiele grondstoffen volledig te vervangen door hernieuwbare koolstof wordt echter niet alleen gedreven door de afnemende voorraad aan fossiele bronnen of de negatieve gevolgen van broeikasgasemissies. De hoge functionaliteit van biomassa biedt namelijk enorme opportuniteiten. Een zeer belangrijke drijfveer is dan ook de mogelijkheid om nieuwe (gefunctionaliseerde) chemische producten te synthetiseren die niet verkregen kunnen worden uit fossiele bronnen.^{16,21}

Naargelang de herkomst van biomassa worden deze opgedeeld in verschillende generaties.⁶ De eerste generatie biomassa omvat plantaardige materialen zoals palmolie, maïs en suikerriet en vereisen een relatief simpel proces om hieruit brandstoffen, chemicaliën en energie te produceren.^{19,22} Het grootste probleem met het gebruik van de eerste generatie biomassa als bron voor energie en producten is dat het in competitie treedt met de voedselproductie.²³ De tweede generatie of *non-food* biomassa omvat lignocellulose materiaal dat bijvoorbeeld afkomstig is van houtsnippers, stro van graangewassen en houtafval maar ook van kortomloophout zoals populieren.^{24,25}

1.2.1 Lignocellulose

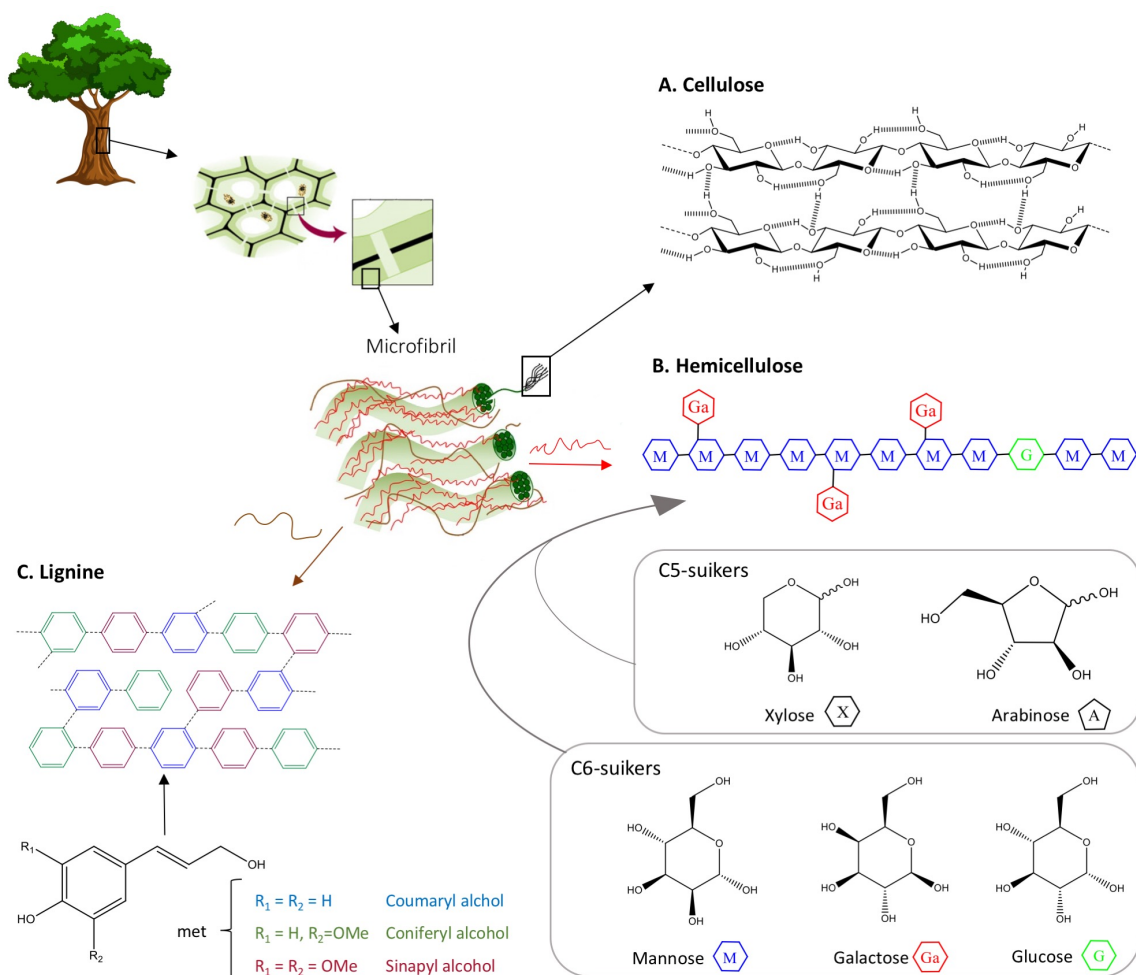
Lignocellulose komt voor in de plantencelwand en zorgt mee voor de stevigheid van de plant. Zoals afgebeeld in Figuur 2, zijn de drie belangrijkste bouwstenen cellulose, hemicellulose en lignine. In het algemeen is lignocellulose opgebouwd uit 35-50% cellulose, 20-35% hemicellulose en 10-25% lignine. Buiten deze drie hoofdcomponenten bevat het nog een kleine hoeveelheid aan pectine, proteïnen, lipiden, mineralen en water. De samenstelling kan sterk variëren naargelang plantensoort, plantenweefsel en leeftijd.

Cellulose is een lang, onvertakt homopolymeer, opgebouwd uit D-glucose-eenheden die via een β -1,4-glycosidische binding met elkaar verbonden zijn. Cellulosemoleculen komen voor onder de vorm van fibrillen, welke een zeer geordende structuur vertonen door de veelvuldige waterstofverbindingen die ze onderling aangaan. Dit maakt een dichte stapeling van celluloseketens mogelijk waardoor het over grote deelgebieden kristallijn is. Deze kristalliniteit bemoeilijkt de hydrolyse van cellulose naar zijn monomeerbouwblok glucose.^{12,26-29}

Aan deze cellulose microfibrillen is hemicellulose via waterstofverbindingen verbonden. Het is een vertakte, amorfe keten van een aantal aaneengekoppelde C5, C6 suikers. De belangrijkste pentosen zijn xylose en arabinose en als hexosen komen onder andere galactose, glucose en mannose

voor. Daarnaast kunnen ook geacetylerde suikers in de zijketens aanwezig zijn. Door de lage polymerisatiegraad en zwakke kristalliniteit zijn de hemicelluloseketens makkelijker te degraderen in vergelijking met cellulose en lignine. Uiteindelijk wordt dit geheel verpakt in een lignine 3D-netwerk, wat mede zorgt voor weerbaarheid van planten tegen biologische en chemische aanvallen.^{12,26}

Lignine kan voorgesteld worden als een soort lijm die voor de structurele stijfheid van het plantenweefsel zorgt. Ook faciliteert lignine het water- en nutriëntentransport. Het is een amorf polymeer, opgebouwd uit fenylpropaan-eenheden die op een random manier met C-O en C-C bindingen aan elkaar gelinkt zijn. Dit netwerk komt tot stand via oxidatieve koppeling van monolignol monomeren.^{12,29} In Figuur 2 zijn de drie voornaamste monomeren weergegeven, namelijk coumaryl alcohol, coniferyl alcohol en sinapyl alcohol.^{29,30} Deze alcoholen verschillen op vlak van methoxylatiegraad met elkaar. De incorporatie van de alcoholen in het groeiende lignine polymeer geeft aanleiding tot vorming van respectievelijk hydroxyfenyl-, guaiacyl- en syringyleenheden.



Figuur 2: Structuur en opbouw van lignocellulose, (A.) in cellulose zijn de glucose-eenheden via β -1,4 glycosidische bindingen met elkaar verbonden en onderlinge waterstofbindingen zorgen voor de rigide structuur. Als hemicelluloseketen wordt xyloglucan (B.) getoond waarbij de ruggengraat bestaat uit glucose-eenheden die verbonden zijn via een β -1,4-verbinding, de zijketens bestaan voornamelijk uit xylose-eenheden en deze kunnen ook gesubstitueerd worden door galactose of door het minder voorkomende hexose, fucose. Xylose-eenheden zijn via een α -1,6 binding verbonden met glucose en galactose via β -1,2 aan xylose. Een mogelijke lignine structuur (C.) wordt ook weergegeven, deze is uit de 3 basisonolignolen opgebouwd.³¹⁻³⁴

Hoewel lignocellulose een zeer aantrekkelijke en goedkope bron is, moeten enkele struikelblokken overwonnen worden alvorens deze veelbelovende koolstofbron op commerciële schaal ingezet kan worden. De recalcitrantie of weerbaarheid van lignocellulose tegen chemische en microbiële conversie maakt het verwerkingsproces zeer duur. Het moet eerst opgebroken worden in zijn verschillende bouwstenen alvorens het verder verwerkt kan worden in een bioraffinaderij. Deze recalcitrantie is afkomstig van de kristalliniteit van cellulose, de hydrofobiciteit van lignine en de omhulling van cellulose door de lignine-hemicellulose matrix.^{12,25,26,30,31,35,36} Ook moet een bioraffinaderij over een zekere flexibiliteit beschikken vermits het lignocellulose startersmateriaal sterk in compositie kan variëren.^{6,18}

1.2.2 De bioraffinaderij

In veel opzichten is een bioraffinaderij analoog aan de hedendaagse aardolieraffinaderij, waarbij aardolie via destillatie gescheiden wordt in verschillende fracties. Vervolgens worden deze fracties verder omgezet tot onder andere transportbrandstoffen en bouwblokken voor polymeren en de chemische industrie. In een bioraffinaderij wordt echter biomassa aangewend als grondstof. Via een geïntegreerd proces wordt het uiteengerafeld tot zijn bouwstenen en verder bewerkt tot bio-gebaseerde materialen, chemicaliën en brandstoffen. De omzetting naar verschillende producten maakt het mogelijk om biomassa volledig te benutten.^{6,37,38}

Het duurzame karakter van een bioraffinaderij moet echter nauwgezet opgevolgd en geëvalueerd worden. Verschillende factoren spelen hierbij een cruciale rol, zoals de cultivatie van de lignocellulose bron, het biomassatransport en de efficiëntie van het proces zelf.^{39,40} Aangezien het transport van biomassa een doorslaggevende factor is in de totale kostprijs van het bioraffinaderij-concept, is het economisch en ecologisch gunstiger om lokaal geproduceerde biomassa of afvalstromen te gebruiken. Dit heeft als consequentie dat een bioraffinaderij vaak kleinschaliger is dan een aardolieraffinaderij.^{35,41,42}

Om de duurzaamheid van een bioraffinaderij te garanderen, zal telkens een *life cycle* analyse uitgewerkt moeten worden waarbij een *cradle-to-grave* benadering gehanteerd wordt. Hierbij worden niet alleen alle in- en outputs, maar ook alle indirecte effecten in rekening gebracht.¹⁶ Het is namelijk belangrijk dat niet enkel de koolstofbron hernieuwbaar is, maar ook dat reagentia en solventen (nodig in de verwerking van biomassa) geproduceerd worden op een hernieuwbare manier.

2. Alkanen uit lignocellulose: *drop-in* toepassingen van bio-nafta

In vergelijking met petroleum bevat lignocellulose een veel hoger zuurstofgehalte. Zo heeft cellulose bijvoorbeeld een O:C-verhouding van ongeveer één, terwijl dit voor petroleum quasi nul bedraagt. De hogere chemische functionaliteit van biomassa biedt de mogelijkheid om verschillende nieuwe chemische componenten te synthetiseren, welke niet rechtstreeks uit petroleum gevormd kunnen worden.^{21,38} Alhoewel veel van deze nieuwe componenten als veelbelovend worden beschouwd, is de afzetmarkt echter nog vrij klein. Aangezien de marktvraag een belangrijke factor is, is het zeker de moeite waard om eveneens *drop-in* chemicaliën (met een grotere afzetmarkt) op een hernieuwbare manier te produceren.^{21,43} Zo kan lignocellulose ook ingezet worden als alternatieve bron voor fossiel gebaseerde alkanen. Vloeibare korte alkanen, meer bepaald de lichte naftafractie van aardolie, zijn belangrijk in zowel de chemische industrie als de transportsector.⁴⁴

Deze masterproef verdiept zich in het verkrijgen van lichte nafta uit lignocellulose. Zoals eerder aangehaald in 1.1, is het van groot belang om de implementatie van biomassa te kunnen kaderen. Het is niet haalbaar om de grote transportsector volledig te voorzien van brandstoffen geproduceerd uit biomassa. Op korte termijn, in afwachting van alternatieven zoals elektrificatie, zullen hernieuwbare brandstofadditieven ingezet worden om de opgelegde Europese richtlijnen te behalen. Deze schaal-gerelateerde kwestie is echter veel minder belangrijk bij hernieuwbare chemicaliën en polymeersynthese, waar het wel haalbaar is om volledig over te schakelen naar biogebaseerde chemische producten.¹²⁻¹⁷

2.1 Lichte nafta

Eén van de belangrijkste alkaangroepen is de nafta *feedstock*, een mengsel van C₅ C₁₀ alkanen, welke meestal een paraffinische of iso-paraffinische structuur hebben.⁴⁵ Deze *feedstock* kan verder onderverdeeld worden in een zware en een lichte fractie. De focus van dit onderzoek ligt op de lichte naftafractie (C₅-C₇ alkanen) met een kookpunt tussen 30 en 150 °C. De talrijke toepassingen van deze lichte naftafractie worden in Figuur 3 weergegeven.^{21,46-48}

2.2.1 Lichte nafta in de transportsector

Door lichte nafta te *reformen* kunnen benzinecomponenten en additieven gevormd worden.⁴³ Benzine is in hoofdzaak een mengsel van C₅ tot C₁₂ koolwaterstoffen met een kooktraject tussen de 25 en 220 °C. Het is de brandstof die gebruikt wordt in een vonkontstekings- of Otto-motor. Dit is een inwendige ontbrandingsmotor waarbij een mengsel van brandstof en lucht gecomprimeerd wordt, dat vervolgens ontbrandt met behulp van een ontstekingsvonk.⁴⁹ Wanneer het mengsel echter al

spontaan ontbrandt, nog voor de ontstekingsvonk de reactie in gang heeft gestoken, zorgt dit voor het kloppen of pingelen van de motor. Deze zelfontstekingsactiviteit moet vermeden worden aangezien dit drukpulsen in de benzinemotor genereert, welke schade kunnen aanbrengen aan de motor. Bovendien zorgt spontane ontbranding voor vermogensverlies en meer vervuiling door de verhoogde emissies. De mate waarin benzine weerstand biedt tegen het voortijdig ontbranden wordt aangeduid met het octaangetal (OG). Het octaangetal wordt relatief gemeten ten opzichte van een mengsel van iso-octaan, waarvan het OG 100 is, en *n*-heptaan met OG van 0.^{6,50,51} Om het pingelen te voorkomen moet het octaangetal van benzine hoog genoeg zijn. Indien de verkregen nafta een te laag octaangetal heeft, is *reforming* noodzakelijk. Hierbij worden koolwaterstoffen met een laag octaangetal omgezet tot waardevollere koolwaterstoffen met een hoger octaangetal, zonder dat het kookpuntbereik verandert.⁵² Dit gebeurt door verscheidene reacties zoals dehydrogenatie van cycloalkanen of dehydrogenatie, isomerisatie en aromatisatie van alkanen.^{53,54} *Reforming*-reacties gebeuren over een bifunctionele katalysator, zoals Pt/Al₂O₃ waarbij de metallische katalytische site een rol speelt in de dehydrogenatiereacties terwijl de zure sites betrokken zijn in de isomerisatiereacties, welke vorderen via een carbokation-mechanisme.^{46,53}

Het toevoegen van octaanboosters zoals methyl *tert*-butyl ether (MTBE) aan een benzinemengsel geeft ook aanleiding tot OG-verhoging.⁵⁵ Door de aanwezigheid van zuurstof in MTBE verbrandt benzine vollediger en reduceert het de schadelijke uitlaatemissies.⁵⁵

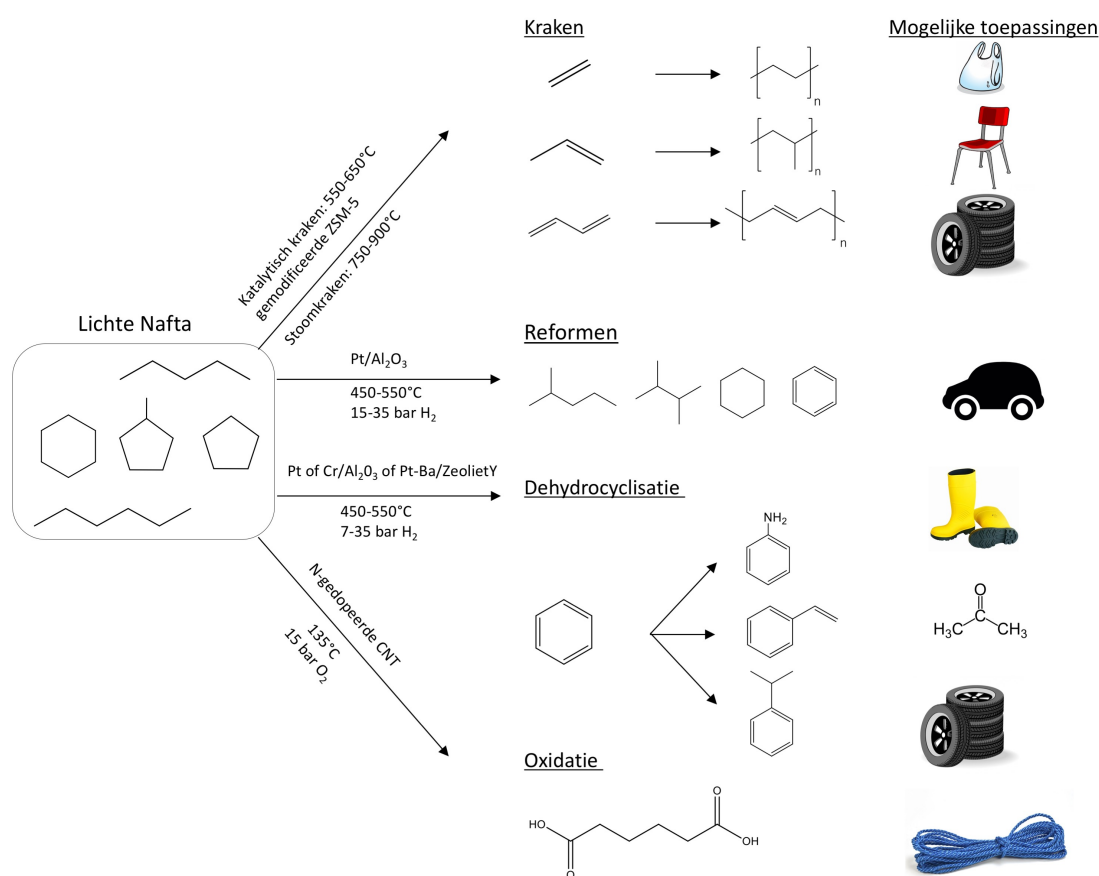
2.2.2 Lichte nafta in de chemische sector

Uit lichte nafta kunnen verschillende nuttige bouwstenen voor de chemische industrie gevormd worden, welke weergegeven worden in Figuur 3. Stoomkraken bij 750-900 °C of katalytisch kraken bij 550-650 °C over een gemodificeerde ZSM-5 zeoliet breekt de nafta componenten op in ethyleen, propyleen en butadiëen componenten.^{39,44,56} Het toevoegen van promotors bij katalytisch kraken heeft zowel een effect op de vormselectiviteit als poriekaracteristieken. De modificatie van ZSM-5 met fosfor verhoogt enerzijds de hydrothermale stabiliteit en verbetert anderzijds de chemische eigenschappen van de zeoliet.⁵⁷ Ethyleen en propyleen worden in hoofdzaak gebruikt als bouwstenen voor thermoplastische polyolefinen, respectievelijk polyethyleen en polypropyleen. Polyethyleen wordt gebruikt voor onder meer plastic zakken en gaspijpen. Polypropyleen is sterker en stijver dan polyethyleen en heeft verschillende toepassingen zoals harde plastic verpakkingen en auto-onderdelen. Ook worden polypropyleenvezels gebruikt voor textiel zoals tapijten en thermisch ondergoed. Om de flexibiliteit te verbeteren wordt propyleen gecopolymeriseerd met ethyleen en wordt een ethyleen-propyleen rubber verkregen.^{4,44,58,59} Butadiëen is een bouwsteen voor de productie van een groot aantal synthetische rubbers, polymeerharsen maar ook voor tal van andere

chemicaliën. Het wordt onder meer ingezet bij de productie van styreen-butadien-rubber (SBR), met autobanden als belangrijkste eindproduct.^{60,61}

Via selectieve katalytische cyclisatie en dehydrogenatie wordt lichte nafta omgezet tot aromaten. Benzeen wordt gevormd via dehydrogenatie van cyclohexaan of dehydrocyclisatie van *n*-hexaan en heeft drie grote aromatische eindtoepassingen namelijk; cumeen, styreen en aniline.^{39,62} Aniline- en cumeenafgeleide moleculen kunnen vandaag ook reeds geproduceerd worden uit fenolische ligninecomponenten.⁶³ Styreen is echter nog niet rechtstreeks gelinkt aan een biomassabouwsteen. Een mogelijke route, volgens Sels *et al.*, is de koppeling van bio-benzeen met bio-ethyleen en deze producten kunnen beide verkregen worden uit de cellulose *feedstock*.^{39,63} Cumeen is een intermediair in de productie van fenol en aceton, aniline is een precursor voor polyurethaan maar wordt ook gebruikt als intermediair voor kleurstoffen en explosieven⁶⁴ en styreen is een bouwsteen voor onder andere rubber (bv. SBR) en harsen.⁶⁵

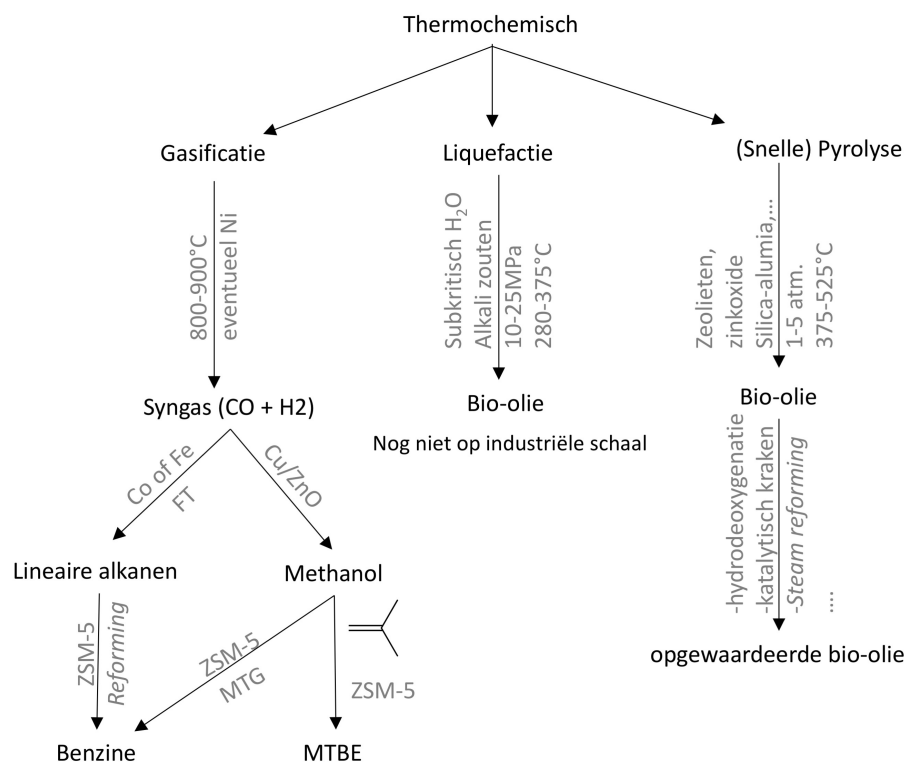
Tot slot is adipinezuur, voornamelijk gebruikt als nylonprecursor, een oxidatieproduct van cyclohexaan. In de farmacie wordt adipinezuur ook ingezet voor de gecontroleerde vrijlating van medicijnen.⁶⁶⁻⁶⁸



Figuur 3: Vier belangrijke reactiewegen voor de opwaardering van lichte nafta waarbij telkens één van de mogelijke toepassingen van de gevormde intermediaire of eindproducten worden gegeven.^{39,69} Afkortingen: CNT, koolstofnanobuizen (*carbon nanotubes*).

3. Van lignocellulose tot alkanen: thermochemische processen

Lignocellulose kan omgezet worden tot waardevolle producten via verschillende strategieën, zoals thermochemische en niet-thermochemische methoden (zie hoofdstuk 5). Het thermochemisch verwerken van biomassa is gericht op de gehele conversie van biomassa, waardoor geen voorbehandelingsstappen nodig zijn. De nadelen bij deze technieken zijn wel dat de originele C-structuur verloren gaat en de omzettingen vaak niet-selectief zijn waardoor een brede range aan moleculen gevormd wordt die voor verder gebruik steeds opgewaardeerd dienen te worden.⁷⁰ Het thermochemisch verwerken van biomassa gebeurt onder hoge druk en hoge temperatuur en kan uitgevoerd worden via gasificatie, pyrolyse en liquefactie. Deze methoden zijn zeer *feedstock*-flexibel en de reactietijd is relatief kort.^{40,71} De verblijftijd, verwarmingsnelheid en temperatuur zijn de parameters die bepalen of de thermochemische biomassabehandelingen voornamelijk vloeistof (bio-olie), gasen of vaste fractie produceren. Gasificatiereacties domineren bij temperaturen boven de 375 °C en resulteren in de vorming van synthetisch gas of *syngas* ($H_2 + CO$). Bij intermediaire temperaturen rond 245 – 375 °C treedt er voornamelijk liquefactie op, wat resulteert in de productie van bio-olie. Tot slot vormt het proces bij temperaturen onder de 245 °C voornamelijk kool, dit proces is beter gekend als hydrothermische carbonisatie.⁷²



Figuur 4: Overzicht van verschillende thermochemische *pathways* voor de conversie van lignocellulose. Hierbij worden enkele mogelijke opwaarderingsreacties weergegeven waarbij de focus voornamelijk ligt op het verkrijgen van alkanen en bezinecomponenten.

3.1 Gasificatie: productie van synthetisch gas (*syngas*)

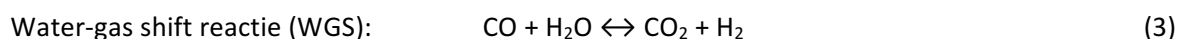
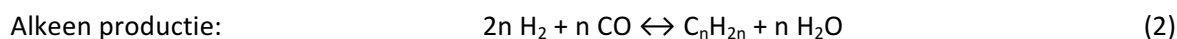
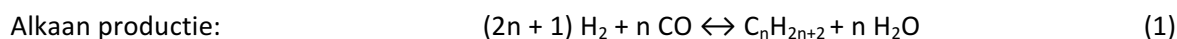
Gasificatie is een thermochemisch proces waarbij koolstofhoudende materialen, zoals biomassa en steenkool partieel worden verbrand tot *syngas* ($\text{CO} + \text{H}_2$) door te reageren met zuurstof of stoom. Het verkregen ruwe gas uit biomassa bevat voornamelijk CO en H_2 maar ook CO_2 , CH_4 , N_2 , waterdamp, teer, stofdeeltjes en andere *trace* gassen.^{73,74} De compositie van *syngas* is sterk afhankelijk van het startersmateriaal en de reactiecondities. Aangezien biomassa veel reactiever is dan steenkool, grijpt de gasificatie plaats op een lager temperatuur, namelijk 800-900 °C.⁴⁰

Gasificatie is de meest gebruikte commerciële route om biomassa om te zetten in *syngas* en vormt buiten een ruw gasmengsel ook een vaste, niet geconverteerde koolfractie (*char*).⁷⁵ Het ruwe gas moet echter eerst gereinigd worden alvorens het verder verwerkt kan worden. De belangrijkste onzuiverheden in *syngas* zijn vlieg-as-partikels en teer.⁷⁶ Teervorming kan geminimaliseerd worden door de juiste reactiecondities te kiezen of bedadditieven (dolomiet, olivijn, kool), katalysatoren aan de gasificatie reactor toe te voegen. Ni-gebaseerde katalysatoren zijn zeer efficiënt in het reduceren van teervorming en zorgen daarnaast ook voor het verlagen van stikstofcomponenten zoals ammoniak.⁷⁷

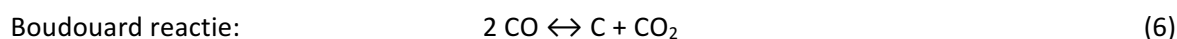
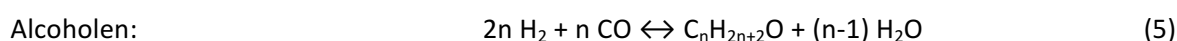
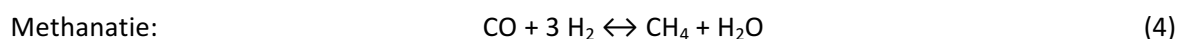
Het gezuiverde *syngas* kan vervolgens via tal van industriële routes opgewaardeerd worden door de water-gas shift reactie (WGS) voor de productie van waterstof, de Fischer-Tropsch synthese (FTS) voor onder andere benzine, diesel precursoren en lineaire alkanen en de methanolsynthese. Methanol kan vervolgens omgezet worden tot methanol-afgeleide brandstoffen en chemicaliën via de *methanol-to-gasoline* (MTG) route.⁷⁵

3.1.1 Fischer-Tropsch synthese (FTS)

Met het FT-proces wordt zuiver *syngas* omgezet tot lineaire koolwaterstoffen, voornamelijk alkanen en olefines.⁷⁵ Concreet komen onderstaande exotherme reacties voor tijdens de FTS.⁴⁰



Ongewenste nevenreacties zoals het produceren van methaan (4), alcoholen (5) en coke-vorming via Boudouard reacties (6) kunnen echter ook voorkomen.^{46,75}



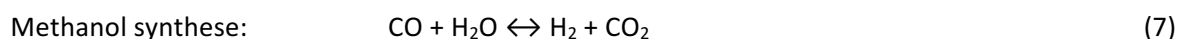
Als katalysatoren zijn Fe, Co, Ni en Ru de meest gebruikte metalen voor FTS. Hoewel Ru de meest actieve katalysator is en reeds werkzaam op lage temperatuur, is het in vergelijking met de andere metalen te duur voor gebruik in industriële FT-toepassingen. Nikkel wordt ook niet aangewend als katalysator aangezien het een hoge hydrogenatie-activiteit heeft waardoor het selectief is voor het ongewenste product methaan.^{46,75,78} Enkel Fe en Co worden voor het FT-proces op industriële schaal gebruikt. Fe is economisch aantrekkelijk maar heeft een lage selectiviteit voor alkaanvorming en bevoordeelt de productie van olefinen en zuurstofhoudende moleculen. De activiteit wordt belemmerd door watervorming waardoor het reeds deactiveert na 6 maanden. Co is duurder dan Fe, maar is selectiever voor lange keten paraffines en heeft een lagere selectiviteit voor olefinen en zuurstofhoudende moleculen zoals alcoholen. Het is ook meer resistent tegen deactivatie waardoor het tot 6 jaar kan meegaan.^{46,78,79}

De distributie van de koolstofverbindingen verkregen via FTS volgt het Anderson-Schulz-Flory (AFS) model. Hierbij zijn de alkaanproducten afhankelijk van de groeiwaarschijnlijkheidsfactor of α -factor en deze factor wordt door zowel het type katalysator als de reactiecondities beïnvloed. Door deze AFS-distributie is het moeilijk een hoge selectiviteit te verkrijgen voor een specifiek bereik aan koolstoflengte, aangezien telkens ook een groot aantal ongewenste bijproducten aanwezig zijn.

FTS produceert voornamelijk lineaire koolwaterstoffen waardoor de benzinerange koolwaterstoffen (C_5 - C_{12} koolwaterstoffen) *reformed* moeten worden om het octaangetal te verhogen.^{12,78} Een aantrekkelijke methode is het rechtstreeks opwaarderen van de primaire FTS producten tot benzinerange koolwaterstoffen door gebruik te maken van hybride of bifunctionele katalysator, meer bepaald de FT katalysator (Co of Fe) en een zure zeoliet. De langere keten koolwaterstoffen, die gegenereerd worden via het FT-metaal, kunnen selectief gekraakt worden op de zure sites van de zeoliet om zo de meer gewenste benzinecomponenten te produceren. Simultaan kunnen isomerisaties en alkylaties voorkomen op de zeoliet waardoor meer vertakte en aromatische koolwaterstoffen gevormd worden. Volgens Kang *et al.* is ZSM-5 met een lage Si/Al verhouding de beste zeoliet voor de productie van benzine-koolwaterstoffen.⁷⁹⁻⁸¹

3.1.2 Methanol synthese en *methanol-to-gasoline* (MTG) proces

De methanol synthese is een combinatie van twee exotherme reacties, de WGS-reactie en de hydrogenatie van CO_2 naar methanol (7)(8).^{12,82,83} De netto reactie wordt in vergelijking (9) weergegeven.



De methanol synthese wordt meestal uitgevoerd met een Cu/ZnO katalysator op 220-300 °C en bij een druk van 5 tot 10 MPa. De Cu katalysator heeft een levensduur van 2 tot 5 jaar en is zeer gevoelig voor zwavelvervuiling waardoor ook hier gezuiverd *syngas* vereist is.^{73,84} Met het MTG proces kan methanol vervolgens over een ZSM-5 katalysator omgezet worden in benzine.⁸⁵ Vorming van de octaanbooster methyl *tert*-butyl ether (MTBE) verloopt door methanol met isobuteen te laten reageren in de aanwezigheid van een zure katalysator zoals ZSM-5 of een sulfonzuur-ionuitwisselingshars.^{73,86,87}

3.2 Bio-olie productie via pyrolyse en liquefactie

Liquefactie en pyrolyse zijn de twee belangrijkste technologieën om bio-olie te produceren. Liquefactie vindt plaats tussen 10-25 MPa en 280-375 °C en pyrolyse tussen 0,1-0,5 MPa en 375-525 °C.^{72,73} In vergelijking met pyrolyse produceert liquefactie bio-olie met een verhoogde kwaliteit, hogere calorische waarde en een lager vochtigheidsgehalte. Het levert echter wel een lagere oliewinst op en het vereist een uitrusting dat hoge drukken aankan. Pyrolyse heeft een lagere kapitaalkost en hoewel de producteigenschappen van lagere kwaliteit zijn wordt het reeds commercieel gebruikt.⁴⁰ Commercieel wordt de geproduceerde bio-olie gebruikt voor productie van chemicaliën en transportbrandstoffen.

3.2.1 Pyrolyse

Pyrolyse zet biomassa in afwezigheid van zuurstof en bij temperaturen rond 375-525 °C, om tot drie verschillende fracties, namelijk de bio-olie zelf, gas en een vaste fractie.⁸⁸ Biomassa wordt via het pyrolyse proces opgebroken in simpele en kleinere organische fragmenten, welke in de dampfase voorkomen. Deze fragmenten kunnen gedurende de residentietijd continu met elkaar reageren. Vervolgens worden de dampen afgekoeld waardoor ze condenseren en bio-olie en kool (*char*) vormen.^{12,40} Pyrolyse processen kunnen opgedeeld worden in conventionele of trage pyrolyse en snelle pyrolyse. De trage pyrolyse verhit biomassa tot 500 °C en de residentietijd in de dampfase varieert van 5 tot 30 min waarna de dampfase snel afgekoeld wordt. Bij trage pyrolyse hebben de componenten veel tijd om met elkaar te reageren waardoor voornamelijk kool gevormd wordt. In tegenstelling tot trage pyrolyse heeft snelle pyrolyse een veel hogere opwarmingsnelheid en kortere residentietijd, welke typisch rond de 1 à 2 seconden ligt. De gevormde dampen worden zeer snel gekoeld waardoor voornamelijk bio-olie gevormd wordt. Het snel afkoelen van de reactie 'bevriest' namelijk de gevormde intermediaire producten in die toestand.⁸⁹⁻⁹² Afhankelijk van het type *feedstock* produceert snelle pyrolyse 60-75% bio-olie, 15-25% vaste kool en 10-20% niet-condenseerbare gassen.^{40,90}

Bio-olie gegenereerd via pyrolyse is een donkerbruine, organische vloeistof met veel zuurstofhoudende componenten.^{90,93,94} Dit mengsel kan meer dan 300 componenten bevatten, waaronder zuren, alcoholen, aldehyden, aromatische componenten en ook een aanzienlijke hoeveelheid water (15-30 wt%).⁹⁵ Doordat veel geoxygeneerde producten vervat zitten in bio-olie, heeft het een lage calorische waarde, sterke corrosieve eigenschappen en hoge viscositeit. Het hoog zuurstofgehalte heeft ook tot gevolg dat de olie tijdens opslag begint te verouderen.^{40,90}

Verschillende *downstream* processen zijn ontwikkeld om de instabiele olie op te waardenen via hydrodeoxygenatie, katalytisch kraken, emulsificatie en *steam-reforming*.⁹⁶ Hydrodeoxygenatie verwijdert bij hoge waterstofdruk en met conventionele katalysatoren zoals CoMo/Al₂O₃ of NiMo/Al₂O₃ water en zuurstof uit de bio-olie.^{97,98} Het nadeel van *hydrotreating* is dat de gebruikte katalysator kan coken en de gecondenseerde olie terug kan verdampen. Als alternatief hebben Agrawal *et al.* H₂-Bioil geïntroduceerd. Dit is een twee-staps proces met snelle hydropyrolyse bij hoge waterstofdrukken (20 MPa) gevolgd door een *downstream* katalytische hydrodeoxygenatie van de dampfase componenten om zo zuurstofvrije koolwaterstoffen te vormen met een C₄₊ samenstelling. Als katalysator werd er gebruik gemaakt van een Pt-Mo/MWCN. Aangezien de hydrodeoxygenatie plaatsvindt in de dampfase, worden de ongewenste secundaire reacties die optreden tijdens de condensatie van het mengsel vermeden. Het voordeel van dit tweestapsproces is dat beide processen bij hun optimum condities uitgevoerd kunnen worden.^{89,99}

3.2.2 Liquefactie

Hydrothermische liquefactie of directe liquefactie komt neer op een pyrolyse reactie in warm vloeibaar water. De reactie vindt plaats bij intermediaire temperatuur (280-370 °C) en op hoge druk (10-25 MPa). Tijdens dit proces worden de biomassamacromoleculen eerst gehydrolyseerd en opgebroken in kleinere moleculen, welke onstabiel zijn en vervolgens recombineren tot grotere moleculen. Hoewel liquefactie vordert via pyrolytisch mechanisme, verschilt de gevormde bio-olie toch sterk van pyrolytische bio-olie. Het is meer gedeoxygeneerd, wat resulteert in een meer hydrofobische fase en een lagere oplosbaarheid in water. Door het lager zuurstofgehalte is deze bio-olie veel stabielier dan pyrolyse olie en veroudert minder snel.

Water heeft dichtbij het kritisch punt een lage viscositeit en hogere oplosbaarheid van organische componenten waardoor het een ideaal medium is voor liquefactie. In dit proces fungeert het subkritisch water als reactant en katalysator. Ook alkali zouten kunnen dienstdoen als katalysatoren, deze verhinderen de kool- en teervorming en bevorderen de base-gekatalyseerde condensatie reactie, wat leidt tot een hogere aromaatsproductie.^{72,100}

Momenteel wordt dit proces nog niet op industriële schaal toegepast, de grootste belemmering zijn de hoge investeringskosten afkomstig van de dure legeringen die gebruikt moeten worden aangezien het proces sterk onderhevig is aan corrosie. Ook zijn dure reactor-uitrustingen vereist die hoge drukken aankunnen.¹⁰⁰

4. Genetische modificatie en fractionatie van lignocellulose

De recalcitrante en complexe structuur van lignocellulose bemoeilijkt de valorisatie naar diverse interessante chemicaliën. Tal van technologieën, al dan niet voorafgaand aan de groei van de biomassabron, zijn de laatste decennia ontwikkeld om deze problematiek doelgericht aan te pakken, elk met hun eigen voor- en nadelen. In dit hoofdstuk zal de focus vooreerst liggen op technologieën welke inspelen op de lignocellulose groei. Concreet zullen genetische modificaties van planten die een effect hebben op het ligninegehalte en de –compositie aangehaald worden. Vervolgens worden enkele interessante technieken besproken ter behandeling van de verkregen lignocellulose. Aangezien deze behandelingen plaatsvinden voorafgaand aan de verder valorisatie van biomassa (hoofdstuk 5), worden ze met de term ‘voorbehandelingen’ aangeduid.^{26,30,101–103}

4.1 Inspelen op de lignocellulose groei: genetische modificatie

Hoewel lignine een zeer belangrijke bouwsteen is in de groei en ontwikkeling van de plant, vormt dit een grote belemmering voor de efficiënte verwerking van biomassa. Zo bemoeilijkt de aanwezigheid van lignine de hydrolyse van (hemi)cellulose tot zijn monomeersuikers.

Aangezien lignificatie voor de plant een energieverbruikend proces is met een irreversibele koolstof investering, wordt de biosynthese van lignine op transcriptioneel niveau nauwgezet gereguleerd.¹⁰⁴ De meeste enzymen, welke direct betrokken zijn in de lignine biosynthese, zijn al geïdentificeerd en ook verschillende benaderingen zijn reeds gehanteerd om het ligninegehalte en de monomeer distributie via genetische modificatie te veranderen.^{105,106} Ook is nagegaan in welke mate het ligninegehalte en de ligninecompositie impact hebben op de hydrolyse van de aanwezige polysachariden (hemicellulose, cellulose) tot suikers.¹⁰⁵ Zo rapporteerden Mansfield *et al.* dat de chemische compositie van lignine in populieren geen effect heeft op de hydrolyse-efficiëntie van populieren. De reductie van het ligninegehalte is echter wel een hoofdfactor voor de toename in de versuikeringsopbrengst.^{105,107}

Een te drastische daling in ligninegehalte heeft echter vaak negatieve effecten op de plantengroei, zoals bijvoorbeeld dwerggroei waardoor de winst van suikeropbrengst teniet gedaan wordt.^{104,108} Een mogelijke verklaring hiervoor is dat een lagere hoeveelheid lignine resulteert in het instorten van de xyleem-vaten waardoor het watertransport verhinderd wordt. Een oplossing voorgesteld door Boerjan *et al.* is het modificeren van de planten waarbij de vasculaire integriteit intact blijft door normale lignificatie in de xyleemvaten maar met een verminderde lignificatie in de omringende intervasculaire vaten.¹⁰⁴ Literatuur suggereert vaak dat reductie in ligninehoeveelheid gecompenseerd wordt door een stijging in cellulose, dit wordt onder andere geobserveerd in populieren die gedownreguleerd zijn in 4-coumaraat:CoA ligase en cafeïnezuur O-methyltransferase.

Daarentegen ondervonden Boerjan *et al.* dat de ligninereductie bij *Arabidopsis* niet gecompenseerd wordt door cellulose toename maar eerder door een stijging in matrixpolysachariden.¹⁰⁷

Ook de keuze van gewas vormt een belangrijk aspect, hierbij moet rekening gehouden worden met de fotosynthetische efficiëntie, landgebruik, watervereisten en de energie-input die nodig is voor onder meer bemesting en vervoer. Efficiënte en veel gebruikte gewassen zijn onder andere olifantengras, *switchgrass* en korteomloophout zoals populier en wilg.^{25,109}

4.2 Inspelen op de toegankelijkheid van lignocellulose na groei: voorbehandelingsmethoden en fractionatieprocessen

De meeste voorbehandelingstechnieken maken de biomassa toegankelijker door de lignine- en hemicellulosefractie te verwijderen, de porositeit van het lignocellulose materiaal te verhogen en de cellulosekristalliniteit te reduceren. De voorbehandelingstechnieken kunnen opgedeeld worden in chemische, fysische en biologische methoden.

Bij een biologische voorbehandeling worden houtdegraderende micro-organismen gebruikt zoals wit-, bruinrotschimmels en bacteriën. Deze veranderen de structurele en chemische samenstelling van lignocellulose biomassa, welke vervolgens meer toegankelijk wordt voor enzymatische vertering.¹⁰³ De voordelen van deze biologische aanpak zijn lage energie-input, milde omgevingscondities en geen nood aan chemicaliën. Deze techniek is echter zeer traag, vereist een grote ruimtecapaciteit en de groeicondities moeten zorgvuldig gecontroleerd worden. Bovendien consumeren de lignolytische schimmels niet alleen de ligninefractie maar ook deels de hemicellulose en cellulose waardoor deze techniek commercieel minder aantrekkelijk is.^{103,110} Fysische methoden zoals *ball milling*, versnipperen en malen verhogen het specifiek oppervlak en reduceren de polymerisatiegraad en cellulose kristalliniteit.¹¹¹ In de meeste studies worden deze verkleiningsmethoden gebruikt voorafgaand aan het hydrolyseproces. Zo hebben studies aangetoond dat *milling* de opbrengst naar onder meer bio-ethanol en bio-waterstof verhoogt. Het proces consumeert echter veel energie waardoor het op industriële schaal economisch minder haalbaar is om dit uit te voeren.^{103,112} De technieken die hieronder verder besproken worden zijn allen van chemische aard, de meeste hiervan zijn voornamelijk gericht op de delignificatie van biomassa met het verkrijgen van een zuivere cellulosefractie (4.2.1 - 4.2.3). Ze hebben echter tot nadeel dat de 'chemische waarde' van de ligninefractie, met een enorm potentieel aan aromatische structuren, verloren gaat. De ligninefractie wordt momenteel voornamelijk verbrand voor warmte- en energieproductie. De *lignin-first* benaderingen, welke behandeld worden in 4.2.4, bieden een oplossing voor dit probleem aangezien hierbij zowel de suiker- als ligninefractie verder gevaloriseerd kunnen worden. In Tabel 1

worden de verschillende chemische voorbehandelingsmethoden opgelijst waarbij telkens de reactiecondities, gevormde producten en voor- en nadelen van de methoden worden opgesomd.

4.2.1 Zure behandeling

Biomassa kan in een sterk geconcentreerd zuur zoals zwavelzuur of waterstofchloride voorbehandeld worden. Hoewel het gebruik van geconcentreerd zuur een hoge opbrengst van monomeersuikers met zich meebrengt, heeft het echter tal van nadelen. Het is zeer toxisch en corrosief waardoor dure installaties vereist zijn. Ook moet het telkens gerecycleerd worden om deze methode economisch haalbaar te maken.¹¹³ Verdunde zure hydrolyse is echter wel een succesvolle voorbehandelingsmethode. Hierbij wordt verdund zwavelzuur gemengd met biomassa om hemicellulose oplosbaar te maken.^{26,103,114} Voor de maximalisatie van suikeropbrengst hebben Nguyen *et al.* een tweestaps verdunde zuurbehandeling ontwikkeld. Hierbij wordt de hydrolyse van hemicellulose in de eerste stap bevorderd door te werken op lage temperatuur en lage zuurconcentratie. Vervolgens worden strengere condities toegepast om de overgebleven cellulosefractie te converteren in glucose.¹¹⁵

4.2.2 Basische behandeling

De alkalische voorbehandeling is één van de belangrijkste chemische voorbehandelingstechnologieën en in deze methode worden niet-corrosieve chemicaliën gebruikt. Een belangrijk voordeel is dat het uitgevoerd kan worden bij omgevingscondities waardoor het, in tegenstelling tot de zure behandeling, geen nood heeft aan een dure corrosiebestendige uitrusting.^{26,103,116} De alkalische voorbehandeling is voornamelijk doeltreffend en selectief voor het verlagen van het ligninegehalte. Bovendien verwijdert het de acetyl-substituenten van hemicellulose waardoor de toegankelijkheid voor enzymen en/of katalysatoren tot het intern oppervlak toeneemt. Het verlaagt tevens de polymerisatiegraad van de verschillende componenten en brengt ook een verhoging in de totale kristalliniteit teweeg. Deze stijging is afkomstig van de gedeeltelijke verwijdering van de amorfe regio's (lignine en hemicellulose). De alkalische behandeling heeft echter als nadeel dat de gebruikte basen irreversibel tot onbruikbare zouten worden omgezet welke deels ingebouwd worden in de biomassa. Ook zijn residentietijden van enkele uren tot dagen noodzakelijk om onder deze milde reactiecondities te werken.^{26,103,116}

4.2.3 Chemische *pulping* processen

Verschiedende *pulping* processen waaronder kraft, sulfiet en organosolv zijn gericht op de fractionatie van lignocellulose. Hierbij wordt ook voornamelijk gefocust op het verkrijgen van een

gedelignificeerde cellulosefractie. Chemisch *pulping* lost lignine en andere componenten op waardoor de cellulosefractie toegankelijk wordt. Meestal gebeurt dit bij hoge temperatuur en in aanwezigheid van een basische of zure katalysator. De lignine fragmenten ondergaan random radicalaire recombinaties waardoor onnatuurlijke C-C bindingen gevormd worden. Aangezien de gevormde lignine minder gewenste eigenschappen heeft en extra chemicaliën nodig zijn om de minder beschikbare lignine te isoleren en valoriseren, wordt het voornamelijk verbrand om warmte en energie te produceren.^{101,117} Van deze verschillende chemische *pulping* technieken wordt het kraft proces het meest toegepast in de papierindustrie.¹¹⁸

4.2.3.1 Kraft proces

In het kraft proces wordt biomassa behandeld met een natriumhydroxide en natriumsulfide mengsel. Dit proces zorgt voor een hoge retentie van suikers en hoge delignificatiegraad. Natriumhydroxide breekt de binding tussen lignine en hemicellulose en het ligninepolymeer wordt oplosbaar door de splitsing van de etherbindingen. Het opgeloste materiaal (hemicellulose, lignine) dient voornamelijk als brandstof voor de regeneratie van de gebruikte chemicaliën.^{116,117} Kraft lignine is echter sterk vervuild met suikers van hemicellulose en bovendien wordt zwavel onder de vorm van een thiol-groep covalent gebonden aan lignine. Aangezien de meeste transitie-metaal katalysatoren, gebruikt bij de conversie van lignine, gevoelig zijn aan zwavelvervuiling, is het dus moeilijk om deze ligninefractie verder te verwerken.^{101,116}

4.2.3.2 Sulfiet proces

Het sulfiet proces gebruikt zouten van zwavelhoudende zuren en in dit proces worden de verschillende ligninebindingen in de houtvezels verbroken door de zure oplossing. Bovendien gaan de polaire sulfonzuren ingebouwd worden in de bekomen ligninefragmenten waardoor ze oplosbaar worden in het kokend mengsel. De cellulosefractie blijft onopgelost achter als vaste fase. In vergelijking met het kraft proces is het gevoeliger voor de keuze van de lignocellulose *feedstock*.^{101,117}

4.2.3.3 Organosolv proces

Het organosolv proces is gebaseerd op het behandelen van biomassa met organische solventen. Drie belangrijke fracties worden gevormd, namelijk een zuivere ligninefractie, een relatief zuivere cellulosefractie en een hemicellulosesiroop welke C₅ en C₆ suikers bevat. Als katalysator kan een zuur, base of zout toegevoegd worden, welke de breking van de interne lignine en hemicellulose bindingen vergemakkelijkt.^{103,119} Het organosolv proces is dus een effectieve manier om een zuivere ligninefractie te bekomen. Helaas wordt zelf met deze methode een lichte wijziging van de ligninestructuur bekomen. De ligninemodificaties zijn het gevolg van verschillende zijreacties tijdens de voorbehandeling waaronder het verbreken van de makkelijk splitsbare etherbindingen en de

vorming van meer stabiele C-C bindingen. Hierdoor veranderen de fysische eigenschappen van lignine waardoor het meer inert is voor verdere behandeling.¹⁰²

4.2.4 Lignin-first methoden

Lignin-first processen zijn fractionatiemethoden waarbij, in tegenstelling tot voorgaande chemische methoden, zowel de suikerfractie als ligninefractie verder gevaloriseerd kunnen worden. Sels *et al.* ontwikkelden de reductieve katalytische fractionatie waarbij lignine uit de lignocellulose matrix geëxtraheerd wordt in gecondenseerde methanol of ethyleenglycol. De lignine componenten worden via hydrogenolyse en in aanwezigheid van een katalysator zoals Ru/C of Pd/C selectief gedepolymeriseerd tot fenolische monomeren en korte oligomeren (stabiele lignine-olie).^{102,120} Sels *et al.* toonden aan dat het type katalysator de fenolische productselectiviteit beïnvloedt, zo vormen Ru/C en Pd/C respectievelijk propyl- en propanol-gesubstitueerde lignineproducten.¹²¹ Ook heeft recent onderzoek aangetoond dat het type solvent de delignificatie-effectiviteit en de hoeveelheid behouden suikerpulp beïnvloedt. Het solvent moet polair genoeg zijn voor een hoge delignificatiegraad te bekomen, maar niet te polair aangezien dit aanleiding geeft tot meer suikerverlies door een toegenomen suikeroplosbaarheid. In vergelijking met het organosolv proces verhindert reductieve fractionatie de condensatie van reactieve ligninefragmenten tot een onbruikbare ligninepolymeerfractie. Dit komt door de aanwezigheid van de katalysator welke voor snelle hydrogenolyse en reductieve stabilisatie van onverzadigde bindingen zorgt.^{102,120} Tot slot is recent ook vastgesteld dat het toevoegen van zuur (H_3PO_4) de delignificatie versterkt zonder de depolymerisatie ter vorming van lignine-olie te benadelen. Hierdoor wordt een lignine-olie met een smalle moleculairgewichtsdistributie en een monomeeropbrengst dichtbij het theoretisch maximum bekomen. Bovendien zorgt de alcoholyse van hemicellulose tot een verdere scheiding van de hemicellulose- en cellulosefractie. Deze scheiding vergemakkelijkt verdere valorisatie aangezien beide fracties verschillende optimale procescondities hebben.¹²²

Een andere recente methode, welke ook onder de noemer *lignin-first* geplaatst kan worden, wordt door Luterbacher *et al.* voorgesteld. In dit proces wordt lignine tijdens de biomassa voorbehandeling gestabiliseerd door formaldehyde toe te voegen. Door vorming van 1,3-dioxaan structuren met de lignine hydroxylgroepzijketens wordt de ligninecondensatie namelijk verhindert. Daaropvolgende hydrogenolyse zet vervolgens de oplosbare ligninefractie om tot monomeren. De toevoeging van formaldehyde zorgt voor een monomeeropbrengst die drie tot zeven keer zo hoog is dan het aanvankelijk voorbehandelingsproces.¹²³

Tabel 1: Samenvatting van de verschillende chemische voorbehandelingsmethoden om de toegankelijkheid van lignocellulose te bevorderen. Voor elke methode wordt telkens de reactiecondities, verkregen producten en voor- en nadelen weergegeven. (Δt , residentietijd. KT, kamertemperatuur)

Chemische voorbehandeling	Reactiecondities	De output van de behandeling	Voordelen	Nadelen
Zure behandeling				
Geconcentreerde zure hydrolyse ¹¹³	H ₂ SO ₄ /HCl 30-60°C ¹²⁴	-Hemicellulosefractie verwijdering	-Toegankelijke cellulosefractie -Hoge monomeeropbrengst	-Toxische chemicaliën -Nood aan corrosiebestendige installaties
Verdunde zure hydrolyse ^{26,103,114}	H ₂ SO ₄ /HCl 140-215 °C Δt : enkele seconden tot minuten	-Hemicellulosefractie verwijdering	-Toegankelijke cellulosefractie -Minder gebruik van zuur	-Nood aan corrosiebestendige installaties -Hoge temperaturen
Base behandeling ^{26,103,116}				
	NaOH, kalk [Ca(OH) ₂], Na ₂ CO ₃ en NH ₃ Lage temperatuur en druk	-Ligninegehalte verlaging -Afname van de polymerisatiegraad	-Niet-corrosieve chemicaliën -Lage temperatuur en druk (zelfs mogelijk bij omgevingscondities)	-Irreversibele omzetting van basen tot onbruikbare zouten -Lange residentietijden (enkele uren tot dagen)
Chemische pulping processen				
Kraft proces ^{101,116,117}	NaOH/Na ₂ S 150-180 °C	-Oplossen van lignine	-Hoge delignificatiegraad en suikerretentie	-Kraft lignine is sterk vervuild met hemicellulosesuikers -Zwavelincorporatie in lignine
Sulfiet proces ^{101,117}	Zouten van zwavelhoudende zuren; 130-150 °C; Δt : 30-180 min ¹²⁴	-Degradatie van lignine -Oplossen van gesulfoneerde ligninefragmenten -Onopgeloste, vaste cellulosefractie	-Hoge delignificatiegraad en suikerretentie -De gesulfoneerde lignineproducten kunnen verkocht worden als disperseermiddelen ¹⁰³	-Suikerdegradatie bij strenge condities -Hoge recuperatiekost van de gebruikte chemicaliën
Organosolv proces ^{102,103,119}	CH ₃ OH/ CH ₃ CH ₂ OH/ CH ₃ COOH tot 200 °C; Hoge druk (tot 3 MPa) ¹²⁴	-Een zuivere ligninefractie -Een relatief zuiver cellulosefractie -Een hemicellulosesiroop	-Een zwavelvrije ligninefractie -Makkelijke recyclage van organische solventen via destillatie.	-Een gewijzigde ligninestructuur die meer inert is voor verder behandeling -Duur proces door o.a. hoge druk en temperatuur
Lignin-first methoden				
Reductieve fractionatie ^{102,121,122}	Gecondenseerd CH ₃ OH of ethyleenglycol [(CH ₂ OH) ₂] H ₃ PO ₄ ; Ru/C of Pd/C 250 °C; 3 MPa op KT, Δt : 3 uur	-een stabiele lignine-olie en een vaste suikerfractie	-Zowel de suiker- als ligninefractie kunnen verder gevaloriseerd worden -Toevoeging van zuur verhoogt de delignificatie	-Duur proces door hoge druk en temperatuur
Lignine stabilisatie met formaldehyde ¹²³	CH ₂ O 60-80 °C	-Vorming van een oplosbare, niet-gecondenseerd ligninefractie -Omzetting naar ligninemonomeren via een volgende hydrogenolysestap	-Zowel de suiker- als ligninefractie kunnen verder gevaloriseerd worden -Hoge ligninemonomeeropbrengst	-Gebruik en verbruik van formaldehyde -Bredere ligninemonomeerdistributie in vergelijking met de reductieve fractionatiemethode.

5. Van lignocellulose tot alkanen: niet-thermochemische processen

Niet-thermochemische of hydrolyse processen zijn milde katalytische methoden voor de conversie van (hemi)cellulose. Voor deze processen dient de recalcitrante lignocellulosestructuur eerst opgebroken te worden in zijn afzonderlijke fracties, wat het gebruik van bepaalde voorbehandelingsprocedures vereist (hoofdstuk 4).

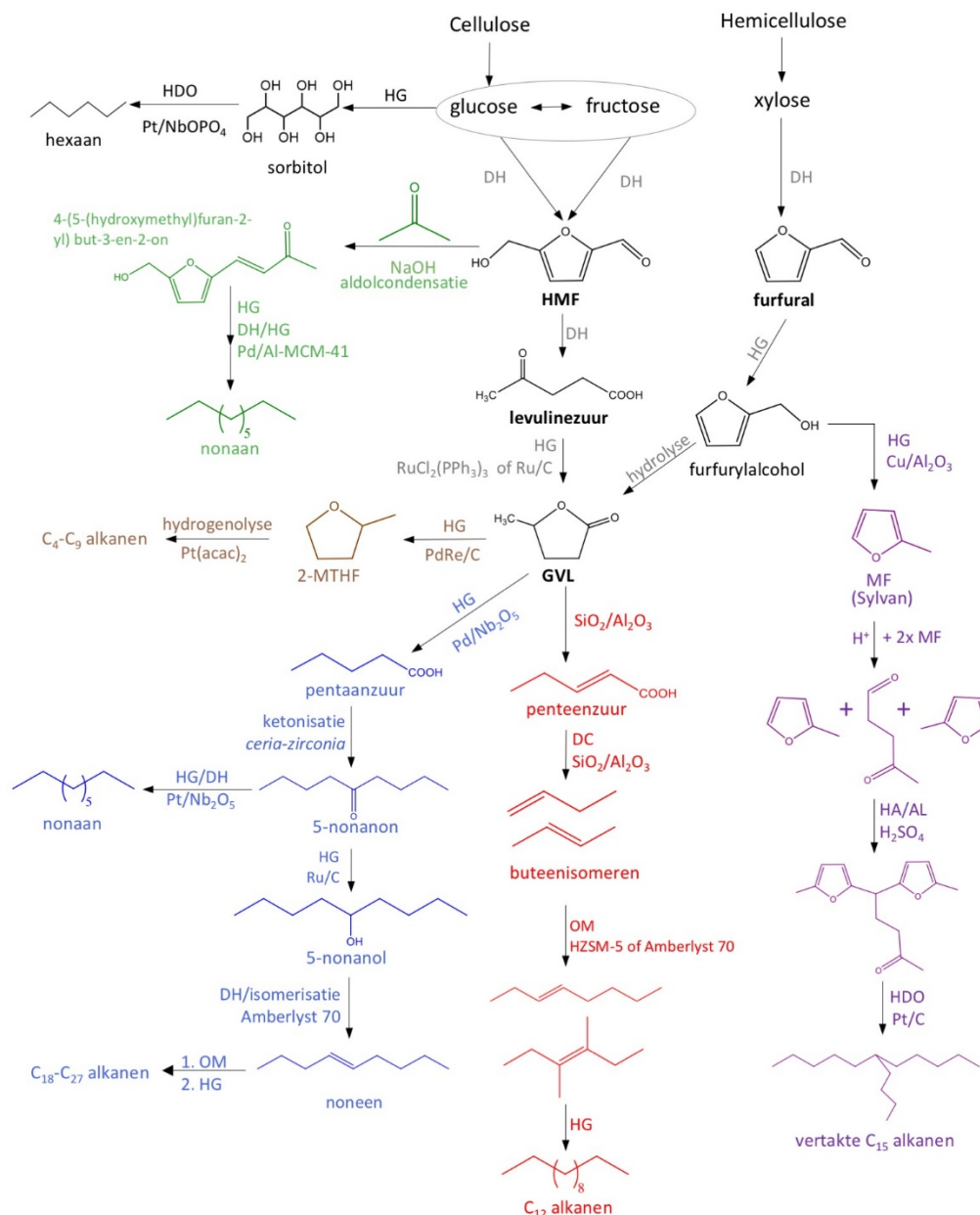
In tegenstelling tot het thermische proces, blijft het originele C-skelet bij hydrolyse processen wel behouden en bovendien kunnen hiermee verschillende chemische platformmoleculen op een selectieve manier bekomen worden. Platformmoleculen omvatten onder andere suikers (glucose, xylose), polyolen (sorbitol, xylitol), furanen (furfural, 5-hydroxymethylfurfural) en zuren (levulinezuur, melkzuur).^{12,43} In dit hoofdstuk worden de belangrijkste processen voor de valorisatie van suikers opgelijst. Vervolgens wordt de vorming van alkanen verder uitgediept, waarbij eerst de vorming van alkanen via C-C koppeling vanuit platformmoleculen in een *multistep* proces besproken worden. Daarna wordt de directe conversie van cellulose en houtachtige biomassa naar lichte nafta-alkanen via *one pot* processen toegelicht.

5.1 Valorisatie van lignocellulose en vorming van platformmoleculen uit (hemi)cellulose

Nadat (hemi)cellulose gescheiden is van lignine, kan het kristallijne polymeer met behulp van zure katalysatoren of enzymen gehydrolyseerd worden tot simpele suikers zoals glucose, fructose en xylose. De C-O-C glycosidische binding tussen twee suikermoleculen van (hemi)cellulose worden namelijk gesplitst in zure omstandigheden en bij hoge temperaturen.^{38,73}

Met deze suikermoleculen kan vervolgens bio-ethanol geproduceerd worden via fermentatie, dit is een anaeroob biologisch proces waarbij suikers door gisten worden omgezet tot alcohol.⁶ Een andere mogelijkheid is de suikermoleculen te transformeren tot platformmoleculen. Zo wordt sorbitol gevormd via de hydrogenatie van hexosen (glucose, fructose).¹²⁵ De dehydratie van hexosen en pentosen (xylose) in een zuur milieu geeft dan weer aanleiding tot respectievelijk 5-hydroxymethylfurfural (HMF) en furfural. Opeenvolgende hydratatie van HMF leidt tot vorming van levulinezuur, maar ook van mierenzuur en humines, onoplosbare materialen die ontstaan door ongewenste polymerisatiereacties. Levulinezuur kan ook gevormd worden uit furfural, dit geschiedt door furfural te hydrogeneren tot furfuryl alcohol welke uiteindelijk hydrolyseert tot levulinezuur.^{12,43} In Figuur 5 wordt de omzetting van cellulose en hemicellulose ter vorming van de platformmoleculen (vetgedrukt) weergegeven.⁴³

Uit deze platformmoleculen, welke een hoge functionaliteit bezitten, kan vervolgens een waaier aan producten gevormd worden. Enerzijds leidt de hydrodeoxygenatie van deze zuurstofhoudende platformmoleculen tot vorming van alkanen (dit komt aan bod in 5.2.1), anderzijds kunnen ze omgevormd worden tot sterk gefunctionaliseerde chemicaliën.¹⁴



Figuur 5: Verschillende multistep *pathways* voor de omzetting van (hemi)cellulose tot alkanen via C-C koppeling gevolgd door hydrodeoxygenatie. De platformmoleculen staan in het vet weergegeven. Afkortingen: HDO, hydrodeoxygenatie. HG, hydrogenatie. DC, decarboxylatie. DH, dehydratie. OM, oligomerisatie. HA, hydroxyalkylatie. AL, alkylatie. MF, 2-methylfuran. HMF, 5-hydroxymethylfurfural. GVL, γ -valerolacton.

5.2 Alkaanproductie uit (hemi)cellulose

Een groot bereik van alkanen (C₅-C₃₁) kan uit (hemi)cellulose geproduceerd worden. De synthese van lange en/of vertakte alkanen vereist een *multi-step* proces. Hierbij worden de

platformmoleculen via C-C koppelingsreacties zoals aldol condensatie, radicalaire reactie, oligomerisatie of alkylatie verlengd en vervolgens door selectieve verwijdering van de functionele groepen omgezet in lange, vertakte alkanen. Cellulose kan ook rechtstreeks omgezet worden tot lichte nafta-alkanen (voornamelijk n-hexaan). Deze directe conversie wordt gerealiseerd in een *one-pot* proces waarbij de hydrolyse en de daaropvolgende dehydratie/hydrogenatie stappen gecombineerd worden.¹⁴

5.2.1 Vorming van alkanen uit sorbitol

Een zuiver alkaanstroom bestaande uit voornamelijk butaan, pentaan en hexaan kan selectief gevormd worden uit sorbitol via *aqueous phase reforming*. Deze omzetting gebeurt over een bifunctionele katalysator waarbij sorbitol herhaaldelijk gedehydrateerd wordt door een zure katalysator en vervolgens hydrogenatie ondergaat op een metaalkatalysator zoals Pt of Pd. Waterstof, vereist voor de hydrogenatiereactie, kan enerzijds *in situ* geproduceerd worden via *aqueous phase reforming* van sorbitol over bijvoorbeeld een Pt katalysator, welke de C-C splitsing en de WGS-reactie (3.2.1 reactie 7) faciliteert. Anderzijds kan waterstof ook rechtstreeks gevoed worden aan de reactor waardoor een hogere selectiviteit voor hexaanvorming bekomen wordt.¹²⁶ Wang *et al.* rapporteerden de productie van hexaan uit sorbitol met de multifunctionele Pt/NbOPO₄ katalysator in een waterig milieu. Hierbij werd na 12 h een opbrengst van 60% C₅, C₆ alkanen bekomen bij 250 °C en 4 MPa H₂, dit wordt in Figuur 5 bovenaan links weergegeven.¹²⁷

5.2.2 Multistep processen voor vorming van lange, vertakte alkanen vertrekkend van levulinezuur

De hydrogenatie van levulinezuur met een homogene katalysator (RuCl₂(PPh₃)₃) of heterogene katalysator (Ru/C) leidt tot vorming van γ -valerolacton (GVL). Vanuit GVL kunnen via drie verschillende routes alkanen gevormd worden. In de eerste *pathway* (bruine route Figuur 5) wordt methyltetrahydrofuran (MTHF) door reductie bij 100 bar H₂ en 473-523 K en met behulp van een bifunctionele PdRe/C katalysator gevormd. Hydrogenolyse van MTHF bij hoge druk, matige temperatuur en met Pt(acac)₂ in CF₃SO₃H resulteert in een mengsel van C₄-C₉ alkanen.¹²⁸ Bond *et al.* rapporteerden de tweede *pathway* (rode route in Figuur 5) waarbij penteenzuurisomeren initieel gevormd worden door de ringopening van GVL. Vervolgens transformeren deze isomeren via meerdere decarboxyleringsreacties over een SiO₂/Al₂O₃ katalysator bij 36 bar en 498-648 K tot butenen. Oligomerisatiereacties hiervan over een zure katalysator zoals HZSM-5 of Amberlyst 70 leiden tot vorming van alkenen, welke na hydrogenatie alkanen met gemiddeld 12 C-atomen genereren.^{129,130}

De derde route (blauwe route in Figuur 5) vordert via ring-opening/hydrogenatie van GVL tot pentaanzuur over de bifunctionele Pd/Nb₂O₅ katalysator.¹³¹ De ketonisatie van twee pentaanzuur moleculen over *ceria-zirconia* resulteert in 5-nonanon, CO₂ en water. Enerzijds leidt verdere hydrogenatie/dehydratie van 5-nonanon over Pt/Nb₂O₅ bij 60 bar en 528-568 K tot vorming van *n*-nonaan. Anderzijds kan 5-nonanon ook gehydrogeneerd worden tot 5-nonanol over Ru/C bij 50 bar en 423 K. Het alcohol wordt vervolgens gedehydrateerd en geïsomereerd tot noneen over Amberlyst 70 bij 423 K. Oligomerisatie van noneen tot C₁₈ alkenen en opeenvolgende hydrogenatie leidt uiteindelijk tot C₁₈ alkanen.⁸³ Tot slot geeft de omzetting van korteketen ketonen in alkenen en daaropvolgende oligomerisatiereacties met noneen en hydrogenatie aanleiding tot C₆-C₂₇ alkanen.^{43,83}

5.2.3 *Multistep* processen voor vorming van lange, vertakte alkanen vertrekkend van HMF/furfural

De reactiviteit van de carbonylgroep en de aromatische furan ring van HMF en furfural maken een C-C koppeling via aldolcondensatie en hydroxyalkylatie/alkylatie mogelijk. De aldolcondensatie is een zuur/base gekatalyseerde C-C koppelingsreactie tussen twee carbonylcomponenten met een reactieve α -waterstof op minstens één van de carbonyl moleculen. De gevormde zuurstofhoudende moleculen worden vervolgens via hydrodeoxygenatiestappen omgezet tot een C₉-C₁₆ alkaanmengsel.⁴³

Chatterjee *et al.* beschreven een syntheseproces voor de productie van lineaire alkanen via aldolreactie, (groene route in Figuur 5). Eerst wordt 4-(5-(hydroxymethyl)furan-2-yl)but-3-en-2-on gevormd uit de aldolcondensatie van HMF en aceton met NaOH als katalysator. Hydrogenatie van dit zuurstofhoudend intermediair gevolgd door ringopening via dehydratie/hydrogenatie met superkritische CO₂ over Pd/Al-MCM-41 katalysator met 14 MPa CO₂, 4MPa H₂ en 353K levert lineaire C₉ alkanen.¹³²

Corma *et al.* ontwikkelden het Sylvan proces voor de productie van lange, vertakte alkanen (paarse route in Figuur 5). Het proces omvat twee opeenvolgende katalytische stappen, een hydroxyalkylatie/alkylatie van drie 2-methylfuran (sylvan) moleculen (of hydroxylatie van sylvan met aldehyden/ketonen) met daaropvolgende complete hydrogenatie van de zuurstofhoudende intermediairen tot alkanen. 2-Methylfuran (MF) wordt gevormd via de hydrogenatie van furfural of furfuryl alcohol met bijvoorbeeld Cu/Al₂O₃. De trimerisatiereactie van MF moleculen met zwavelzuur als katalysator gaat door met twee MF moleculen en 4-oxopental, wat *in situ* geproduceerd wordt via zuur gekatalyseerde ringopening van MF. Tot slot zorgt de hydrodeoxygenatie van het trimeer over Pt/C bij 50 bar en 633 K tot C₁₅ alkanen.^{133,134} Dit wordt in het paars weergegeven in Figuur 5.

5.2.4 *One-pot* processen voor de productie van lichte nafta-alkanen uit (ligno)cellulose

Twee belangrijke *one-pot* processen voor de omzetting van cellulose tot lichte nafta-alkanen, met in hoofdzaak de productie van *n*-hexaan, worden door de onderzoeksgroep van Tomishige en Sels beschreven. Hoewel in beide groepen een bifasisch systeem gebruikt wordt, verschillen de processen zowel in de katalysatorkeuze, reactiecondities als reactie *pathways*.

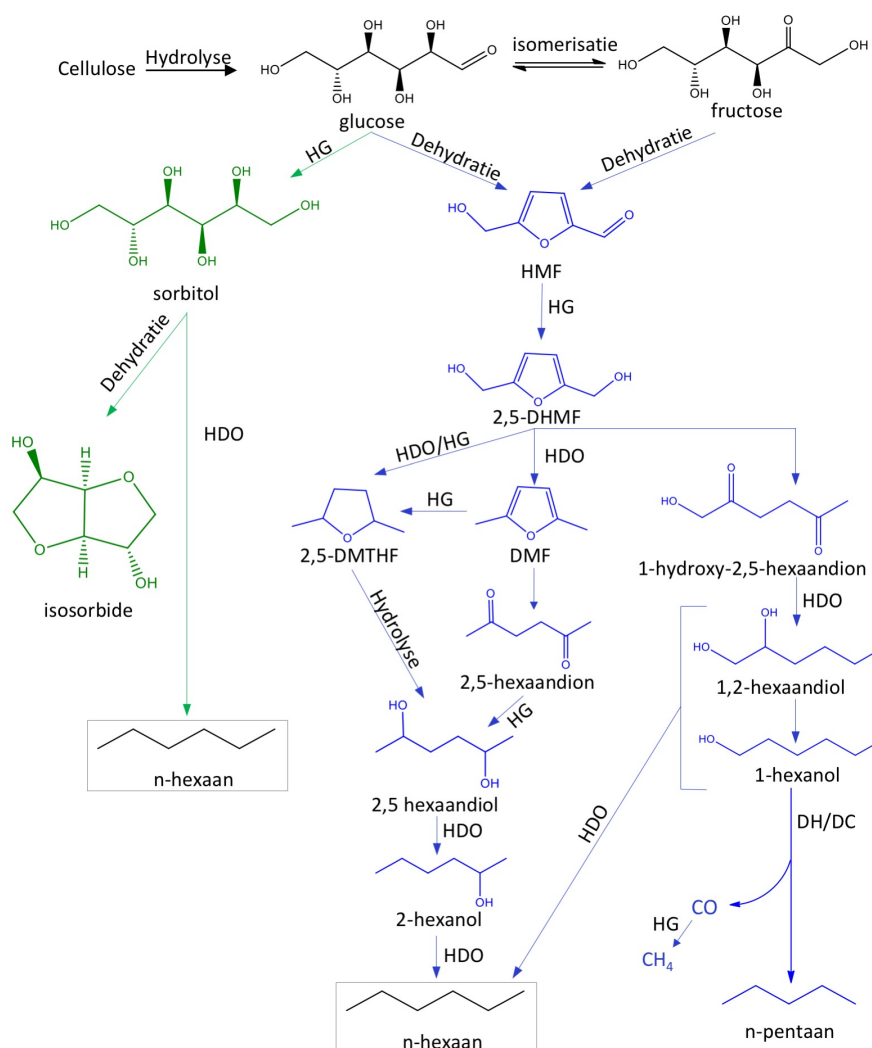
Voor de productie van *n*-hexaan uit cellulose ontwikkelden Tomishige *et al.* een *one pot* proces met een bifasisch solvent van water en *n*-dodecaan. De transformatie van cellulose naar *n*-hexaan gebeurt in drie opeenvolgende stappen via de sorbitol *pathway*. Cellulose wordt eerst in de aanwezigheid van een HZSM-5 zeoliet gehydrolyseerd tot glucose. Vervolgens bevordert de metaal katalysator Ir-ReO_x/SiO₂ de hydrogenatie van glucose tot sorbitol. Tot slot wordt sorbitol via C-O hydrogenolyse omgezet tot *n*-hexaan over Ir-ReO_x/SiO₂ en HZSM-5. Aangezien *n*-hexaan zich in de dodecaanfase bevindt, kan het makkelijk gerecupereerd worden.^{39,135} De sorbitol *pathway* wordt in Figuur 6 weergegeven. De reactie vindt plaats bij 433-493 K en 20-80 bar H₂.¹³⁵ Voor *ball-milled* cellulose wordt na 12 h en bij 463 K een opbrengst van 83 mol% C hexaan en 93 mol% C lichte nafta-alkanen bekomen. Voor microkristallijne cellulose is dit na 24 h bij 483 K 78 mol% C hexaan en 90 mol% C lichte nafta-alkanen.

Sels *et al.* ontwikkelden een *one-pot* proces met een bifasisch solvent van water en *n*-decaan. De reactie vindt plaats bij 493 K onder waterstofdruk (50 bar H₂ bij kamertemperatuur) met een reactietijd van 3-6 h en in de aanwezigheid van een heteropolyzuur, opgelost in de waterfase, en een gemodificeerde Ru/C in de organisch fase. Deze zure omstandigheden en hoge temperaturen, welke noodzakelijk zijn voor cellulose hydrolyse, kunnen ongewenste nevenreacties in de hand werken. Via de sorbitol *pathway* worden bij deze omstandigheden namelijk zeer stabiele hexitol anhydriden, onder meer isosorbide, gevormd waardoor de opbrengst van *n*-hexaan afneemt. Dit probleem wordt echter omzeild doordat de reactie via een alternatieve 5-hydroxymethylfurfural (HMF) *pathway* verloopt (blauwe route in Figuur 6). De combinatie van een opgeloste homogene katalysator (H₄SiW₁₂O₄) en een gemodificeerde Ru/C katalysator in een bifasisch water-alkaan systeem bevoordeelt de glucose dehydratie tot HMF en vertraagt de glucose hydrogenatie naar sorbitol (sorbitol *pathway*).^{36,53} HMF wordt vervolgens snel gehydrogeneerd tot 2,5-dihydroxymethylfuraan (2,5-DHMF), waaruit uiteindelijk via verschillende hydrodeoxygenatie stappen *n*-hexaan gevormd wordt. Ook *n*-pentaan en methylcyclopentaan (MCP) worden in aanzienlijke hoeveelheden gevormd. Pentaan en methaan worden gevormd via de omzetting van 2,5-DHMF tot 1-hydroxy-2,5-hexaandion en verdere hydrogenatie en decarboxylatiestappen. Voor microkristallijne cellulose wordt na 3 h een opbrengst van 42 mol% C hexaan en 60 mol% C lichte nafta-alkanen bekomen.

Een hogere alkaanopbrengst kan in dit proces verkregen worden door grotere cellulosepartikels te gebruiken. Dit is in sterk contrast met de meeste andere katalytische cellulose

systemen, zoals onder andere het proces van Tomishige *et al.*, welke net een meer toegankelijke en gedegradeerde cellulose vereisen. Sels *et al.* verklaren deze hogere alkaanopbrengst door de graduele vrijgave van glucose bij grotere partikels en zodoende een lagere vorming van nevenproducten zoals humines. Deze nevenproducten worden in het sterk zure milieu namelijk gevormd door polymerisatiereacties van reactie-intermediären zoals glucose en HMF. In het proces van Tomishige *et al.* wordt echter gewerkt met een heterogene zure katalysator waardoor een meer toegankelijke cellulosebron vereist is. Ook verloopt de reactie via een andere *pathway* waarbij de suikers via snelle hydrogenatie gestabiliseerd worden tot sorbitol die vervolgens via hydrogenolyse tot *n*-hexaan wordt omgezet.^{36,53,109}

Recentelijk rapporteerden Wang *et al.* de directe hydrodeoxygenatie van houtachtige biomassa tot lichte nafta-alkanen in een *one pot* proces. De reactie van de niet-voorbehandelde lignocellulose tot hexaan, pentaan en alkylcyclohexanen vindt plaats in cyclohexaan op 190 °C en 5 MPa H₂ over Pt/NbOPO₄. Na 20 h wordt een opbrengst van 20 wt% vloeibare alkanen bekomen.⁷⁰



Figuur 6: Twee verschillende *pathways* voor de selectieve *one pot* conversie van cellulose in hexaan, de sorbitolroute (groen) en de HMF route (blauw). Afkortingen: HG, hydrogenatie. HDO, hydrodeoxygenatie. DH, Dehydrogenatie. DC, Decarbonylatie.⁵⁶

Context en doelstellingen

Aardolie is voor tal van chemicaliën, materialen en brandstoffen de grondstof bij uitstek, maar de voorraad is echter niet onuitputbaar. Bovendien brengt deze fossiele grondstof, door de ongelijk verdeelde olievoorraden, geopolitieke strubbelingen met zich mee en heeft de verbranding ervan een zeer negatieve milieu-impact. Hierdoor is de valorisatie van hernieuwbare bronnen tot *drop-in* chemicaliën en brandstofadditieven een actueel onderzoeksdomein. Zo kan biomassa, een duurzame en hernieuwbare grondstof, dienen als alternatief voor fossiel gebaseerde alkanen.

In deze masterproef wordt de directe valorisatie van lignocellulose tot lichte nafta-alkanen door middel van een *liquid phase cellulose-to-naphtha* (LPCToN) proces uitgediept. Lichte nafta is namelijk de ideale bouwsteen voor de synthese van bio-afgeleide aromaten zoals benzeen en polymeerprecursoren zoals ethyleen en propyleen. Concreet wordt met dit *one pot* HDO proces, ontwikkeld door de onderzoeksgroep van Prof. B. Sels, microkristallijn cellulose omgezet tot vloeibare alkanen met *n*-hexaan als hoofdcomponent. Deze transformatie vindt plaats in een bifasisch (water:decaan) katalytisch systeem met een homogeen zuur in de waterfase en een zuur gemodificeerde heterogene redoxkatalysator in de decaanfase. De reactie tot *n*-hexaan verloopt in twee grote stappen: (i) een zuur-geïnitieerde hydrolyse van cellulose tot glucose gevolgd door de zure dehydratatie van glucose tot HMF en (ii) een zuur-redox gekatalyseerde diepe hydrodeoxygenatie van HMF ter vorming van lichte nafta-alkanen.⁵⁶ Concreet is deze masterproef opgedeeld in drie objectieven waarbij het effect van (i) het substraat, (ii) het solvent en (iii) het katalytisch systeem op de efficiëntie van LPCToN proces aan bod komen.

Cellulose is het startsubstraat van het LPCToN-proces. Het is echter afkomstig van lignocellulose wat tal van dure voorbehandelingsprocessen dient te ondergaan alvorens een zuivere cellulosefractie bekomen wordt. Daarom wordt in het eerste onderdeel (hoofdstuk 10) nagegaan of het rechtstreekse gebruik van hout als substraat mogelijk is. Vooreerst wordt de invloed van het ligninegehalte onderzocht. Lignine is een essentiële bouwsteen in de groei en ontwikkeling van de plant, maar zijn lijmachtige structuur bemoeilijkt de verwerking van biomassa aanzienlijk. In samenwerking met het Vlaamse instituut voor Biotechnologie (VIB) worden genetisch gemodificeerde populieren met een downregulatie in CSE gen, dat betrekking heeft op de lignine biosynthese, in zijn geheel onderworpen aan het *one pot* HDO proces. Zo wordt achterhaald of een verlaging van het ligninegehalte resulteert in een hogere alkaanopbrengst en of het proces al dan niet efficiënter verloopt. Vervolgens wordt onderzocht of de verschillende componenten van lignocellulose afzonderlijk en op een efficiënte manier gevaloriseerd kunnen worden door een tweestapsproces toe te passen. Hiervoor wordt lignocellulose voor de valorisatie van de lignine-componenten eerst

onderworpen aan een reductieve katalytische fractionatie waarna de suikerpulp verder omgezet wordt tot lichte nafta via het LPCtoN-proces.

In het tweede grote onderdeel (hoofdstuk 11 en 12) wordt onderzocht of groene koolstof op een eenvoudige manier geïmplementeerd kan worden als additief in industriële gangbare fossiele stromen (hierna fossiele stromen genoemd). De EU-richtlijn legt namelijk op dat in 2020 10% brandstof afkomstig moet zijn van hernieuwbare bronnen.¹²⁻¹⁵ Om dit te onderzoeken wordt de organische decaanfase in eerste instantie vervangen door verschillende alkanen om zodoende het effect van de ketenlengte na te gaan. Met het oog op het rechtstreeks aanrijken van fossiele stromen met groene koolstof worden vervolgens industrieel beschikbare fossiele solventstromen (petroleum ether en petrol) als organische fase aangewend. Voor de uiteindelijke implementatie van dit LPCtoN-proces (hoofdstuk 12) is het bovendien van cruciaal belang dat de waterfase met het homogene zuur, alsook de redoxkatalysator gerecupereerd kunnen worden. Hierbij worden twee mogelijke concepten, die verschillen op vlak van organisch solvent, voor de industriële implementatie van de geproduceerde groene stroom voorgesteld.

Naast substraat en solvent, vormen de katalysatoreigenschappen een derde belangrijk aspect voor eventuele industriële opschaling. Inzicht verwerven in de katalysatoreigenschappen en de relatie ervan met het reactiemechanisme is van fundamenteel belang (hoofdstuk 13). Hiertoe worden verschillende redoxkatalysatoren gesynthetiseerd, gekarakteriseerd via onder andere CO-chemisorptie en hydrogenatie-experimenten, alsook uitgetest in het HDO proces.

Deel 2: Materiaal en methode

6. Katalysatorsynthese

6.1 Modificatie van de commerciële katalysator

Voor de synthese van de zuur gemodificeerde Ru/C (htTSA(2)Ru/C) wordt 1 g commerciële 5 wt% Ru/C, 0,25 g *tungstosilicic acid* (TSA, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) en 40 mL gedestilleerd water toegevoegd aan een 100 mL staalvrije batch Parr-reactor (de opstelling van deze reactor wordt in 9.1 nader besproken). De reactor wordt dan vijfmaal gespoeld met stikstof om een volledig zuurstofvrije omgeving te creëren waarna de reactor op een H_2 -druk van 50 bar wordt gezet. Vervolgens wordt de reactorinhoud geroerd op 700 rpm en verwarmd tot 210 °C met een gemiddelde verwarmingssnelheid van 10°C/min. Na 1 h op 210 °C wordt de voorbehandeling stopgezet door de reactor te koelen tot kamertemperatuur en de druk af te laten. De gesynthetiseerde htTSA(2)Ru/C katalysator wordt vervolgens gefiltreerd, grondig gewassen met gedestilleerd water tot neutrale pH en tot slot 48 h gedroogd op kamertemperatuur tot constant gewicht. De synthese van htRu/C gebeurt op identieke manier met als enige verschil dat initieel geen TSA wordt toegevoegd. Voor het overzicht van de gebruikte chemicaliën wordt verwezen naar Bijlage A.

6.2 Synthese van de katalysator: verschillende Ru-beladingen

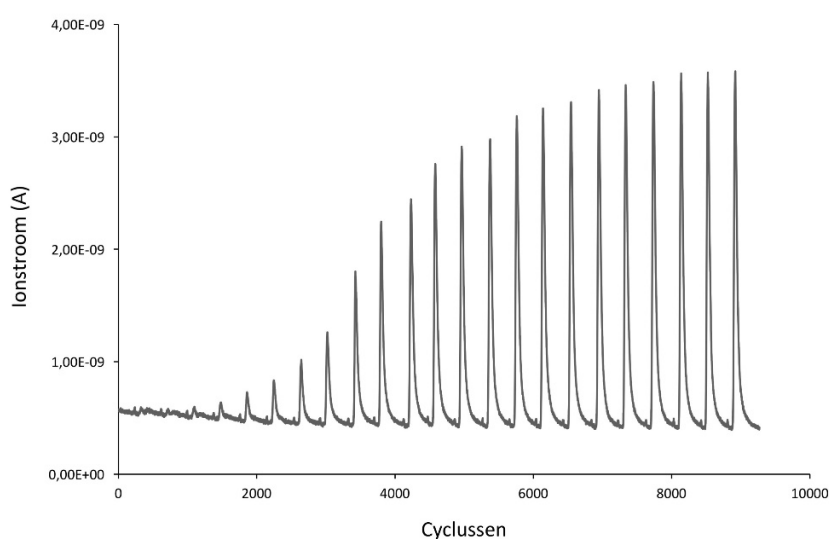
Op een koolstofdrager kunnen verschillende Ru-beladingen bekomen worden via een natte impregnatiemethode. Hierbij wordt x mg $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (gewicht afhankelijk van de gewenste belading Ru) opgelost in 5 mL ethanol, waarna het met parafilm wordt afgesloten en geroerd wordt op kamertemperatuur. Na 30 min wordt 1 g actieve kool (NORIT) toegevoegd en het mengsel, bedekt met parafilm, overnacht geroerd. Hierna wordt de parafilm verwijderd met verdamping van ethanol tot gevolg. Het verkregen poeder wordt tot slot gereduceerd in een verticale U-buisoven onder een H_2 -stroom (het poeder bevindt zich tussen twee stukken kwartswol in een kwartsbuis). Het poeder wordt opgewarmd aan een snelheid van 3 °C/min tot typisch 550 °C en wordt 3 h op deze temperatuur gehouden. Nadien wordt het gekoeld en terug aan de lucht blootgesteld.

7 Katalysator- en substraatkarakterisatie

7.1 Katalysatorkarakterisatie: CO-chemisorptie

Met behulp van CO-chemisorptie wordt de Ru-dispersie van verschillende katalysatoren opgemeten. Hiervoor wordt ± 30 mg katalysator in een tubulaire reactor geplaatst. Alvorens de titratie van de Ru-oppervlakte kan starten, dient eerst een voorbehandeling uitgevoerd te worden waarbij een H_2 -stroom van 10 mL/min op 150 °C (opwarmingsnelheid van 5°C/min) gedurende één uur alle aanwezige Ru^{4+} reduceert tot Ru^0 alsook het geadsorbeerde water verwijdt. Vervolgens wordt de reactor met He afgekoeld tot kamertemperatuur. De titratie van de Ru-oppervlakte verloopt als volgt: over de katalysator passeert een continue stroom van He (10 mL/min) samen met pulsen van 5 μ L 100% CO met telkens een intervaltijd van 2 min. De CO-concentratie in de afvoerstroom wordt vervolgens gemeten door een *Pfeiffer Omnistar quadrupole* massaspectrometer. Per puls kan vervolgens de procentuele CO-opname bepaald worden door de verhouding van de piekoppervlakte te nemen ten opzichte van de piekoppervlakte bij verzadiging (10) (CO wordt niet meer geadsorbeerd op de katalysator, zie afvlakking rechts in Figuur 7).

Uit het opgenomen volume CO kan vervolgens de totale hoeveelheid mol geadsorbeerde CO berekend worden (11). Hierbij komt, uitgaande van de ideale gaswet, 1 mol CO overeen met een



volume van 22,4 L. Uit de hoeveelheid mol geadsorbeerde CO en de hoeveelheid mol Ru kan vervolgens de Ru-dispersie (12) bepaald worden. Hierbij wordt aangenomen dat één CO-molecule adsorbeert per toegankelijk actieve Ru-atoom.

Figuur 7: Een typisch CO-chemisorptie profiel (hier: Ru/C met belading van 5 wt% Ru).

$$\text{Procentuele CO-opname} = 100 - \frac{\text{piekoppervlakte}}{\text{verzadigde piekoppervlakte}} \cdot 100 \quad (10)$$

$$\text{mol geadsorbeerde CO} = \frac{\text{som procentuele CO-opname}}{100} \cdot 5 \mu\text{L} \cdot \frac{1}{22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} \cdot 10^{-6} \quad (11)$$

$$\text{Ru dispersie (\%)} = \frac{\text{mol geadsorbeerde CO}}{\text{mol Ru}} \cdot 100 \text{ met mol Ru} = \frac{\text{wt\% Ru}}{100} \cdot m(\text{katalysator}) \cdot \frac{1}{MM_{\text{Ru}}} \quad (12)$$

7.2 Substraatkarakterisatie

7.2.1 Suikeranalyse van de verschillende houtsubstraten

De koolhydraatsamenstelling van de verschillende genetische gemodificeerde populieren worden volgens een standaardprocedure bepaald. Stalen van 10 mg worden gedurende 2 h gehydrolyseerd met 1 mL zwavelzuuroplossing (13 M) bij kamertemperatuur en daarna met 6,5 mL verdunde zwavelzuuroplossing bij 100 °C gedurende 2 h. De bekomen monosachariden worden vervolgens gereduceerd tot alditolen en geacetyleerd om een hogere vluchtigheid te bekomen zodat GC-analyse mogelijk is. Hiervoor wordt eerst een interne standaard (1 mL van een 1 mg/mL β -D-allose oplossing in 1/1 benzoëzuur/water) toegevoegd aan 3 mL van het gehydrolyseerde staal. Om overtollige gasproductie te vermijden wordt 1,5 mL NH_3 -oplossing (25 % in water) en enkele druppels 2-octanol, toegevoegd aan het mengsel. Vervolgens wordt de reductie gekatalyseerd door 0,2 mL NaBH_4 (200 mg NaBH_4 /mL 2 M NH_3 -oplossing) toe te voegen en het staal te verwarmen tot 40 °C gedurende 30 min. Hierna wordt de reactie stopgezet door 0,4 mL azijnzuur toe te voegen. Vervolgens wordt 0,5 mL 1-methylimidazol aan 0,5 mL van het gereduceerde staal toegevoegd. Dit katalyseert de omzetting naar alditolactetaten bij toevoeging van 5 mL azijnzuuranhydride. Na 10 min, wordt 1 mL ethanol toegevoegd en 5 min later wordt de reactie stopgezet door 10 mL water toe te voegen. De stalen worden vervolgens gekoeld in een ijsbad en 0,5 mL bromofenolblauw (0,4 g/L in wateroplossing) en 2 x 5 mL KOH (7,5 M) worden toegevoegd om de waterfase blauw te kleuren waardoor de gele ethylacetaatfase, welke de geacetyleerde monosachariden bevat, makkelijk te scheiden is met een Pasteurpipet. Vervolgens wordt deze ethylacetaatfase gedroogd met anhydrisch NaSO_4 waarna ze overgebracht wordt in een vial. De Gaschromatografie (GC)-analyse wordt uitgevoerd met een Supelco SP-2380 kolom met He als dragergas in een Agilent 6890 series gaschromatograaf die over een automatische staalname, een splitinjectie (1/20 splitratio) en een vlamionisatiedetector beschikt. Scheiding wordt uitgevoerd bij 225°C met injectie en detectie bij 270°C. Kalibratiestalen, met gekende hoeveelheid van de verwachte monosachariden worden aan dezelfde procedure onderworpen. Bij de berekening van de suikergehalte wordt een correctiefactor gebruikt welke compenseert voor de toevoeging van water tijdens hydrolyse. Elk substraat wordt driemaal geanalyseerd ter bepaling van een gemiddelde waarde.

Complementair aan de suikeranalyse worden de *Updegraf*-methode¹³⁶, de acetylbromide-methode¹³⁷, NMR en *thioacydolysis*¹⁰⁷ aangewend door het VIB ter chemische karakterisatie van respectievelijk de cellulosehoeveelheid, het ligninegehalte en de ligninecompositie van de populieren.

7.2.2 Rasterelektronenmicroscop of SEM

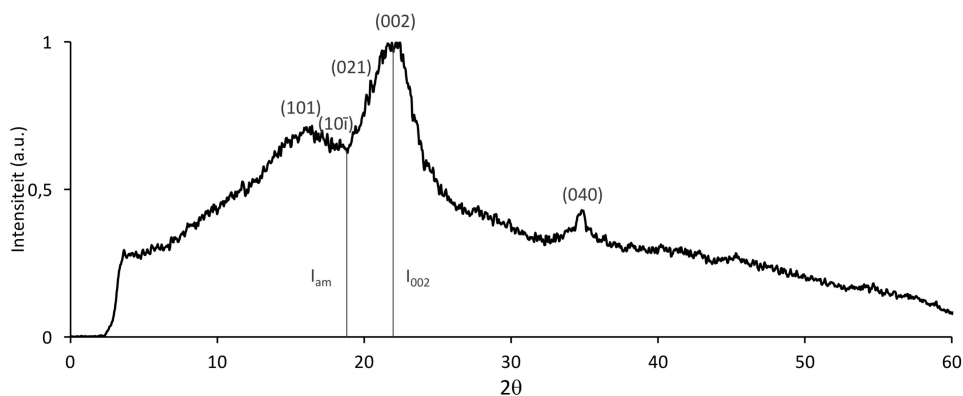
Rasterelektronenmicroscopie of *Scanning electron microscopy* (SEM) is een microscopische techniek ter visualisatie van het oppervlak. Bij SEM valt een geconcentreerde elektronenbundel in op het staaloppervlak, interactie van de elektronen met het staal produceren verschillende signalen die vervolgens het geheel in kaart brengen. Bij deze methode is het noodzakelijk om niet-geleidende substraten te beladen met een geleidend metaallaagje. Deze coating is noodzakelijk voor een efficiënte geleiding van elektronen waardoor de oplading van het staal verhinderd wordt. Bovendien reduceert het ook thermische schade en verbetert het de secundaire elektronsignalen welke vereist zijn om het topografische beeld te creëren. Hiervoor worden de substraten op een grafietlaagje aangebracht en beladen met een goudlaag via sputter coating. Een elektronenbundel van 5 kV wordt vervolgens ingestraald en detectie wordt uitgevoerd met een *Philips XL 30 FEG*-elektronenmicroscop.

7.2.3 X-stralen diffractie

Voor kristalliniteitsbepaling van de houtsubstraten wordt gebruikt gemaakt van een X-stralen diffractie of *X-ray diffraction* (XRD) op een STOE STADI P Combi diffractometer. Hierbij worden X-stralen afkomstig van een $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -bron, met golflengte van 0,154 nm, ingestuurd op het staal. De intensiteit van diffractielicht wordt vervolgens gemeten in het 2θ -bereik tussen 0 en $62,5^\circ$. De kristalliniteit in deze stalen is voornamelijk afkomstig van de aanwezige cellulose. Zoals weergegeven in Figuur 8 kunnen voor houtsubstraten vijf kristalvlakken onderscheiden worden: (101), (10 $\bar{1}$), (021), (002) en (040). De kristalliniteit wordt vervolgens bepaald met de kristalliniteitsindex van Segal *et al.*¹³⁸:

$$\text{CrI (\%)} = \frac{(I_{002} - I_{\text{am}})}{I_{002}} \cdot 100 \quad (13)$$

In vergelijking (13), waarbij CrI de relatieve graad van kristalliniteit weergeeft, is I_{002} de maximale intensiteit van het (002) diffractierooster en I_{am} de minimale intensiteit tussen de (10 $\bar{1}$) en de (021) reflectie (Figuur 8).

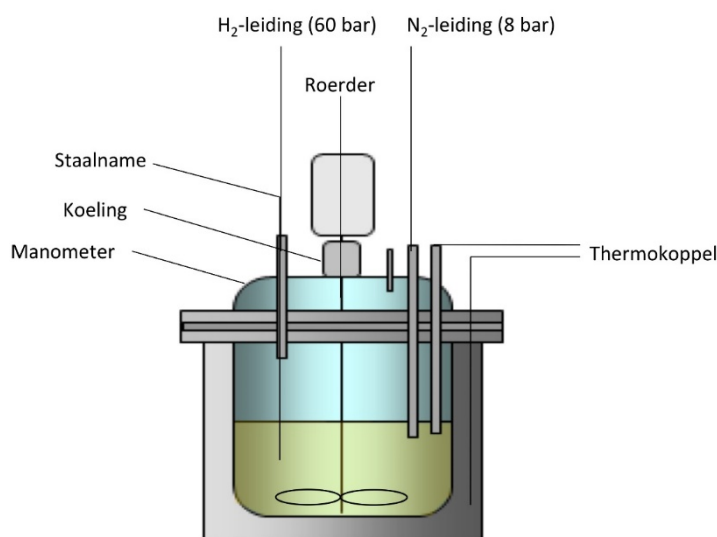


Figuur 8: Een diffractogram van een houtsubstraat (populier) waarbij de kristalvlakken en de intensiteitspieken voor de opmeting van de kristalliniteitsgraad aangeduid zijn.

8 Uitvoering van de reacties

8.1 Batch reactoropstelling

De katalytische reacties en de modificaties van de commerciële katalysator (6.1) worden in een 100 mL batch Parr-reactor uitgevoerd, zoals schematisch weergegeven wordt in Figuur 9. Deze reactor bestaat uit twee grote onderdelen, een reactorkop en –vat. Door middel van veiligheidsringen en teflondichting kan de reactor gasdicht worden afgesloten. De reactorkop is voorzien van een roerder ter homogenisatie van het reactiemengsel, een in- en uitlaat en een breekplaatje voor de veiligheid. Dit plaatje breekt bij een overdruk van ± 125 bar waarna het gasmengsel volledig geëvacueerd wordt naar een veiligheidsvat. Zowel de roersnelheid, temperatuur als druk worden via



een centrale sturingseenheid (Parr 4842 Reactor controller) bestuurd en opgevolgd. De verwarming van de reactor verloopt elektrisch met behulp van een verwarmingsmantel en de temperatuur wordt zowel in de mantel als in het reactiemengsel opgevolgd via twee thermokoppels. De druk wordt opgevolgd door middel van een manometer. Zowel de manometer als de reactorkop worden met een koelingssysteem beschermt tegen oververhitting.

Figuur 9: Eenvoudige weergave van de 100 mL Parr-reactor.

8.2 Katalytische hydrodeoxygenatiereacties

In het LPCtoN-proces wordt typisch 2 g cellulose; 0,25 g htTSA(2)Ru/C katalysator; 4,8 g TSA; 30 mL gedestilleerd water en 10 mL organisch solvent (zoals *n*-decaan) samengevoegd in het reactorvat. Alvorens de reactor op een waterstofdruk van 50 bar te brengen, wordt het eerst vijfmaal gespoeld met N₂. Vervolgens wordt de reactorinhoud geroerd op 700 rpm en verwarmd tot 150 °C met een gemiddelde snelheid van 10 °C/min. Vanaf 150 °C start de reactie en wordt het mengsel verder verwarmd tot 220 °C met een opwarmsnelheid van 0,5 °C/min. Na 5 h, wordt de reactor gekoeld in een ijsbad tot onder 10 °C waarna de druk wordt afgelaten en de reactor wordt geopend voor staalname. Eventuele variaties op de standaardcondities zullen expliciet vermeld worden in het resultatenhoofdstuk.

8.3 Hydrogenatiereacties

Om de H-factor, hetgeen bepaald wordt via formule (14), van de verschillende katalysatoren te kunnen bepalen, moeten hydrogenatiereacties van zowel HMF als glucose uitgevoerd worden.

$$\text{H-factor} = \frac{\text{snelheid HMF conversie (mmol/h)}}{\text{snelheid glucose conversie (mmol/h)}} \quad (14)$$

Bij de hydrogenatie van glucose worden 1 g glucose, 50 mL gedestilleerd water en 0,25 g katalysator samengevoegd in een 100 mL Parr-reactor. Na vijfmaal *flushen* met N₂, wordt het mengsel opgewarmd tot 100 °C en geroerd op 700 rpm. Op 100 °C wordt de reactor onder een H₂-druk van 50 bar gebracht en start de reactie. Om de evolutie van de hydrogenatie op te volgen gebeurt staalname na 10, 20, 30, 40, 50 en 60 min.

De HMF-hydrogenatie verloopt analoog als de hydrogenatie van glucose maar met het verschil dat gestart wordt met 0,7 g HMF in plaats van 1 g glucose, de reactor slechts tot 60 °C opgewarmd wordt en dat staalnames gebeuren na 5, 10, 15, 20, 30 en 40 min. De reactie start wanneer de reactor bij 60 °C onder een H₂-druk van 50 bar is gebracht.

8.4 Katalysatorregeneratie

In de katalysatorregeneratie-experimenten worden na de hydrodeoxygenatiereactie stalen van zowel de waterfase als organische fase genomen. De katalysator wordt gefiltreerd en grondig gewassen waarna hij overnacht in een oven van 80 °C geplaatst wordt. De gedroogde katalysator wordt vervolgens in een nieuwe hydrodeoxygenatiereactie hergebruikt.

8.5 Regeneratie van de waterfase met het homogene zuur

Voor de regeneratie van de waterfase wordt de reactorinhoud na de hydrodeoxygenatiereactie in een scheitrechter overgebracht met een Pasteurpipet. Hieruit worden vervolgens stalen van zowel de water als de organische fase genomen. Vervolgens wordt het reactorvat een aantal keer gewassen met het organische solvent, dit mengsel wordt ook aan de scheitrechter toegevoegd. De waterfase wordt zorgvuldig gescheiden waarna de massa afgewogen wordt. Zonder verlies van de waterfase, waarin het homogene zuur zich bevindt, wordt een gewicht van 34,8 g bekomen (30 g H₂O + 4,8 g TSA). In de volgende hydrodeoxygenatiereactie wordt vervolgens rekening gehouden met het gewichtsverlies van de waterfase door het gewicht van cellulose, katalysator en organische fase te vermenigvuldigen met de verhouding van het bekomen gewicht ten opzichte van startgewicht.

9 Analyse van de reactieproducten

9.1 Gaschromatografie (GC)

9.1.1 Chromatografische scheiding

De analyse van de componenten in de apolaire fase wordt uitgevoerd met een *Hewlett Packard 5890* gaschromatograaf, uitgerust met een HP 7673 autosampler, een 100 % dimethylpolysiloxaan HP-1 kolom (lengte: 60 m; diameter: 0,0320 mm; filmdikte: 1 µm) en een *flame ionization detector* (FID). De HP-1 kolom bevat een apolaire stationaire fase waarbij de scheiding voornamelijk gebeurt op basis van het verschil in kookpunt. De parameters van de gebruikte GC-analysemethode worden weergegeven in Tabel 2.

Tabel 2: De verschillende parameters van de gebruikte GC-analysemethode op een HP-1 kolom.

Parameter	Waarde	Parameter	Waarde
Injectievolume	1 µL	Starttemperatuur kolom	100 °C
Injectietemperatuur	280 °C	Eindtemperatuur 1	140 °C
Dragergas	N ₂	Opwarmsnelheid 1	25 °C/min
Temperatuur FID	300 °C	Eindtemperatuur 2	290 °C
		Opwarmsnelheid 2	25 °C

9.1.2 Analyse van het chromatogram

Via de analyse van het chromatogram kunnen de verschillende individuele componenten in het reactiemengsel geïdentificeerd en gekwantificeerd worden. De identificatie gebeurt op basis van de experimenteel bepaalde retentietijden en de kwantificatie aan de hand van de oppervlakte van de productpiek, welke evenredig is met de concentratie. Om de concentratie van de componenten vervolgens te bepalen moet de sensitiviteitsfactor (SF) van de component in rekening gebracht worden. De SF van de component wordt via een ijklijn aan de hand van een verdunningsreeks en met behulp van externe standaard octaan bepaald (15). Hieruit kan vervolgens de onbekende massa van de component bepaald worden.

$$SF_x = \frac{\frac{A_{ES}}{m_{ES}}}{\frac{A_x}{m_x}} \rightarrow m_x = SF_x \frac{A_x}{A_{ES}} m_{ES} \quad (15)$$

Bij de LPCtoN-processen met solventen zoals hexaan, petrol en petroleum ether wordt de reactie uitgevoerd met een interne standaard (IS) in plaats van een externe standaard aangezien de gevormde producten tijdens de reactie reeds in het solvent aanwezig zijn. De IS wordt dan mee aan de reactie toegevoegd waarbij de verhouding component/IS voor en na de reactie bepaald wordt. De uiteindelijke productopbrengst wordt uitgedrukt in mol% C en wordt als volgt bepaald:

$$\text{opbrengst (\%)} = \frac{\text{mol C in product}}{\text{mol C in feedstock}} \cdot 100 \quad (16)$$

Hierbij wordt het aantal mol C in *feedstock* berekend door het watergehalte van het substraat te bepalen en dit van de toegevoegde hoeveelheid substraat af te trekken. De werkelijke massa kan vervolgens omgezet worden tot het aantal mol koolstof in de reactor door gebruik te maken van de molaire massa van het substraat en het aantal koolstofatomen per molecule.

9.2 Gaschromatografie en massaspectroscopie (GC/MS)

Voor de identificatie van de onbekende componenten in de fossiele stromen wordt gebruik gemaakt van een gaschromatografie met massaspectrometrische detectie. GC/MS wordt uitsluitend gebruikt voor identificatie van onbekende pieken en niet voor kwantificatie. De analyse wordt uitgevoerd op een Agilent 6890 serie GC-toestel, welke uitgerust is met een HP1-MS capillaire kolom (lengte: 30 m; diameter: 0,25 mm) en een Agilent 5973 serie massaspectroscopie detector. De gebruikte werkingscondities worden in Tabel 4 weergegeven.

Tabel 3: De verschillende parameters van de gebruikte analysemethode op de HP1-MS capillaire kolom.

Parameter	Waarde	Parameter	Waarde
Injectievolume	1 µL	Tijd op starttemperatuur	2 min
Injectietemperatuur	250 °C	Eindtemperatuur	280 °C
Detectietemperatuur	290 °C	Opwarm snelheid	10 °C/min
Starttemperatuur kolom	60 °C	Tijd op eindtemperatuur	13 min

9.3 Vloeistofchromatografie (HPLC)

De productsamenstelling bekomen in de hydrogenatiereacties en in de polaire fase van de hydrodeoxygenatiereacties wordt bepaald via vloeistofchromatografie of *high-performance liquid chromatography* (HPLC). De analyse wordt uitgevoerd op een *Agilent 1200 series Liquid Chromatograph*, uitgerust met een brekingsindexdetector en een *Metacarbo67 C*-kolom (lengte: 30 cm; diameter: 6,5 mm; kolomtemperatuur: 85 °C). Van het staal wordt vervolgens 5 µL geïnjecteerd wat samen met MilliQ water met een snelheid van 0,5 mL/min over de kolom passeert. Voor de stalen van de hydrodeoxygenatiereactie wordt telkens 1 mL Cs₂CO₃-oplossing (0,18 M) toegevoegd aan 1 mL van de polaire fase ter neutralisatie van het homogene zuur TSA.

9.4 Gasfase-analyse

Voor de gasanalyse wordt de druk van de reactor afgelaten in een gascilinder waarvan de inhoud vervolgens geanalyseerd wordt met behulp van een *Interscience Trace GC* uitgerust met Hayesep Q en RTX-1 kolom met TCD detector.

Deel 3: Resultaten en Discussie

10 Invloed substraat: hout als bron voor het LPCtoN-proces

In dit hoofdstuk wordt de invloed van het substraat op LPCtoN-proces nagegaan. Sels *et al.* zochten reeds naar het meest geschikte cellulosesubstraat voor dit proces en rapporteerden dat de alkaanopbrengst enerzijds positief gecorreleerd is met de partikelgrootte en anderzijds niet beïnvloed wordt door de kristalliniteit van de cellulose. Het gebruik van grote, kristallijne cellulosepartikels heeft het voordeel dat geen mechanische of andere additionele voorbehandelingen noodzakelijk zijn om de kristalliniteit van cellulose te verlagen.³⁹

Cellulose, het startsubstraat van LPCtoN-proces, is afkomstig van lignocellulose waardoor eerst een soort van cellulose-opzuivering noodzakelijk is. Deze opzuivering of fractionatie (zie literatuurstudie 4.2) brengt echter een hoog prijskaartje met zich mee. Preliminaire experimenten toonden aan dat de efficiëntie van cellulose hydrodeoxygenatie niet beïnvloed wordt door de aanwezigheid van lichte onzuiverheden aan hemicellulose en lignine.³⁹ In het verlengde van deze resultaten wordt daarom in dit hoofdstuk onderzocht of het technologisch mogelijk is rechtstreeks te starten met hout als substraat en zodoende de voorbehandelingskosten nog verder te reduceren.

Zo wordt nagegaan wat het effect is van een verlaging in ligninegehalte op de alkaanopbrengst (zie 10.1). Hierbij wordt hout van genetische gemodificeerde populieren, welke een lager ligninegehalte bezitten, in één enkele stap omgezet tot lichte nafta door het in zijn geheel te onderwerpen aan het HDO proces. Daarnaast wordt onderzocht of het niet beter is om gebruik te maken van een tweestapsproces waarbij de verschillende componenten van lignocellulose maximaal gevaloriseerd kunnen worden (zie 10.2). Hierbij wordt berkenhout eerst onderworpen aan een reductieve katalytische fractionatie waarna de suikerpulp verder omgezet wordt tot lichte nafta via het HDO proces.

10.1 Populiermodificatie: Invloed van het ligninegehalte op het LPCtoN-proces

In dit onderdeel wordt de invloed van het ligninegehalte en de verandering van de ligninecompositie op de alkaanopbrengsten bestudeerd. Dit gebeurt in samenwerking met het Vlaamse Instituut voor Biotechnologie (VIB), onder leiding van Prof. W. Boerjan. Om de lignine-invloed te onderzoeken wordt gebruik gemaakt van genetisch gemodificeerde (GG) populieren met een downregulatie in het Caffeoyl Shikimate Esterase (CSE) gen, hetgeen betrokken is in de ligninebiosynthese. Wanneer het CSE gen uitgeschakeld wordt, bekomen Boerjan *et al.* planten die tot

36% minder lignine per gram stengelweefsel bevatten.¹³⁹ Zoals eerder vermeld fungeert lignine als een soort lijm wat de verwerking van biomassa sterk bemoeilijkt. Lignine moet namelijk eerst verwijderd worden alvorens de suikerfractie van de biomassa verder omgezet kan worden. Hierdoor kunnen planten met een lagere hoeveelheid lignine een meerwaarde bieden voor onder andere biobrandstofproductie. Bovendien zijn populieren snelgroeïende energiegewassen die op nutriëntarme gronden geteeld kunnen worden.

In dit hoofdstuk worden drie verschillende populieren getest: een niet gemodificeerde of *wild type* (WT) populier en twee GG populiersoorten namelijk *Line 1* en *Line 2* met beide een downregulatie in het CSE gen. Van elke soort worden telkens drie populierstalen onderzocht die gedroogd en gegrind zijn. Eerst worden de verschillende soorten gekarakteriseerd, waarbij zowel de chemische samenstelling als fysische eigenschappen bepaald worden. Vervolgens wordt het lignocellulosesubstraat in zijn geheel onderworpen aan het HDO proces en wordt nagegaan of de genetische modificatie een positief effect heeft op de alkaanopbrengst.

10.1.1 Chemische compositie van de populieren

De chemische samenstelling van de populieren wordt in Tabel 5 weergegeven. Zo bevatten GG populieren 16% minder lignine ten opzichte van de WT populier waarbij de daling voor beide typen statistisch significant is (met p-waarden $\leq 0,001$).

Voor de ligninesamenstelling is een significante daling waar te nemen voor de syringyl (S)-eenheden waarbij *Line 1* een afname van 4% en *Line 2* een afname van 3% vertoont ten opzichte van de WT populier (p-waarden $\leq 0,001$). Voorts bezitten de GG populieren meer guaiacyl-(G) en hydroxyfenyl- (H)eenheden. Zo stijgen de G-eenheden voor *Line 1* en *Line 2* met respectievelijk 7% en 5% ten opzichte van de WT (p-waarden $< 0,05$) en vertonen H-eenheden de grootste stijging met een 33% toename voor *Line 1* en zelfs een verdubbeling voor *Line 2* (p-waarden $\leq 0,01$).

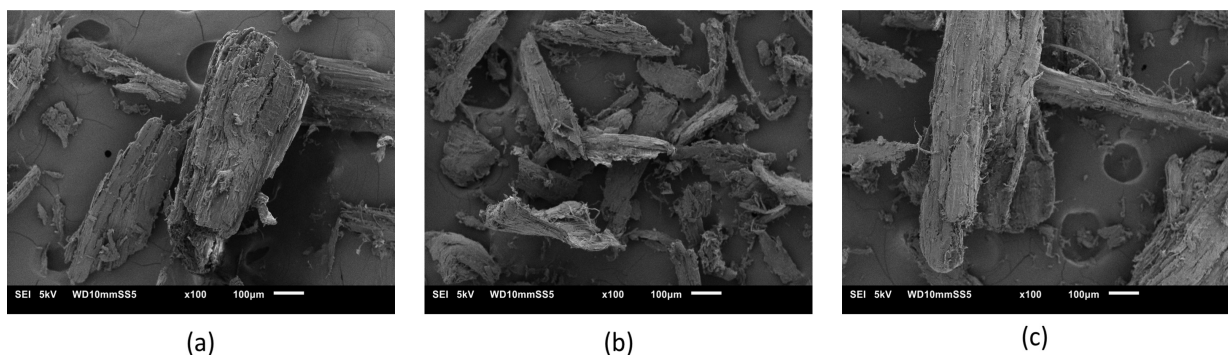
De GG populieren vertonen een hogere cellulose-inhoud met een stijging van 21% voor *Line 2* ten opzichte van de WT populier. Ook de suikerinhoud toont aan dat de daling in ligninegehalte onder andere gecompenseerd wordt door een stijging in zowel C₅ als C₆ suikers. Zowel de toename in suikers als afname in lignine en compositiewijziging van lignine kunnen een effect hebben op het HDO proces. Dit komt verder aan bod in 10.1.3.

10.1.2 Fysische compositie van de populieren

SEM-beelden, zoals weergegeven in Figuur 10, zorgen voor het visueel in kaart brengen van de drie populiertypes. Twee belangrijke waarnemingen op basis van deze visualisaties zijn: (i) de typische vezelachtige structuur van lignocellulosesubstraten en (ii) een gelijkaardige partikelgroottedistributie

doorheen alle stalen. Kleine variaties in partikelgroottedistributie, zijnde iets kleinere partikels van *line 1* ten opzichte van de andere twee types, worden toegeschreven aan het in beeld brengen van slechts een kleine fractie van het staal, wat dus een momentopname is. Bovendien wordt verondersteld dat de verschillende houtstalen telkens op identieke manier worden vernalen. Gelet op belang van de onder meer de partikelgrootte tijdens voorgaand onderzoek³⁹, zullen veranderingen in opbrengsten na hydrodeoxygenatie op basis van deze beelden niet kunnen toegeschreven worden aan veranderingen in fysische eigenschappen.

Naast visualisatie met SEM, wordt de kristalliniteit van de houtsubstraten bepaald via XRD. De diffractogrammen van de drie populiertypes worden weergegeven in Figuur 11. De kristalliniteit is afkomstig van de cellulosefractie en wordt bepaald met de kristalliniteitsindex van Segal *et al.* (7.2.3). Voor elk staal wordt de kristalliniteitsgraad CrI (%) bepaald waarbij per type het gemiddelde en de standaardvariatie berekend wordt. De relatieve toename in kristalliniteit van de GG populieren ten opzichte van de WT populier (2,6% voor *Line 1* en 12,1% voor *Line 2*) is in overeenstemming met het hoger cellulosegehalte van deze twee types (Tabel 5). Deze stijging in kristalliniteit is echter niet significant. Ook zorgt de aanwezigheid van (amorse) hemicellulose en ligninefracties voor een onderschatting van de kristalliniteit. In de literatuur wordt aangegeven dat meeste cellulosepoeders een kristalliniteit vertonen tussen de 50 en 80%, wat deze onderschatting bevestigt.^{39,140} Uit de SEM-beelden en XRD-metingen kan afgeleid worden dat zowel de kristalliniteitsgraad als de partikelgrootte en de vezelachtige structuur gelijkaardig zijn voor de verschillende types.

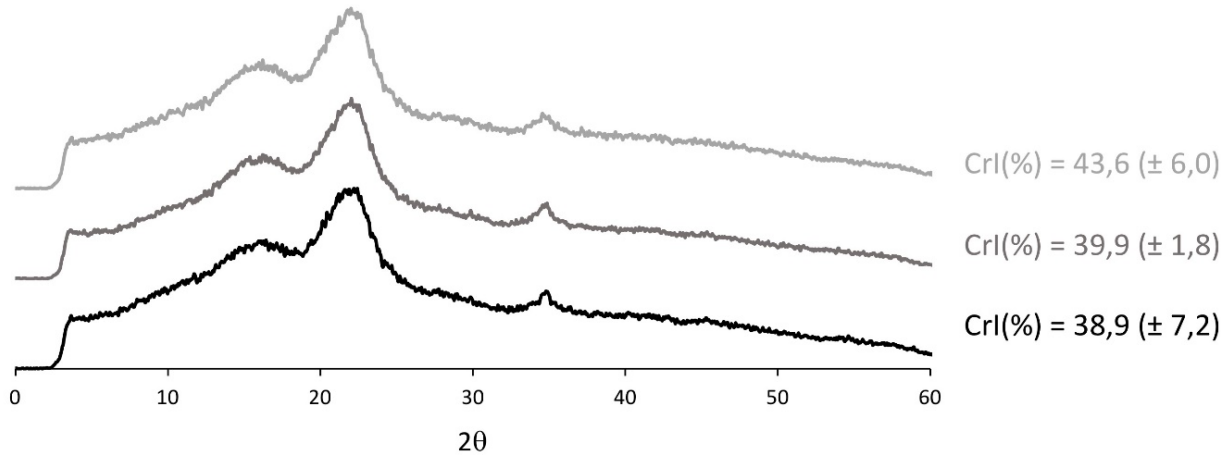


Figuur 10: SEM-afbeeldingen van (a) de WT populier en de 2 genetisch gemodificeerde populieren, (b) *Line 1* en (c) *Line 2*. Vergroting: 100x.

Tabel 5: De chemische compositie en de alkaan- en lichte nafta-opbrengsten verkregen met de hydrodeoxygenatie van de genetisch gemodificeerde populieren. Voor de chemische compositie vertonen alle waarden van zowel *Line 1* als *Line 2* steeds een statistisch significant verschil (p-waarde < 0,05) met de WT populier. De opbrengsten van het HDO proces worden uitgedrukt in totale lichte naftamassa, alkaanopbrengst (in mol% C) afkomstig van de bruikbare suikers (C₅ en C₆ suikers) en C₆ alkaanopbrengst (in mol% C) afkomstig van C₆ suikers.

	Chemische compositie							LPctoN-proces		
	VIB					COK				
Type populier	Cellulose	Ligninegehalte	Ligninecompositie (%)			Suikerinhoud (%)		Massa lichte nafta ^(b) (g)	Opbrengst (mol% C)	
	(% per DW)	(% per DW)	S	G	H	C ₆ suikers	C ₅ suikers		Alkanen ^(a) afkomstig van C ₅ en C ₆ suikers	C ₆ alkanen ^(c) afkomstig van C ₆ suikers
WT	24,9	13,4	66,9	32,6	0,6	39,7	14,8	0,41 ± 0,01	69 ± 2	59 ± 2
Line 1	26,2	11,3	64,3	34,9	0,8	45,8	17,5	0,43 ± 0,01	63 ± 2	57 ± 1
Line 2	30,2	11,3	64,7	34,1	1,2	44,0	17	0,43 ± 0,01	63 ± 2	56 ± 2

^(a) Alkanen: hexaan, methylcyclopentaaan (MCP) en pentaan als hoofdcomponenten en andere alkanen (cyclohexaan, n-butaan, 2-methylpentaan, 3-methylpentaan). ^(b) Lichte nafta bestaande uit alkanen vermeld in (a) en zuurstofhoudende moleculen. ^(c) C₆ alkanen: hexaan, methylcyclopentaaan, cyclohexaan,2-methylpentaan en 3-methylpentaanAfkortingen: DW, Drooggewicht (Dry Weight); WT, Wild Type; G- S- H-, Guaiacyl- Syringyl- en Hydroxyfenyleenheden; VIB, Vlaamse instituut voor Biotechnologie; COK, Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse.



Figuur 11: De diffractogrammen van de WT populier (onder) en de *Line 1* (midden), *Line 2* (boven) genetisch gemodificeerde populieren met de bijhorende kristalliniteitsgraad.

10.1.3 Rechtstreekse hydrodeoxygenatie van populierenhout tot lichte nafta

De hydrodeoxygenatie van de verschillende houtsubstraten (WT, *Line 1* en *Line 2*) wordt telkens uitgevoerd volgens de methode vermeld in 8.2. De opbrengsten worden in Tabel 5 weergegeven en hierbij valt op dat lichte naftamassa toeneemt voor de GG populieren. Lichte nafta is de som van de alkanen (met hexaan als hoofdcomponent) en zuurstofhoudende moleculen aanwezig in de organische fase van het LPCtoN systeem. Drie mogelijke redenen kunnen aan de basis liggen van deze stijging in lichte naftamassa. Ten eerste hebben de houtsubstraten van de GG populieren een hoger cellulosegehalte. Doordat telkens 2 g van het houtsubstraat aan de reactie wordt toegevoegd, is dus meer bruikbare massa voorhanden bij de GG populieren. Zo bevat het WT staal slechts 0,748 g cellulose (37,5% van 2 g), *Line 1* 0,852 g cellulose en *Line 2* 0,872 g cellulose. Daarmee samenhangend bevatten de GG populieren ook een hogere totale hoeveelheid bruikbare suikers (C_5 en C_6 suikers). Ten tweede bevatten de GG populieren een lager ligninegehalte waardoor de hydrolyse van de (hemi)cellulose minder structureel gehinderd wordt. Ten derde kan de licht gewijzigde ligninecompositie ten opzichte van het WT type (een beperkte maar statistisch significante verlaging in S-eenheden gepaard gaande met een statistisch significante stijging in zowel G- als H-eenheden; Tabel 5), een effect hebben op de alkaanopbrengst.

Boerjan *et al.* ondervonden dat een verrijking in *p*-coumarylalcoholen die aanleiding geven tot H-eenheden bij incorporatie in lignine, resulteerde in kortere ligninepolymeren. Deze kortere lignineketens ontstaan doordat de H-eenheden het polymerisatieproces vroegtijdig stoppen. Deze verhoging in H-eenheden is voornamelijk belangrijk wanneer de houtsubstraten eerst een voorbehandeling ondergaan. Zo kunnen deze kortere lignineketens makkelijker geëxtraheerd worden tijdens een basische voorbehandeling, waardoor het hydrolyseproces vervolgens efficiënter verloopt.¹⁴¹ Zowel Mansfield als Boerjan rapporteerden evenwel dat de chemische compositie van lignine zonder voorbehandeling geen effect heeft op de hydrolyse-efficiëntie.^{141,105} Aangezien de houtsubstraten zonder voorbehandeling gebruikt worden in dit HDO proces en het verschil in de ligninecompositie eerder beperkt is, zal de ligninecompositie waarschijnlijk weinig effect hebben op de opbrengst. Hoewel beide GG populieren een stijging in lichte naftamassa vertonen, toont de one-way ANOVA-test aan dat de toename niet statistisch significant is (p -waarde > 0,05; Bijlage B) de paarsgewijze vergelijking van de verschillende populiertypes met TukeyHSD test beaamt dit resultaat (Bijlage B).

Naast de lichte naftamassa, geeft ook de efficiëntie van de suikerconversie belangrijke inzichten omtrent de inzetbaarheid van GG populieren in het hier bestudeerde HDO proces. Uit Tabel 5 blijkt dat de alkaanopbrengst voor beide GG populieren daalt met een absolute waarde van 6 mol% C ten opzichte van het WT staal (van 69 naar 63 mol% C) wat aangeeft dat de omzetting van C_5 en C_6

suikers bij de GG populieren minder efficiënt verloopt. Deze daling is voor beide GG populieren statistisch significant ($p < 0,05$) ten opzichte van de WT populier (Bijlage B). Twee mogelijke verklaringen voor deze lagere efficiëntie van suikerconversie zijn de aanwezigheid van (i) een hogere suikerbelading en/of (ii) een hoger gehalte aan hemicellulose. Zo toonden Sels *et al.* aan dat een hogere suikerbelading resulteert in een lagere HDO efficiëntie.³⁹ Dit efficiëntieverlies wordt toegeschreven aan de vorming van meer nevenproducten zoals humines bij een hogere concentratie aan reactieve intermediären zoals HMF.^{142,143} Daarnaast wordt ook gerapporteerd dat hemicellulose onder deze strenge reactiecondities (zure omgeving, hoge temperatuur en druk) veel minder efficiënt omzet, waardoor een groot deel van de suikerstroom niet optimaal benut wordt.³⁹

Tot slot wordt de conversie-efficiëntie van C₆ suikers tot C₆ alkanen onderzocht. Deze C₆ suikers zijn niet alleen afkomstig van cellulose, ook de C₆ fractie van hemicellulose wordt hierbij in rekening gebracht. De absolute daling van 2 à 3% van de GG populieren ten opzichte van WT populier duidt ook weer op hun verlaagde conversie-efficiëntie (Tabel 5). Een mogelijke verklaring voor deze daling is eveneens de hogere suikerlading en het hoger gehalte aan hemicellulose. Deze daling is echter niet statistisch significant (Bijlage B).

10.1.4 Besluit

De WT en beide GG populieren vertonen gelijke fysische structuren. De drie soorten bevatten allen een overeenkomstige vezelachtige structuur en hoewel de kristalliniteitsgraad lichtjes toeneemt voor de GG populieren, is deze toename niet significant. De chemische compositie verschilt echter wel tussen de populieren. Zo vertonen de GG populieren een daling in lignine, een lichte wijziging in de ligninesamenstelling en een stijging in cellulose en C₅, C₆ suikers. Deze wijziging van de chemisch compositie resulteert in een toenemende lichte naftamassa bij het HDO proces. Hoewel deze toename niet significant is, zijn mogelijke verklaringen voor deze lichte stijging (i) het hoger gehalte C₅ en C₆ suikers en (ii) de lagere hoeveelheid lignine.

Ondanks de lichte stijging in massa, verloopt de suikerconversie voor de GG populieren significant minder efficiënt. Mogelijke verklaringen hiervoor zijn de hogere suikerbelading met meer nevenreacties tot gevolg en een hoger gehalte aan het onstabielere hemicellulose.

Hieruit kunnen we besluiten dat de GG populieren voor dit LPCToN-proces geen significante meerwaarde bieden. Dit belet echter niet dat de GG populieren wel ingezet kunnen worden voor andere toepassingen. Zo heeft de onderzoeksgroep van Boerjan reeds aangetoond dat GG populieren met een verlaagd ligninegehalte in ideale omstandigheden tot zelfs 160% meer bio-ethanol kunnen produceren.¹⁰⁸

10.2 Tweestapsreactie: omzetting van berkenhout tot lichte nafta via reductieve fractionatie (RF)

De rechtstreekse conversie van een houtsubstraat tot lichte nafta wordt bemoeilijkt door de recalcitrante structuur van lignocellulose. Zoals reeds vermeld in 10.1 moet de ligninematrix, die de (hemi)cellulose afschermt, eerst verwijderd worden alvorens cellulose verder gehydrolyseerd kan worden. Bovendien gebeurt omzetting van de aanwezige hemicellulose veel minder efficiënt onder de strenge reactiecondities van het HDO proces.

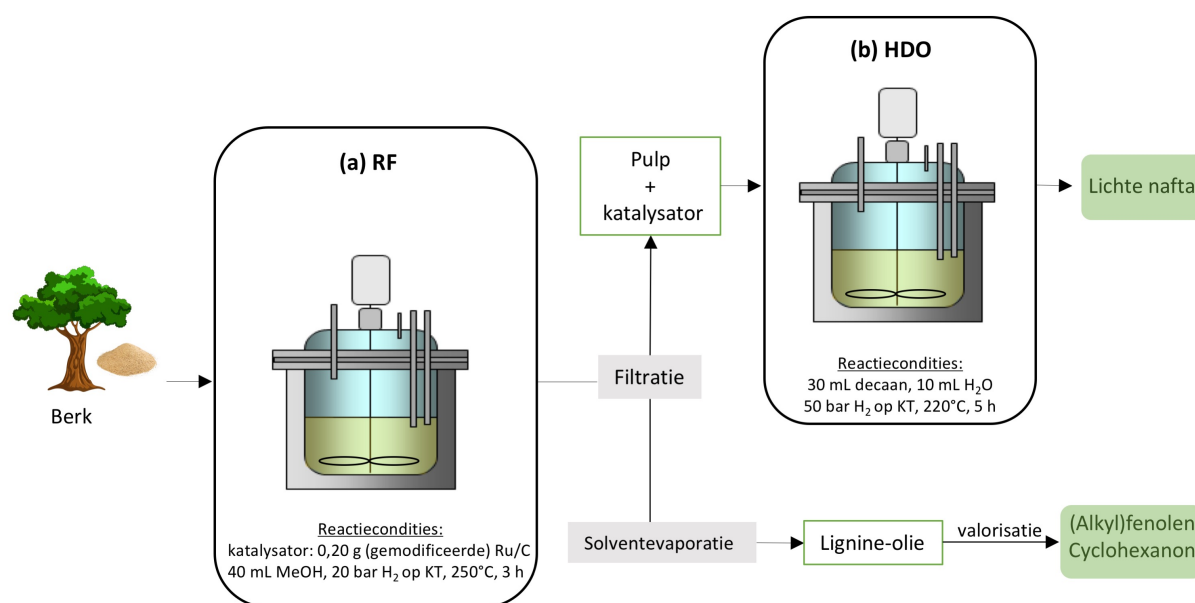
Een veelbelovende technologie die de valorisatie van zowel de suikerfractie als de ligninefractie mogelijk maakt is de reductieve katalytische fractionatie (RF), ontwikkeld door de onderzoeksgroep van Prof. B. Sels (zie 4.2.4). In dit proces wordt lignocellulose gefractioneerd in een vaste suikerpulp die zowel cellulose, hemicellulose als de vaste katalysator bevat en een lignine-olie bestaande uit fenolische monomeren en korte oligomeren.¹⁰² De lignine-olie kan vervolgens verder opgewaardeerd worden tot een waaier aan hoogwaardige producten waaronder cyclohexanon en alkylfenolen. De suikerpulp kan op zijn beurt gebruikt worden in de papierindustrie of verder gevaloriseerd worden tot biobrandstof en andere biogebaseerde chemicaliën zoals sorbitol en xylitol.¹⁰²

In dit onderdeel wordt de valorisatie van de verkregen suikerpulp na RF tot lichte nafta-alkanen via het HDO proces verder onderzocht. De combinatie van deze processen wordt echter bemoeilijkt doordat de katalysator na RF achterblijft op de suikerpulp en het HDO proces beter verricht wordt met een andere katalysator. Zo wordt de reductieve fractionatie uitgevoerd met Ru/C (of andere metalen zoals Pd/C) en de HDO met htTSA(2)Ru/C. Twee mogelijkheden om dit probleem op te lossen zijn: (i) de katalysator na RF recycleren waarna htTSA(2)Ru/C toegevoegd wordt aan de gezuiverde suikerpulp of (ii) een katalysator selecteren die in beide processen (RF en LPCtoN) kan gebruikt worden.

In deze thesis wordt de tweede mogelijkheid verder onderzocht waarbij zowel Ru/C als een zuurgemodificeerde katalysator (htTSA(2)Ru/C) getest worden. Het RF proces wordt telkens uitgevoerd met 2 g berk houtzaagsel waaraan 0,20 g van de katalysator wordt toegevoegd. De bekomen suikerpulp wordt vervolgens verder omgezet tot lichte nafta via het HDO proces. In Figuur 12 wordt schematisch het RF-proces met het daaropvolgende HDO proces weergegeven met vermelding van de bijhorende reactiecondities. Als houtsubstraat wordt berk gebruikt omdat berkenlignine rijk is aan S-eenheden. Dit lignine vertoont de hoogste delignificatiegraad en de hoogste monomeeropbrengst in het reductieve fractionatieproces.¹⁰²

10.2.1 Invloed van de katalysatorkeuze op RF en HDO

In Tabel 6 staan de delignificatiegraad en de suikerretentie voor de RF processen met Ru/C en htTSA(2)Ru/C weergegeven. De delignificatiegraad wordt bepaald door de verhouding van de massa lignine-olie (na evaporatie van het solvent) ten opzichte van massa Klason lignine. De bepaling van de Klason lignine-inhoud is gebaseerd op de procedure van Lin & Dence en wordt in Bijlage C uitgelegd.^{122,144} De suikerretentie is gebaseerd op de hoeveelheid suikers aanwezig in het lignocellulosesubstraat en in de suikerpulp na RF. Dit wordt bepaald via de suikeranalysemethode (7.2.1).



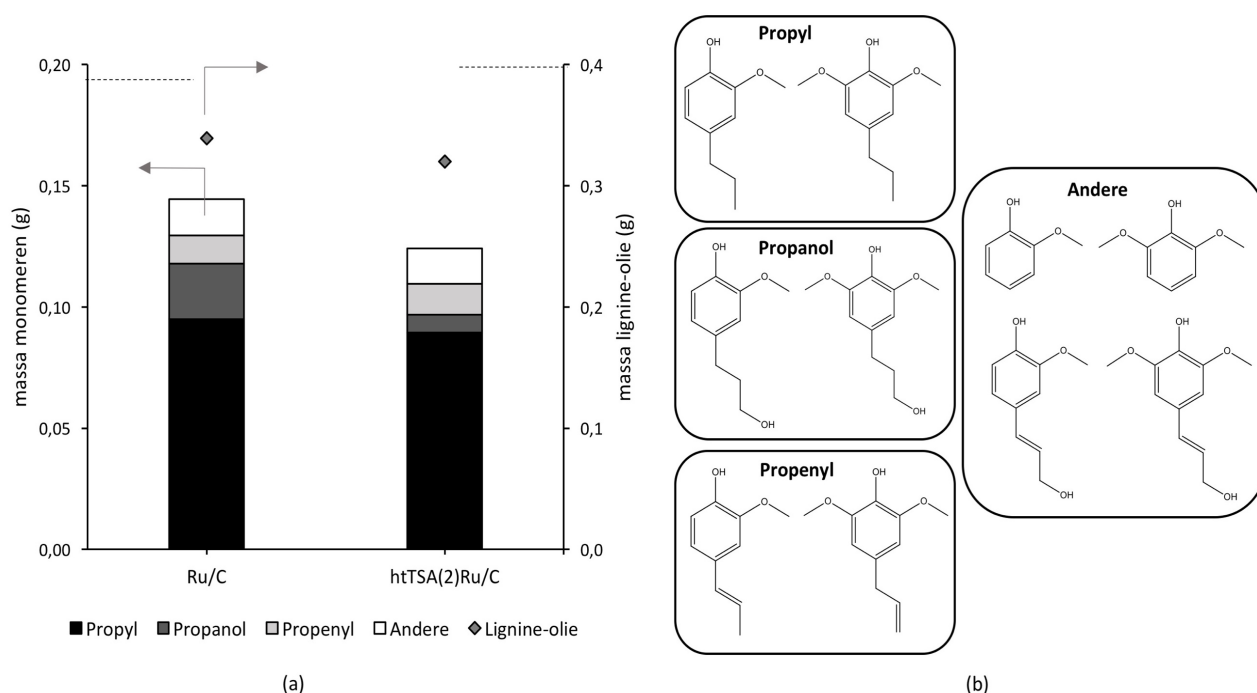
Figuur 12: Schematische weergave van de reductieve katalytische fractionatie gevolgd door het *one pot* HDO-proces. (a) De hydrogenolysereactie wordt uitgevoerd met 2 g berkenhoutzaagsel en bij de opgegeven reactiecondities. Het lignocellulosesubstraat wordt gefractioneerd in een vaste pulp (bestaande uit cellulose, hemicellulose en de vaste (zuurgemodificeerde) Ru/C katalysator) en een gedepolymeriseerde ligninefractie opgelost in een methanoloplossing. Na de solventevaporatie wordt de lignine-olie bekomen. Dit bevat verschillende methoxyfenolische mono- en dimeren die verder gevaloriseerd kunnen worden tot een waaier van producten zoals fenol, methanol, etc. (b) De hydrodeoxygenatie van de suikerpulp en de aanwezige katalysator vormt ten slotte lichte nafta. De reactie wordt uitgevoerd bij de aangegeven condities. Afkortingen: RF, reductieve fractionatie; HDO, hydrodeoxygenatie; KT, kamertemperatuur; MeOH, methanol.

Tabel 6: De delignificatie en suikerretentie bekomen na de reductieve fractionatie van 2 g berkenhoutzaagsel met als katalysator Ru/C of htTSA(2)Ru/C. Afkorting: RF, reductieve fractionatie; TSA, *tungstosilicic acid*.

	Ru/C	htTSA(2)Ru/C
Delignificatie (%)	86,1	81,3
Suikerretentie (%) van: C₆ suikers	93	93
C₅ suikers	86,1	81

Over het algemeen vertonen beide RF reacties relatief gelijke resultaten, waarbij de bijna kwantitatieve retentie van C₆ suikers (93%) zeer positief is voor het aansluitende HDO proces. Hoewel het verschil niet groot is, wordt toch een betere delignificatie en C₅ suikerretentie bekomen met de Ru/C katalysator. De betere resultaten van Ru/C in het RF proces worden verder bevestigd in Figuur 13 waarbij een 16% hogere opbrengst aan monomeren bekomen wordt met Ru/C in vergelijking met htTSA(2)Ru/C. Met beide katalysatortypes worden voornamelijk propylmonomeren (propylguaiaicol en propylsyringol) gevormd met een aandeel van 66% en 72% aan propylmonomeren bij respectievelijk, Ru/C en htTSA(2)Ru/C ten opzichte van de totale monomeeropbrengst. De hogere opbrengst voor de Ru/C katalysator kan voornamelijk toegeschreven worden aan de hogere opbrengst in propanolmonomeren (propanolguaiaicol en propanolsyringol).

Zo wordt uit 0,40 g lignine met Ru/C 0,023 g propanolmonomeren gevormd en voor htTSA(2)Ru/C slechts 0,007 g waardoor een relatieve daling van bijna 70% waar te nemen is voor htTSA(2)Ru/C. De lignine-olie opbrengst verkregen met Ru/C is 6% hoger in vergelijking met de htTSA(2)Ru/C, wat overeenstemt met de hogere delignificatiegraad (Tabel 6).

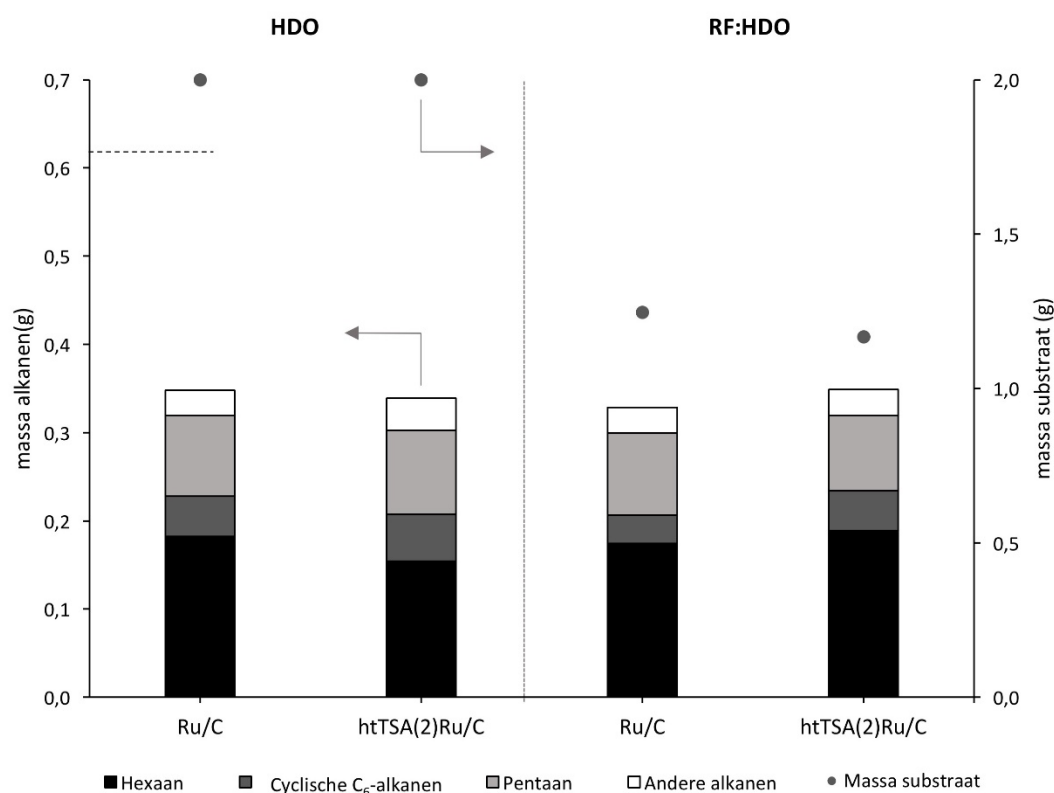


Figuur 13: (a) Massa van de lignine-olie (rechteras) en de massa van lignine-monomeren (linkeras) voor de reductieve fractionatie van het berkenhout met twee verschillende katalysatortypes (Ru/C en htTSA(2)Ru/C). Reactiecondities: 2 g berkenhoutzaagsel; 40 mL MeOH; 0,20 g katalysator; 20 bar H₂ op KT; 250 °C; 3 h. De zwarte stippellijn aan de assen geeft het theoretisch maximum weer. (b) Ligninemonomeren met van links naar rechts voor propyl: 4-*n*-propylguaiaicol, 4-*n*-propylsyringol; propanol: 4-*n*-propanolguaiaicol, 4-*n*-propanolsyringol; Propenyl: 4-*n*-propenylguaiaicol, allylsyringol; Andere: guaiacol, syringol, coniferylalcohol, sinapylalcohol.

Indien deze opbrengsten vergeleken worden met maximale monomeeropbrengst, wordt met Ru/C een monomeeropbrengst van 75% bekomen en met htTSA(2)Ru/C 64%. Dit theoretisch maximum wordt in Figuur 13 weergegeven met de linkse zwarte stippellijn. De theoretisch maximale monomeeropbrengst wordt bekomen door de Klason lignin-inhoud te vermenigvuldigen met 49%. Deze factor brengt in rekening dat niet alle bindingen tussen de ligninemonomeren splitsbaar zijn. Sommige C-C bindingen zijn namelijk zeer sterk en moeilijk te breken, zo zijn α -O-4' en β -O-4' etherbindingen breekbare bindingen terwijl 5-5' C-C-binding een niet breekbare binding is. Lignine is opgebouwd uit een aaneenschakeling van monomeereenheden en wanneer het monomeer verbonden is met breekbare bindingen aan beide kanten, komt een monomeer na breking vrij, terwijl in het andere geval de breking resulteert in een dimeer- of oligomeerproduct. *Hardwoods* (zoals berk) bezitten ongeveer 70% breekbare bindingen. Om beide kanten van het monomeer in rekening te brengen wordt hiervan het kwadraat genomen en dit resulteert in 49%.¹¹⁷

Uit Tabel 6 en Figuur 13 kan afgeleid worden dat het gebruik van de Ru/C katalysator in de reductieve fractionatie een lichte voorkeur krijgt. Vervolgens wordt nagegaan of de initiële RF stap een grote invloed uitoefent op de alkaanopbrengst. Om dit te onderzoeken wordt een éénstapsreactie uitgevoerd waarbij 2 g berksubstraat en 0,20 g katalysator (Ru/C of htTSA(2)Ru/C) rechtstreeks aan het HDO proces worden toegevoegd. In het linkerdeel van Figuur 14 wordt de rechtstreekse omzetting van berkenhout tot alkanen weergegeven. Wat in Figuur 14 onmiddellijk opvalt is dat alkaanopbrengsten nagenoeg hetzelfde zijn voor de éénstapsreactie (enkel HDO reactie) en de tweestapsreactie (RF gevolgd door de HDO van de suikerpulp). De suikerpulpen, die ongeveer 40% minder massa hebben in vergelijking met het houtsubstraat, worden dus veel efficiënter omgezet tot lichte nafta-alkanen in vergelijking met de houtsubstraten. Zo wordt met htTSA(2)Ru/C 33% van de suikerpulp omgezet tot lichte nafta (alkanen en zuurstofhoudende componenten; Bijlage D) en voor Ru/C bedraagt dit 30%. Startend vanaf het houtsubstraat wordt slecht 19 of 21% voor respectievelijk htTSA(2) Ru/C en Ru/C omgezet tot lichte nafta. Deze efficiëntere omzetting en nagenoeg gelijke alkaanopbrengsten zijn een zeer positief resultaat aangezien dit een mogelijkheid biedt om de verschillende stromen van de lignocellulosebron afzonderlijk te valoriseren. Ten opzichte van de maximaal theoretisch haalbare alkaanopbrengst wordt met de tweestapsreactie een alkaanopbrengst bekomen van 62% voor htTSA(2)Ru/C en 60% voor Ru/C. Bij de éénstapsreactie bedraagt dit 62 en 67%. De theoretisch maximaal haalbare alkaanopbrengst wordt in Figuur 14 weergegeven met een zwarte stippellijn. Deze waarde wordt bekomen door het gewicht van de bruikbare suikers in het houtsubstraat te bepalen en deze vervolgens te verminderen met het zuurstofgehalte in de suikers, gelet op de volledige deoxygenatie ter vorming van alkanen. Aangezien een berk samengesteld is uit 41 wt% C₆ suikers en 21 wt% C₅ suikers bevat 2 g substraat dus 1,24 g suikers. Het zuurstofgehalte in (hemi)cellulose is ongeveer 50% waardoor de maximaal haalbare alkaanopbrengst rond de 0,62 g ligt.

Tot slot is het merkwaardig dat de totale lichte nafta-alkaanopbrengst van htTSA(2)Ru/C nagenoeg hetzelfde is als die van Ru/C en dit voor zowel de HDO reactie van de éénstapsreactie als de tweestapreactie (Figuur 14). De verrassend hoge totale alkaanopbrengst verkregen met de Ru/C katalysator stemt echter niet overeen met de literatuur. Recente studies hebben namelijk aangetoond dat de totale opbrengst lichte nafta (alkanen en zuurstofhoudende moleculen) met 53% toeneemt voor htTSA(2)Ru/C ten opzichte van Ru/C in een HDO proces met zuivere cellulose.⁵⁶ Aangezien geen hogere alkaanopbrengst bekomen wordt met de zuurgemodificeerde htTSA(2)Ru/C katalysator in vergelijking met Ru/C, worden beide katalysatoren verder onderzocht en gekarakteriseerd in hoofdstuk 13.



Figuur 14: De alkaanopbrengst (uitgedrukt in massa) bekomen via hydrodeoxygenatie wordt op de linkeras uitgezet in functie van het katalysatortype. In het linkerdeel van de figuur (HDO) wordt het berkenhout rechtstreeks gebruikt als substraat voor de hydrodeoxygenatie. In het rechterdeel van de figuur (RF:HDO) wordt de suikerpulp, afkomstig van reductieve fractionatie (RF) van het berkenhout, ingezet als substraat. De massa van het startersmateriaal wordt op de rechteras weergegeven. Reactiecondities van de hydrodeoxygenatie voor het linkerdeel (HDO): 2 g berk; 0,20 g katalysator; 30 mL H₂O/10 mL decaan; 50 bar H₂ op KT; 220 °C; 5 h. Reactiecondities van de hydrodeoxygenatie voor het rechterdeel (RF:HDO): suikerpulp met katalysator afkomstig van de reductieve fractionatie; 30 mL H₂O /10 mL decaan; 50 bar H₂ op KT; 220 °C; 5 h. De stippellijn geeft de theoretisch maximale alkaanopbrengst weer. Andere alkanen: butaan, 2-methylbutaan, 2-methylpentaan, 3-methylpentaan en cyclopentaan. Afkortingen: HDO, hydrodeoxygenatie; RF:HDO, reductieve fractionatie gevolgd door hydrodeoxygenatie van de suikerpulp.

10.2.2 Besluit

De combinatie van de RF van berkenhout gevolgd door de HDO van de suikerpulp wordt getest met twee verschillende katalysatoren (Ru/C en htTSA(2)Ru/C). Hoewel beide katalysatoren nagenoeg dezelfde alkaanopbrengst geven in het HDO proces, vertoont Ru/C toch enigszins betere resultaten in het RF-proces. Zo wordt een hogere delignificatiegraad, ligninemonomeeropbrengst en suikerretentie bekomen. Initieel werd verondersteld dat htTSA(2)Ru/C meer geschikt was als katalysator voor het HDO proces. Dit wordt echter ontkracht met de bekomen resultaten waarbij nagenoeg gelijke resultaten bekomen worden met de Ru/C katalysator. Om het achterliggende katalytische mechanisme beter te begrijpen, worden beide katalysatoren verder onderzocht en gekarakteriseerd in hoofdstuk 13.

Met het HDO proces worden omzeggens gelijke alkaanopbrengsten bekomen voor de éénstapsreactie, met berkenhout als substraat, en de tweestapsreactie, met de suikerpulp als substraat. Zo biedt de tweestapsreactie als voordeel dat de verschillende stromen van de lignocellulosebron elks afzonderlijk gevaloriseerd kunnen worden.

11 Invloed solvent: implementatie van groene koolstof in fossiele stromen

Met het oog op het behalen van de EU-richtlijn om tegen 2020 10% hernieuwbare brandstof te garanderen, wordt in dit hoofdstuk onderzocht of groene koolstof op een eenvoudige manier geïmplementeerd kan worden als additief in fossiele naftastromen. Naast productie van hernieuwbare brandstof kunnen deze met groene koolstof aangerijkte fossiele stromen ook ingezet worden voor de productie van plastics of andere lichte nafta-producten. Op dit ogenblik wordt in het LPCtoN-proces decaan als organische fase gebruikt. Is het echter mogelijk om decaan te vervangen door industriële beschikbare fossiele naftastromen om zodoende rechtstreeks een aanrijking van 10% groene koolstof te realiseren? Om deze doelstelling na te gaan worden eerst verschillende alkanen getest als organisch solvent om de invloed van de ketenlengte op de alkaanopbrengst te bestuderen. Vervolgens wordt onderzocht wat de optimale volumeverhouding water/solvent is en of deze varieert voor alkanen met een verschillende ketenlengte. Tot slot worden fossiele solventstromen, meer bepaald petrol en petroleum ether, ingezet als organisch solvent. In tegenstelling tot voorgaand hoofdstuk worden de HDO processen telkens met cellulose uitgevoerd.

11.1 Invloed van het type alkaansolvent

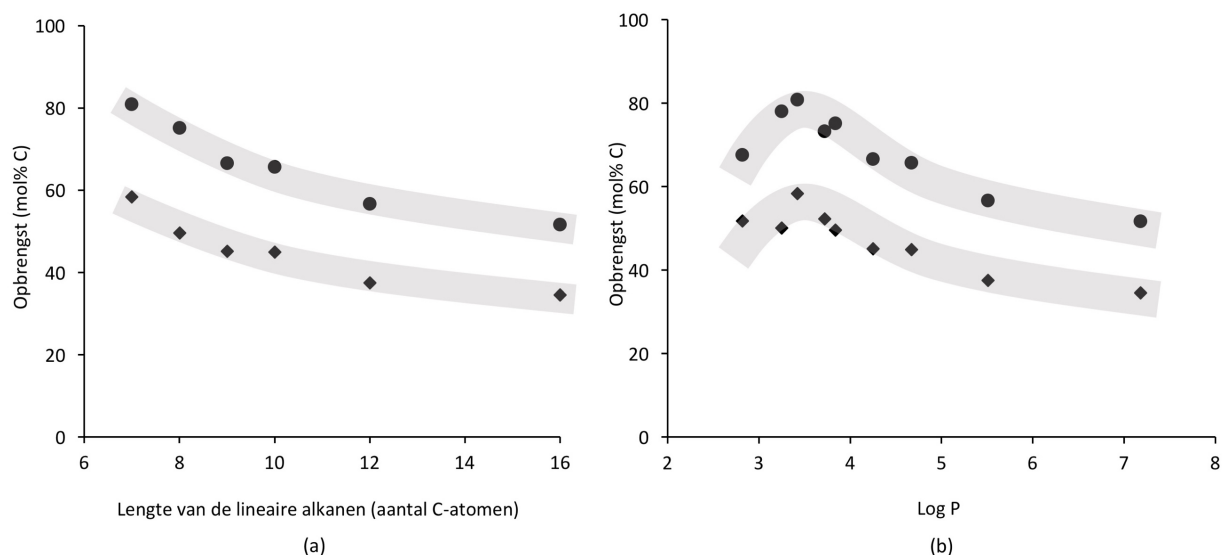
De organische fase is van groot belang voor het LPCtoN-proces omwille van drie redenen. Ten eerste wordt de scheiding van de eindproducten vereenvoudigd aangezien de gevormde nafta-alkanen zich settelen in de organische fase. Ten tweede maakt het gebruik van een bifasisch systeem het mogelijk om de zure hydrolyse van cellulose en de hydrodeoxygenatie van het zuurgevoelige reactie-intermediair HMF in een *one pot*-opstelling uit te voeren. De zuurgevoelige tussenproducten kunnen namelijk vanuit de waterfase naar de organische fase geëxtraheerd worden waar ze vervolgens verder gedehydrateerd en gehydrogeneerd worden tot alkanen. Ten derde bevindt de hydrofobe redoxkatalysator zich in de organische fase wat de selectiviteit van de HMF-hydrogenatie in vergelijking met glucose hydrogenatie tot sorbitol verhoogt. Zoals vermeld in 5.2.4, wordt via de sorbitol *pathway* een lagere alkaanopbrengst bekomen doordat in de zure reactiecondities isosorbide wordt gevormd en dit stabiele molecuule de verdere omzetting naar alkanen belet. De selectiviteitstoename voor de HMF *pathway* heeft dus een positief effect op de alkaanopbrengst.⁵⁶

Een verandering van organisch solvent kan dus de bovengenoemde functies sterk beïnvloeden. Zo wordt in Figuur 15 (a) de invloed van de ketenlengte van lineaire alkanen op de hexaan- en lichte nafta-opbrengst getoond. Deze grafiek toont een duidelijke trend waarbij een hogere (hexaan)opbrengst verkregen wordt met kortere alkaansolventen; hierop vormt hexaan als solvent

een uitzondering, hetgeen later in 11.2 afzonderlijk wordt behandeld. Van hexadecaan (16 C-atomen) naar heptaan (7 C-atomen) treedt een aanzienlijke stijging op van bijna 30% in lichte nafta-opbrengst of een relatieve toename van 56% (zie Tabel 7). Voor het beste solvent heptaan is vervolgens met een blancoreactie aangetoond dat het organisch solvent bij de LPCtoN-reactiecondities geen kalking ondergaat. De hoge opbrengsten worden dusdanig niet beïnvloed door krakingsproducten van heptaan. Detectie van methaan in de gasfase-analyse bevestigde bovendien ook dat CO als bijproduct gevormd wordt tijdens decarbonylatiereacties ter vorming van onder andere pentaan en butaan. De gevormde CO wordt namelijk tijdens het hydrodeoxygenatieproces gehydrogeneerd tot het gedetecteerde methaan.

Ook kan de (hexaan)opbrengst uitgezet worden in functie van de polariteit van het organische solvent, dit wordt in Figuur 15 (b) en Tabel 7 weergegeven. Aangezien alkanen relatief apolair zijn, wordt de polariteit uitgedrukt met de logaritmische partiticoëfficiënt ($\log P$), waarbij P de concentratieverhouding van het gebruikte solvent in octanol (apolair) en water (polair) voorstelt. Deze partiticoëfficiënt geeft het verschil in oplosbaarheid van het solvent in deze onmengbare fasen weer en is een maat voor de hydrofiliciteit (lage $\log P$) en hydrofobiciteit (hoge $\log P$).

In Figuur 15 (b) is initieel dezelfde trend waar te nemen als in Figuur 15 (a), waarbij meer 'polaire' of korte lineaire alkanen resulteren in hogere lichte nafta-opbrengsten. Hierbij wordt een optimum van 81% bereikt bij heptaan met een $\log P$ -waarde van 3,42.



Figuur 15: (a) Invloed van de ketenlengte van de lineaire alkanen op de lichte nafta-opbrengst (●) en de hexaanopbrengst (◆). De lineaire alkanen worden gebruikt als organisch solvent in het HDO proces en staan op de x-as uitgezet in functie van het aantal koolstofatomen. (b) Invloed van de polariteit van het organische solvent op de lichte nafta-opbrengst (●) en de hexaanopbrengst (◆). De polariteit wordt met $\log P$ (x-as) uitgedrukt. Hierbij weerspiegelt de partiticoëfficiënt P de concentratieverhouding van het organische solvent in octanol en water. Reactiecondities: 2 g cellulose (vivapur); 0,25 g htTSA(2)Ru/C; 30 mL H_2O en 10 mL organisch solvent; 50 bar H_2 op KT; 220 °C; 5 h.

In tegenstelling tot Figuur 15 (a) staan in Figuur 15 (b) eveneens enkele cyclische en vertakte alkanen uitgezet. Het vertakte solvent trimethylpentaan, met log P van 3,72, ligt met opbrengst van 73% in lijn met de aangegeven trend. Ethylcyclohexaan en cyclopentaaan daarentegen hebben beide een lagere P-waarde dan heptaan, maar vertonen echter een lagere opbrengst (respectievelijk 78% en 68%) dan het solvent heptaan waardoor een lichte daling optreedt.

Het verder onderzoeken van de trend richting kortere keten alkanen is echter gelimiteerd door de vluchtigheid van de kortere alkanen. Bovendien bereiken korte alkanen een zeer hoge druk bij de finale reactietemperatuur (220 °C) waardoor het niet haalbaar is om kortere alkanen te testen.

De opmerkelijke stijging in opbrengst bij toenemende polariteit (van hexadecaan tot heptaan) kan mogelijk verklaard worden door de tussenproducten van het LPCtoN-proces zoals HMF in beschouwing te nemen. HMF is een onstabiel molecule die eenmaal gevormd, snel hydrogenatie moet ondergaan om degradatie in het zure waterige medium tot onder andere levulinezuur en humines, te beletten. De redoxkatalysator die deze hydrogenatie uitvoert, bevindt zich zoals eerder vermeld in de organische fase. Hierdoor is het van belang dat HMF zo snel mogelijk vanuit het zure milieu in de organische fase geëxtraheerd wordt. Aangezien HMF een log P-waarde heeft van -0,12 lost het beter op in een meer polair alkaansolvent. In vergelijking met de zeer apolaire alkanen zoals hexadecaan wordt HMF dus sneller geëxtraheerd in de lineaire alkaansolventen met kortere ketens zoals heptaan. Hierdoor worden vermoedelijk minder humines gevormd in de waterfase met een hogere alkaanopbrengst als resultaat.

Tabel 7: Het aantal koolstofatomen in alkaanketen (# C-atomen), de logaritmische partitiecöefficient (Log P bepaald met ChemDraw) en de opbrengsten verkregen met de verschillende organische solvents.

Solvent	# C-atomen	Log P	Opbrengst (mol% C)				
			Hexaan	Cyclische C ₆ alkanen	Pentaaan	Andere alkanen ^(a)	Lichte nafta ^(b)
Lineaire alkanen							
Hexaan	6	3,00	26	8	6	2	48
Heptaan	7	3,42	58	10	6	3	81
Octaan	8	3,84	50	10	5	2	75
Nonaan	9	4,25	45	9	5	2	67
Decaan	10	4,67	45	10	4	2	66
Dodecaan	12	5,51	38	9	4	2	57
Hexadecaan	16	7,18	35	9	3	1	52
Vertakte en cyclische alkanen							
Cyclopentaaan	5	2,82	52	7	3	1	68
Ethylcyclohexaan	8	3,25	50	10	9	3	78
Trimethylpentaan	8	3,72	52	10	5	2	73

Reactiecondities: 2 g Vivapur; 4,8 g TSA; 10 mL Solvent en 30 mL H₂O; 50 bar H₂ op KT; 220 °C; 5 h. ^(a) Andere alkanen: butaan, 2-methylbutaan, 2-methylpentaan, 3-methylpentaan, cyclopentaaan ^(b) Lichte nafta: de vermelde alkanen in de tabel en zuurstofhoudende moleculen in de organische fase.

Deze hypothese kan gestaafd worden met het onderzoek van Dumesic *et al.* omtrent HMF-extractie in een bifasisch systeem. In dit onderzoek worden verschillende solventen gebruikt om HMF uit de waterfase te extraheren. Van deze verschillende solventen wordt telkens de partitievoëfficiënt R bepaald door de verhouding van de HMF-concentratie in het organische solvent en in water te nemen. Volgens Dumesic *et al.* voldoet een goed extractiesolvent aan twee voorwaarden: (i) het dient onmengbaar te zijn met de waterfase, ook op hoge temperatuur en (ii) het moet een grote R -waarde hebben.¹⁴⁵ Toegepast op het LPCtoN-proces voldoen de lineaire alkanen uiteraard aan de eerste voorwaarde en komt de hoge affiniteit of hoge R -waarde overeen met een lage P -waarde wat de trend richting korte ‘polaire’ alkanen bevestigt.^{145,146}

Verder onderzochten Dumesic *et al.* het uitzoutingseffect. Zo zorgt het toevoegen van zout voor een betere fasescheiding en voor een toename in de R -waarde (betere HMF-extractie). Bovendien kunnen mengbare solventen met water zoals tetrahydrofuran (THF) onmengbaar gemaakt worden door zouttoevoeging. Dit uitzoutingseffect kan voor het LPCtoN-proces ook verder onderzocht worden maar hierbij moet wel in rekening gebracht worden dat dit een zeer complex reactiesysteem is waarvan de HMF-extractie slechts een tussenstap is en niet het einddoel.¹⁴⁵

Aangezien het LPCtoN-proces zeer complex is, beïnvloedt niet enkel de P -waarde of de HMF-affiniteit van het solvent het proces. Ook andere interacties tussen het solvent, de waterfase en de gevormde producten spelen een belangrijke rol. Uit Figuur 15 (b) en Tabel 7 blijkt namelijk dat de moleculestructuur ook een invloed kan uitoefenen op de alkaanopbrengst. Zo vertonen cyclopentaan en ethylcyclohexaan lagere lichte nafta-opbrengsten dan heptaan alhoewel deze cyclische structuren toch een lagere P -waarde hebben in vergelijking met heptaan.

11.2 Hexaan, buitenbeentje van de organische solventen

Wanneer naar de trend van de lineaire alkanen wordt gekeken waarbij kortere alkanen een hogere opbrengst geven, wordt verwacht dat hexaan, met zes C-atomen en de laagste P -waarde (log P van 3,00), resulteert in de hoogste lichte nafta-opbrengst. Een absolute opbrengstdaling van 33% ten opzichte van heptaan wordt echter waargenomen (van 81 naar 48%)

Deze opvallende daling kan mogelijk verklaard worden door het principe van Le Chatelier op dit LPCtoN-proces toe te passen. Dit principe zegt namelijk dat een verandering in concentratie van de producten het evenwicht van het systeem verstoort waardoor het evenwicht zodanig verschuift dat de verandering teniet gedaan wordt. De evenwichtsreacties in de HMF *pathway* ter vorming van het hoofdproduct hexaan worden vermoedelijk door de overmaat aan het hexaan verstoord waardoor de hexaanproductie gehinderd wordt.

Het absolute verlies in opbrengst (van 81% lichte nafta voor heptaan tot 48% lichte nafta voor hexaan; Tabel 7) kan bijna volledig toegeschreven worden aan de significante absolute daling van 32% in hexaanopbrengst. Buiten hexaan blijven de opbrengsten van de andere gevormde componenten namelijk nagenoeg onveranderd. Om te bevestigen dat het proces het principe van Le Chatelier volgt, wordt vervolgens onderzocht of een verlaging van het solventvolume, en zodoende een lagere hexaanconcentratie, een positief effect heeft op de hexaanopbrengst. Concreet wordt hiervoor een reactie uitgevoerd met 35 mL water en 5 mL hexaan in plaats van 30 mL water en 10 mL hexaan. Met een bijna 10% hogere absolute totaalopbrengst (van 48 naar 56%) die bovendien volledig te wijten is aan de hogere hexaanopbrengst (van 26 naar 38%), kan de opgestelde hypothese bevestigd worden.

11.3 Invloed van de verhouding water/alkaansolvent

In de standaard LPctoN-reacties wordt steeds gebruik gemaakt van een 3:1 water/solvent verhouding. Hiervoor is echter al bevestigd dat met hexaan als solvent een verlaging van solventconcentratie een hogere opbrengst oplevert. Aangezien de interacties tussen de uiteenlopende alkanen en de waterfase verschillen, wordt in dit deel onderzocht of de volumevariatie van de solventen, waarbij het totaalvolume constant gehouden wordt op 40 mL, de reactie beïnvloedt.

In Tabel 8 worden de opbrengsten van de volumevariatie van hexadecaan en heptaan weergegeven. Voor langere alkanen verschuift het optimum in lichte nafta-opbrengst naar een lager watergehalte. Zo bereikt hexadecaan een maximum van 68% lichte nafta-opbrengst bij 1:1 water/hexadecaan verhouding en voor heptaan is dit 81% bij een 3:1 water/heptaan verhouding. De hogere opbrengst geeft aan dat heptaan nog steeds een beter solvent is voor de LPctoN-reactie in vergelijking met hexadecaan.

Ook toont de verschuiving van het optimum aan dat de interactie tussen het solvent en de waterfase van belang is om een goede extractie van de tussenproducten te kunnen garanderen. Voor het zeer apolaire solvent hexadecaan is namelijk een groter solventvolume of groter contactoppervlak water/solvent nodig om HMF voldoende snel uit de waterfase te kunnen extraheren. Het meer polaire solvent heptaan staat beter in contact met water waardoor een optimum bereikt wordt bij een kleiner solventvolume.

Tot slot duidt de lage lichte nafta-opbrengst bij 100 v% water aan dat het gebruik van de organische fase van belang is om de *one pot*-reactie efficiënt te laten verlopen. Zonder organisch solvent kunnen de zuurgevoelige tussenproducten namelijk niet uit de zure waterfase geëxtraheerd worden. Hierdoor leidt de langere contacttijd van deze componenten met de zure omgeving tot meer nevenproducten zoals humines en bijgevolg tot een lagere alkaanopbrengst. Voor de verschillende volumevariatie van heptaan en hexadecaan wordt bovendien nagenoeg dezelfde opbrengst aan

isosorbide gevormd, respectievelijk 3 en 2%. Met de 100 v% water wordt echter een isosorbide-opbrengst van 8% verkregen. Deze sterke toename duidt aan dat de reactie in 100 v% water (monofasisch systeem) ten opzichte van een bifasisch systeem een lagere selectiviteit vertoont voor de HMF-pathway.

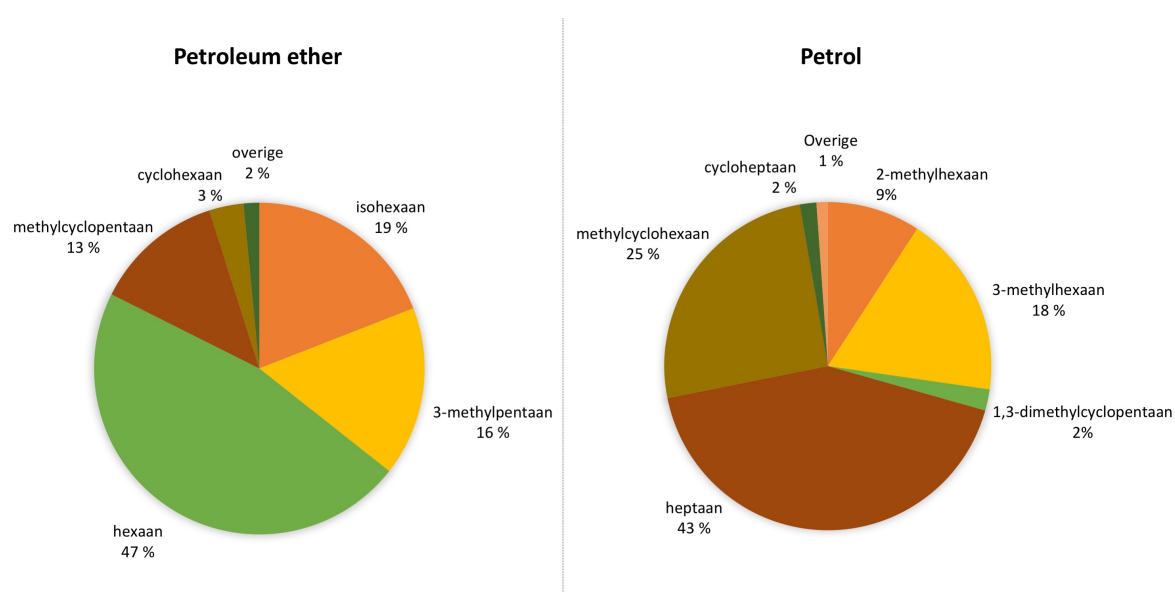
Tabel 8: De opbrengsten van het LPCtoN-proces waarbij de volumeverhouding van water/alkaansolvent gevarieerd worden. Hierbij is hoeveelheid water uitgedrukt in volumeprocent (v%) waarbij het totaal volume 40 mL bedraagt (som van volume organisch solvent en waterfase). Bij 100 v% water is de reactie uitgevoerd met 40mL water waarna de gevormde componenten geëxtraheerd worden in een organisch solvent.

Water (v%)	Volume solvent (mL)	Opbrengst (mol% C)				
		Hexaan	Cyclische C ₆ alkanen	Pentaaan	Andere alkanen ^(a)	Lichte nafta ^(b)
100	0	33	6	2	1	44
Heptaaan						
50	20	43	11	4	2	66
63	15	49	11	5	3	73
75	10	58	10	6	3	81
90	4	50	9	5	2	68
Hexadecaan						
24	31	30	9	2	2	52
50	20	44	11	4	2	68
75	10	35	9	3	1	52
88	5	37	10	2	2	54

Reactiecondities: 2 g cellulose (vivapur); 0,25 g htTSA(2)Ru/C; totaal volume van 40 mL met variërende verhouding water:solvent; 50 bar H₂ op KT; 220 °C; 5 h. ^(a) Andere alkanen: butaan, 2-methylbutaan, 2-methylpentaan, 3-methylpentaan, cyclopentaaan ^(b) Lichte nafta: Som van de vermelde alkanen in de tabel en zuurstofhoudende moleculen.

11.4 Industriële fossiele naftastromen

In het laatste onderdeel wordt de rechtstreekse implementatie van groene koolstof in fossiele naftastromen onderzocht door het LPCtoN-proces uit te voeren met petroleum ether en petrol. De samenstelling van beide destillaten van petroleum staat gedetailleerd uitgezet in Figuur 16.



Figuur 16: De samenstelling van petroleum ether met voornamelijk C₆ alkanen en en petrol met voornamelijk C₇ alkanen.

Petroleum ether is een petroleumfractie bestaande uit voornamelijk C₆ alkanen met hexaan als hoofdcomponent en met een kookpuntsbereik van 60 tot 80 °C. Hoewel dit mengsel geen ether bevat, wordt deze term gebruikt om aan te duiden dat het mengsel zeer licht en vluchtig is. Met de term petrol wordt een petroleumfractie met een kookpuntsbereik van 90 tot 100 °C aangeduid. Deze fractie bestaat voornamelijk uit C₇ alkanen met heptaan als hoofdcomponent.

De meest gangbare manier om deze petroleum solventen (e.g. petroleum ether en petrol) te bekomen is via destillatie. Afhankelijk van het design van de destillatie-eenheid wordt een enkele naftastroom met een eindpunt van 205 °C of meteen twee naftastromen, zijnde een zware en een lichte naftafractie, afgescheiden. Het eindpunt van de lichte fractie kan tot 120 °C gaan, maar is afhankelijk van de verdere gewenste opdeling. Vervolgens ondergaan de naftastromen meestal behandelingen om zwavelcomponenten en aromatische koolwaterstoffen te verwijderen. Tot slot worden de naftastromen verder gedestilleerd in een aantal fracties met een kookpuntsbereik geschikt voor het gewenste alifatische solvent. Destillatie is binnen de aardolieraffinaderij echter niet de enige manier om petroleum solventen te produceren. Zo vormen hydrogenatie van een gekraakt destillaat of alkylatie processen een waardevol alternatief. Bovendien kan het solvent ook bekomen worden via een combinatie van de verschillende processen.¹⁴⁷

In Tabel 9 worden voor beide solventen de opbrengsten en de massa lichte nafta, verkregen met het LPCtoN-proces, weergegeven. Voor petroleum ether wordt een totale opbrengst van 74% bekomen en een hexaanopbrengst van 54%. Deze hoge opbrengst is verrassend aangezien petroleum ether 47% hexaan bevat, waardoor verwacht wordt dat de opbrengst eerder in lijn zou liggen met de LPCtoN-resultaten bekomen met hexaan (een totale opbrengst van 48%). Een mogelijke verklaring voor dit tegenstrijdig resultaat is dat de combinatie van de verschillende componenten in petroleum ether een sterke invloed uitoefent op het LPCtoN-proces. Zo wordt in Tabel 8 reeds weergegeven dat een lagere concentratie hexaan een positieve invloed heeft op de alkaanopbrengst. De hoge opbrengst met petroleum ether is zeer positief om de implementatie van groene koolstof in industriële naftastromen mogelijk te maken. Startend met 6,70 g petroleum ether (10 mL) wordt in dit proces 0,74 g lichte nafta gevormd. De aangerijkte stroom (7,44 g) bevat dus 10% groene koolstof waardoor de EU-richtlijn van 10% hernieuwbare brandstof behaald wordt met dit LPCtoN-proces.

Een totaalopbrengst van 70% voor petrol ligt in lijn met de verwachtingen aangezien het voornamelijk C₇ componenten bevat. Ten opzichte van heptaan als solvent ligt de opbrengst hier in absolute waarde wel 11% lager, maar zoals eerder vermeld in 11.1, beïnvloedt de moleculestructuur van de vertakte en cyclische structuren het proces mee. Voor petrol wordt met het LPCtoN-proces finaal een aangerijkte stroom van 9% groene koolstof bekomen.

Een manier om het aandeel groene koolstof nog verder te verhogen is te werken met een lagere initiële concentratie aan solvent. Daarenboven kan de aangerijkte naftastroom eventueel

enkele malen gerecupereerd worden in het LPCtoN-proces waarbij het telkens verder aangerijkt wordt met groene koolstof. Dit concept komt verder aan bod in hoofdstuk 12.

Tabel 9: Massa van de lichte nafta-componenten en de opbrengsten van het LPCtoN-proces voor de fossiele naftastromen (petroleum en petrol ether) als solvent.

Type solvent	Massa lichte nafta (g)	Opbrengst (mol% C)				
		Hexaan	Cyclische C ₆ alkanen	Pentaaan	Andere alkanen ^(a)	Lichte nafta ^(b)
Petroleum ether	0,74	54	6	6	1	74
Petrol	0,71	48	7	4	2	70

Reactiecondities: 2 g cellulose (vivapur); 0,25 g htTSA(2)Ru/C; 10 mL solvent en 30 mL H₂O; 50 bar H₂ op KT; 220°C; 5 h. ^(a) Andere alkanen : butaan, 2-methylbutaan, 2-methylpentaan, 3-methylpentaan, cyclopentaaan ^(b) Lichte nafta: Som van de alkaanproducten en zuurstofhoudende componenten.

11.5 Besluit

Voor lineaire alkaansolventen worden hogere opbrengsten bekomen met korte ketens. De verhoogde polariteit van de korte alkanen verbetert vermoedelijk de extractie van de tussenproducten zoals HMF waardoor minder nevenproducten zoals humines gevormd worden. De hoogste opbrengst wordt met het C₇ alkaan (heptaan) bekomen.

Hexaan vormt met een sterke daling in opbrengst echter een uitzondering op deze trend. Ten opzichte van heptaan halveerde uitsluitend de hexaanopbrengst. Deze vermindering kan verklaard worden door de wet van Le Chatelier toe te passen op het LPCtoN-proces. Het solvent hexaan is immers het hoofdproduct van deze reactie waardoor de hoge concentratie aan product het evenwicht verstoort en de finale vorming van hexaan tegengehouden wordt.

Ook de ketenlengte van de lineaire alkanen heeft een invloed op de optimale water/solvent verhouding. Zo heeft de lange alkaanketen hexadecaan een optimum bij een 1:1 water/solvent verhouding en de kortere alkaanketen heptaan bij een 3:1 verhouding. De verschuiving van het optimum naar een hoger solventgehalte voor langere alkaanketens kan toegeschreven worden aan de lagere extractie-efficiëntie en de lagere interactie tussen de waterfase en het solvent, waardoor meer organisch solvent nodig is om de extractie vlot te laten verlopen.

Tot slot wordt met petroleum ether en petrol de implementatie van groene koolstof in industriële naftastromen nagegaan. Indien petrol ingezet wordt als organisch solvent in het LPCtoN-proces, wordt deze fossiele solventstroom aangerijkt met 9% groene koolstof en voor petroleum ether wordt zelfs een aanrijking van 10% bekomen. Implementatie van dit LPCtoN-proces in de huidige aardolieraffinaderij resulteert in 10% hernieuwbare nafta, hetgeen volledig in lijn ligt met de opgelegde EU-richtlijn voor 2020.

12 Ontwerp van het LPCtoN-proces op industrieel niveau

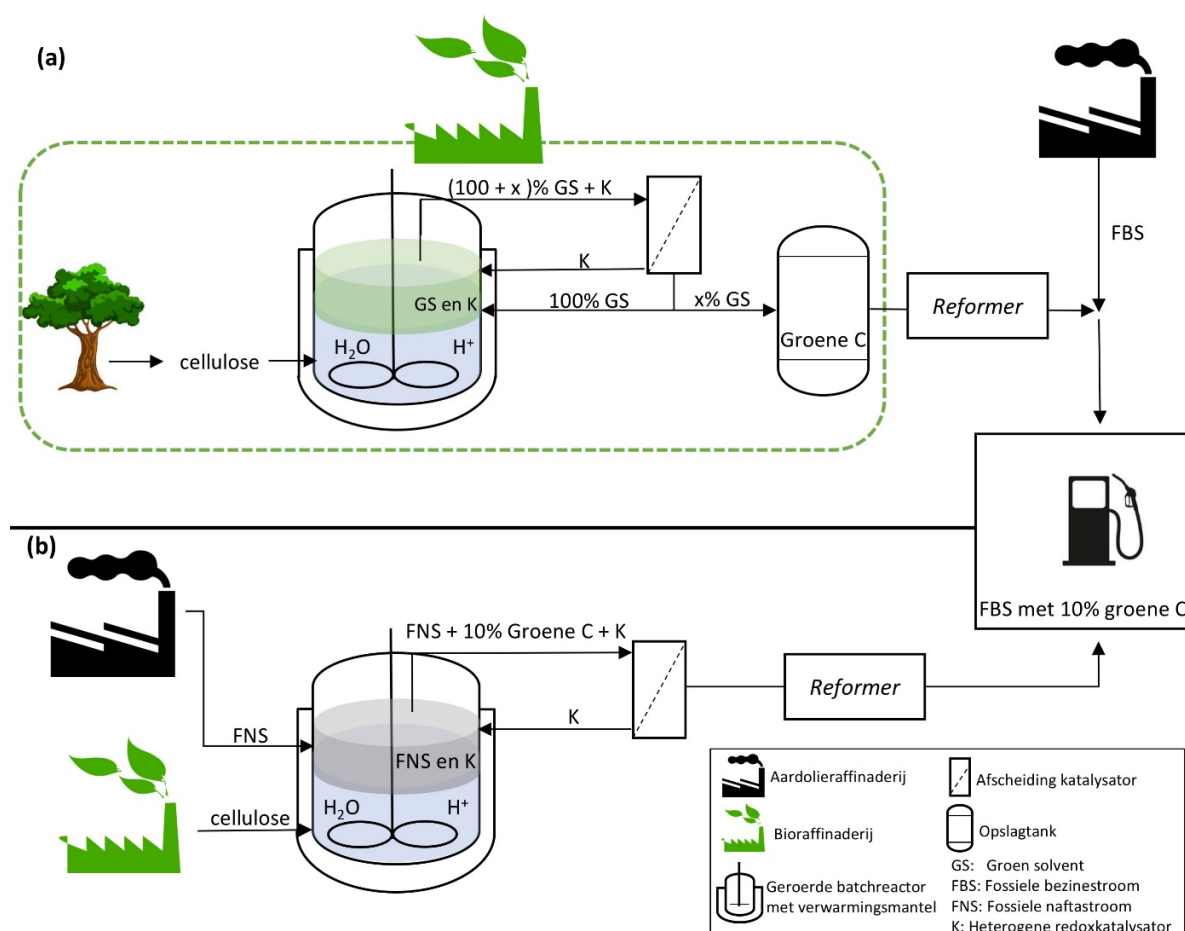
In voorgaand hoofdstuk is aangetoond dat fossiele solventstromen aangewend kunnen worden als organisch solvent in het LPCtoN-proces waarbij met petroleum ether zelfs een rechtstreekse aanrijking van 10% groene koolstof mogelijk is. Voor de mogelijke industriële implementatie van dit proces is het echter van belang dat de waterfase met het aanwezige homogene zuur alsook de redoxkatalysator gerecupereerd kunnen worden. In dit hoofdstuk wordt de industriële implementatie verder uitgediept waarbij twee mogelijke concepten, met betrekking tot de keuze van het organische solvent, aan bod komen. Vervolgens wordt de mogelijkheid van recuperatie van de waterfase en redoxkatalysator onderzocht.

12.1 Implementatie LPCtoN-proces in de huidige aardolieraffinaderij: twee concepten

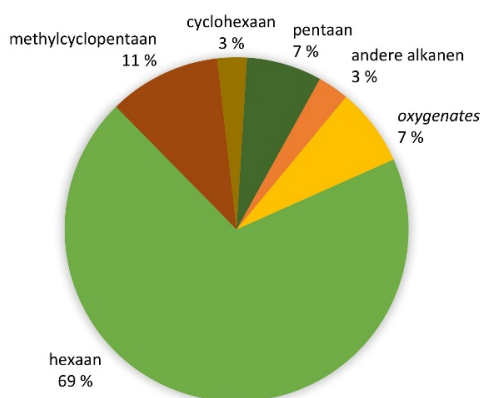
In Figuur 17 worden twee mogelijke concepten voor de implementatie van het LPCtoN-proces op industrieel niveau weergegeven. Deze concepten verschillen onderling op vlak van type organisch solvent. In concept (a) produceert de bioraffinaderij geheel onafhankelijk van de aardolieraffinaderij groene koolstof waarna dit finaal, na eventuele *reforming*, wordt toegevoegd aan de fossiele benzinestroom (FBS) om zodoende een welbepaald percentage groene koolstof te bekomen. In het concept (b) wordt een fossiele ruwe lichte naftastroom (FNS) rechtstreeks aangerijkt met groene koolstof door het in te zetten als organisch solvent in het LPCtoN-proces. FNS is het lichte nafta destillaat van petroleum en bezit een laag OG. Na *reforming* van FNS met de groene koolstof kan de stroom vervolgens ingezet worden als FBS. De recuperatie van de waterfase met het homogene zuur en de regeneratie van de redoxkatalysator verlopen in beide concepten op analoge wijze en dit komt in respectievelijk 12.2 en 12.3 aan bod.

Voor concept (a) in Figuur 17 wordt in het LPCtoN-proces een groen solvent aangewend als organische fase. Dit groen solvent is de eigen geproduceerde lichte naftastroom (hierna productstroom genoemd) die met het hydrodeoxygenatieproces verkregen wordt. De benaderde samenstelling van deze productstroom wordt weergegeven in Figuur 18. Deze benadering wordt bekomen door het gemiddelde te nemen van de samenstellingen van de lichte naftastroom gevormd in de LPCtoN-reacties met de verschillende organische solventen. Het organische solvent hexaan wordt echter niet mee in rekening gebracht aangezien dit een uitzondering is op vlak van hexaanvorming. Wanneer de benaderde samenstelling vergeleken wordt met petroleum ether (Figuur 16, 18) lijkt dit in grote lijn overeen te komen. Zo komen de meeste componenten van petroleum ook terug in deze productstroom met het kleine verschil dat deze productstroom nog een klein gehalte aan C₄ en C₅

componenten en *oxygenates* bevat en petroleum ether enkel uit C₆ alkanen en C₇ alkanen bestaat. Voor beide stromen is hexaan bovendien het hoofdproduct maar het aandeel van hexaan ligt wel hoger bij deze productstroom (69% ten opzichte van 47%).



Figuur 27: Schematische voorstelling van twee concepten voor de industriële implementatie van het LPctoN-proces ter vorming een naftastroom met 10% groene koolstof. Het LPctoN-proces wordt uitgevoerd in de batchreactor waarbij in concept (a) de geproduceerde lichte naftastroom dienstdoet als organisch solvent. In concept (b) wordt een fossiele benzinestroom aangewend als organische fase. Voor beide concepten wordt zowel de katalysator als de waterfase met homogene zuur telkenmaal hergebruikt in de volgende reactie.



Figuur 18: De benaderde samenstelling van de productstroom in de organische fase van het LPctoN-proces. De benadering is het gemiddelde van de lichte naftasamenstellingen verkregen bij LPctoN-reacties met de verschillende gebruikte organische solventen (cyclopentaan, petroleum ether, heptaan, petrol, octaan, ethylcyclohexaan, trimethylpentaan, nonaan,

decaan, dodecaan en hexadecaan). Hierbij wordt het solvent hexaan niet mee in rekening gebracht. Reactiecondities: 2 g Vivapur; 4,8 g TSA; 0,25 g htTSA(2)Ru/C; 10 mL organisch solvent en 30 mL H₂O; 50 bar H₂ op KT; 220 °C; 5 h.

Het grote aandeel van hexaan in de productstroom doet vermoeden dat de opbrengst van deze stroom als organisch solvent zich vermoedelijk tussen de opbrengsten verkregen met hexaan (48%) en met petroleum ether (74%) zal bevinden. Zoals eerder vermeld in hoofdstuk 11 wordt met hexaan als solvent een hogere opbrengst bekomen indien de hexaanconcentratie of solvent/waterverhouding verlaagd wordt. Aangezien de hexaan/waterverhouding van de productstroom lager ligt dan voor puur hexaan als solvent, leunt de opbrengst van deze productstroom vermoedelijk meer aan bij die van petroleum ether. Bovendien oefenen de andere componenten van de productstroom, die in lijn liggen met de alkanen van petroleum ether (Figuur 16, 18), ook een invloed uit op het LPCtoN-proces.

In concept (a) wordt na de LPCtoN-reactie de organische fase gescheiden van de katalysator waarna het startvolume terug naar de reactie gestuurd wordt en het geproduceerde volume richting een opslagtank. Voor de benzinestroom als eindproduct moet wel rekening gehouden worden met een verlaging van het octaangetal (OG) van het finale mengsel door de toevoeging van de groene koolstof met een hoog gehalte lineaire alkanen. Opdat het mengsel nog het gewenste OG behoudt, kan de groene koolstofstroom voor de toevoeging aan de fossiele benzinestroom eerst *reforming* en meer bepaald isomerisatie ondergaan. In Figuur 17 (a) wordt enkel een benzinestroom als eindproduct weergegeven maar dit kan verder uitgebreid worden tot productstromen zoals plastics door de groene koolstof toe te voegen aan een fossiele naftastroom die vervolgens verder gekraakt wordt tot onder meer propyleen en ethyleen.

Het grote verschil met een fossiele naftastroom is dat deze productstroom ook zuurstofhoudende componenten bevat. Verder onderzoek dient na te gaan hoe deze zuurstofcomponenten de *reforming*-reacties beïnvloeden. Zo moet achterhaald worden of het nodig is om de gevormde zuurstofcomponenten met behulp van een destillatiekolom te scheiden van de alkaanfractie alvorens de *reforming* en krakingreacties uit te voeren.

In het concept (b) van Figuur 17 wordt vertrokken van een fossiele naftastroom (FNS) als organisch solvent die rechtstreeks aangerijkt wordt met groene koolstof. Deze rechtstreekse implementatie is reeds getest voor de fossiele solventstromen petroleum ether en petrol en de resultaten zijn veelbelovend. Zo wordt een aanrijking van de fossiele solventstromen met respectievelijk 10 of 9% groene koolstof bekomen. Na scheiding van de katalysator kan de aangerijkte stroom na verhoging van het OG door *reforming* reacties ingezet worden als fossiele benzinestroom (FBS). Een benzinestroom kan echter niet rechtstreeks ingezet worden als organisch solvent aangezien een benzinestroom niet alleen lineaire, vertakte of cyclische C₄ tot C₁₂ alkanen bevat maar ook olefines, aromaten en zuurstofhoudende octaanboosters. Deze componenten worden tijdens het proces

vermoedelijk gehydro(deoxy)geneerd met een verlaging van het OG tot gevolg. Ook in concept (b) worden de redoxkatalysator en de waterfase met de homogene katalysator na het LPCtoN-proces gerecupereerd.

Het voordeel van concept (b) is dat rechtstreeks 10% groene koolstof aan de fossiele naftastroom kan toegevoegd worden. Nadeel is echter dat de volledige fossielse stroom over de hydrodeoxygenatiereactor dient gestuurd te worden. Vermoedelijk kan het organisch solvent wel een aantal keer gerecupereerd worden, maar dit wordt gelimiteerd door de toename van hexaan in het solvent en bijgevolg een afname van de opbrengst. Verder recuperatie leidt namelijk tot concept (a) waarbij de productstroom als organisch solvent gebruikt wordt. Het voordeel van concept (a) is dat de implementatie van groene koolstof in de fossiele stroom uitgesteld wordt tot na het LPCtoN-proces. Zo kan de bioraffinaderij in eerste instantie onafhankelijk werken van de aardolieraffinaderij. Nadeel is dat ten opzichte van concept (b) per LPCtoN-reactie vermoedelijk een lagere opbrengst bekomen wordt.

12.2 Recuperatie van de waterfase met homogene zuur

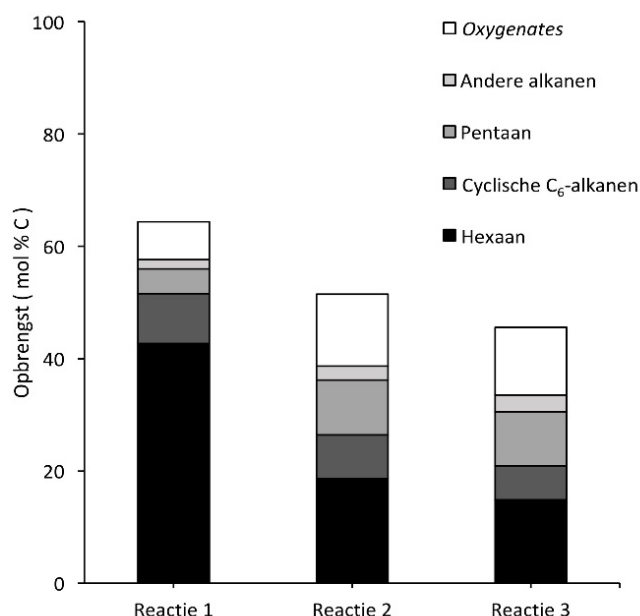
Voor elke LPCtoN-reactie wordt telkenmaal 4,8 g van het homogene zuur TSA toegevoegd. In dit deel wordt nagegaan of de recuperatie van de waterfase met het homogene zuur mogelijk is met behoud van de initiële procesefficiëntie. In Figuur 19 worden de opbrengsten van de opeenvolgende recuperatiereacties weergegeven. In de eerste recuperatiereactie (Reactie 2; Figuur 19) daalt de lichte nafta-opbrengst relatief met 20% ten opzichte van Reactie 1 (van 64 naar 51%). Hierbij valt wel op dat de verhouding van de gevormde componenten verandert. Zo daalt de hexaanopbrengst met 5% ten opzichte van Reactie 1 en voor de cyclische C_6 alkanen is dit 13%. Pentaan verdubbelt daarentegen (toename van 122%) en de opbrengst van 'andere alkanen' (voornamelijk C_4 en C_5 componenten) neemt toe met 52%. Tot slot stijgt de opbrengst van *oxygenates* met 90% waarbij 2,5-dimethyltetrahydrofuran (2,5-DMTHF) zelfs een toename van 190% vertoont ten opzichte van Reactie 1. Deze trend blijft behouden bij de tweede regeneratiereactie van de waterfase (Reactie 3) waarbij ten opzichte van Reactie 1 een daling van 29% in totale opbrengst optreedt.

De verschuiving van de productsamenstelling is een mogelijke indicatie voor een verlaging in zuurheid. Een stijging in metaal/zuurverhouding bevordert namelijk metaal geïnitieerde reacties ter vorming van pentaan en andere C_4 en C_5 componenten. De omzetting van *oxygenates* en meer bepaald 2,5-DMTHF tot hexaan wordt bovendien belemmerd door een verlaagd zuurgehalte.

Een mogelijke reden voor de daling in zuurheid bij hergebruik van de waterfase is een gedeeltelijke deactivatie van het gerecupereerde homogene zuur. Procelewska *et al.*¹⁴⁸ rapporteerden echter dat het heteropolyzuur TSA een voortreffelijke thermische en hydrolytische stabiliteit heeft en dat geen merkbare verandering in structuur van het heteropolyzuur optreedt na een hydrolyse-

hydrogenatiereactie.¹⁴⁸ Daarnaast is het mogelijk dat een deel van het zuur verloren gaat tijdens de waterfaserecuperatie (doordat het achterblijft in de reactor, scheitrechter etc.). Ook is een verlies van TSA mogelijk doordat het organisch solvent het zuur deels uit de waterfase extraheert. Bij de recuperatiereacties is echter steeds verondersteld dat TSA homogeen verdeeld zit in de waterfase. Om te corrigeren voor het gewichtsverlies van het ‘homogene’ zuur/water mengsel, is in een aansluitende reactie steeds een aangepaste hoeveelheid cellulose, katalysator en organische fase toegevoegd (zie methode 8.5). Een eventuele verlaging van de zuurconcentratie in de waterfase is hierbij dus niet mee in rekening gebracht.

Tot slot kan de aanwezigheid van isosorbides, humines en andere wateroplosbare producten ook een invloed uitoefenen op de reactie. In verder onderzoek dient de zuurconcentratie in de waterfase telkens na de LPCToN-proces bepaald te worden zodat de verlaging eventueel gecompenseerd kan worden door toevoeging van een kleine hoeveelheid TSA. Deze eerste testrecuperatie is uitgevoerd met decaan als organisch solvent. Ingeval de zuur-extractie een belangrijke factor is, dient een organisch solvent gebruikt te worden die geen significante hoeveelheid zuur extraheert.

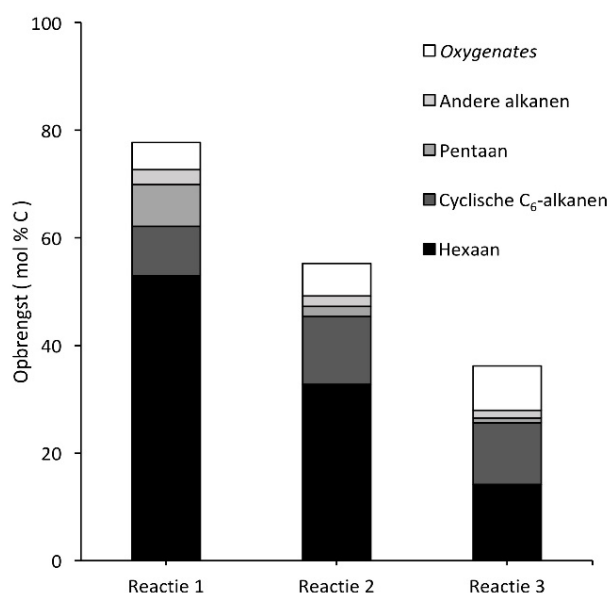


Figuur 19: Recuperatie van de waterfase met het homogene zuur in drie opeenvolgende LPCToN-reacties. Condities Reactie 1: 2 g Vivapur; 4,8 g TSA; 0,25 g htTSA(2)Ru/C; 30 mL H₂O en 10 mL decaan; 50 bar H₂ op KT; 220 °C; 5 h. Voor Reactie 2 en 3 wordt rekening gehouden met het verlies van waterfase volgens methode 8.5. Startgewicht waterfase en homogeen zuur van Reactie 1, 2 en 3 zijn respectievelijk 34,8 g; 31,75 g en 26,55 g.

12.3 Recuperatie van de heterogene redoxkatalysator

Tot slot is hergebruik van de katalysator voor een heterogeen proces ook van cruciaal belang. De opbrengsten van drie opeenvolgende reacties waarbij de htTSA(2)Ru/C katalysator gerecupereerd wordt, staan uitgezet in Figuur 20. Bij de eerste recuperatiereactie, is er een relatieve daling van 30% in totale opbrengst ten opzichte van Reactie 1. Deze daling is in hoofdzaak afkomstig van de sterke afname in hexaanopbrengst (36% ten opzichte van Reactie 1). Verder is ten opzichte van Reactie 1 een relatieve toename van *oxygenates* (16%) en cyclische C₆ alkanen (37%) met zelfs een aanzienlijke stijging van MCP (51%) waar te nemen. Deze trend neemt sterk toe voor Reactie 3 waarbij zelfs een relatieve afname van 53% in lichte nafta-opbrengst optreedt ten opzichte van Reactie 1. Voor Reactie 3 dient echter wel opgemerkt te worden dat bij recuperatie van de katalysator een massaverlies van 32% is opgetreden ten opzichte van Reactie 1 (van 0,25 naar 0,17 g). Doordat minder redoxkatalysator aanwezig is, worden HMF en andere reactieve intermediären vermoedelijk minder gestabiliseerd met een daling in totaalopbrengst tot gevolg. De hoge opbrengst aan MCP, gevormd via de zure Piancatelli route, wordt verklaard door de toename in zuur ten opzichte van redoxkatalysator. In elke reactie zijn namelijk telkens dezelfde reactiecondities gebruikt waarbij niet gecompenseerd wordt voor het verlies in katalysator.

De daling van 30% in totale opbrengst na één recuperatiefase van de katalysator ligt niet in lijn met de resultaten van Op de Beeck waarbij dit slechts 6% bedroeg.⁵⁶ Een mogelijke reden hiervoor is dat Op de Beeck startte met 0,50 g katalysator en in deze masterproef 0,25 g gebruikt wordt. Het verlies in massa van de katalysator heeft mogelijk een grotere impact bij een relatief lagere startmassa.



Figuur 20: Hergebruik van de htTSA(2)Ru/C katalysator volgens methode 8.4 in drie opeenvolgende LPCtoN-reacties. Conditie Reactie 1: 2 g Vivapur; 4,8 g TSA; 0,25 g htTSA(2)Ru/C; 30 mL H₂O en 10 mL heptaan; 50 bar H₂ op KT; 220°C; 5 h. De massa van de gerecycleerde katalysator voor Reactie 2 en 3 is respectievelijk 0,24 en 0,17 g de overige reactiecondities zijn identiek.

12.4 Besluit

Afhankelijk van het type organisch solvent zijn twee concepten voor de implementatie van het LPCToN-proces aangehaald. Indien de gevormde productstroom telkens hergebruikt wordt als organisch solvent kan de bioraffinaderij onafhankelijk van de aardolieraffinaderij een groene koolstofstroom vormen. Indien een ruwe fossiele naftastroom (FNS) ingezet wordt als organische fase in het LPCToN-proces kan rechtstreeks een aantal procent groene koolstof geïmplementeerd worden. Rechtstreeks gebruik van een benzinestroom als organisch solvent is echter niet aangewezen doordat mogelijk hydro(deoxy)genatie van benzinecomponenten optreedt met een verlaging van het OG tot gevolg.

Regeneratie van zowel de redoxkatalysator als de waterfase met het homogene zuur is van cruciaal belang om de implementatie van het LPCToN-proces op industrieel niveau te kunnen verwezenlijken. Een eerste recuperatie van de waterfase geeft echter een sterke daling van de lichte nafta-opbrengst (20%). Een verlaging van de zuurconcentratie beïnvloedt mogelijk het hydrodeoxygenatieproces met een lagere totale opbrengst tot gevolg. Tegelijk bevoordeelt de verhoogde metaal/zuurverhouding de decarbonylatiereacties ter vorming van onder andere pentaan. Verder onderzoek dient de zuurconcentratie in waterfase en organisch solvent na te gaan. Tot slot geeft een eerste recuperatie van de redoxkatalysator een daling van 30% in totale opbrengst. Deze daling is vermoedelijk te wijten aan de verminderde hoeveelheid redoxkatalysator waardoor de reactie-intermediären zoals HMF minder gestabiliseerd worden.

13 Invloed katalytisch systeem: de redoxkatalysator

Om de voorgestelde industriële opschaling van het LPCtoN-proces mogelijk te maken is het van belang om de karakteristieken van de katalysator te begrijpen en te kunnen linken aan het reactiemechanisme. Afhankelijk van de specifieke behoeftes van het chemische bedrijf (e.g. maximalisatie van de lichte nafta-opbrengst, voorkeur voor bepaalde producten) kan zodoende de synthese van de katalysator doelgericht gebeuren. In het gebruikte LPCtoN-proces is steeds gebruik gemaakt van de zuurgemodificeerde Ru/C als redoxkatalysator. Om na te gaan of het mogelijk is om met andere metalen en/of metaaldragers een hogere opbrengst of een andere productselectiviteit te bekomen, wordt in dit hoofdstuk in eerste instantie nagegaan wat de invloed is van het type metaal en type drager op dit proces. Bovendien zijn de verrassend hoge alkaanopbrengsten verkregen met de Ru/C katalysator (zie 10.2) niet in overeenstemming met de initiële verwachtingen. Daarom wordt het reactiemechanisme van Ru/C en de zuurgemodificeerde katalysator (htTSA(2)Ru/C) in het tweede onderdeel van dit hoofdstuk uitgebreid onderzocht. Tot slot wordt ook nagegaan of het LPCtoN-proces met de verschillende katalysatoren (Ru/C en htRu/C) op eenzelfde manier beïnvloed wordt door de polariteit van het alkaansolvent. Voor htTSA(2)Ru/C leidt een hogere polariteit van het lineaire alkaansolvent namelijk tot een verhoogde alkaanopbrengst (zie 11.1).

13.1 Invloed redoxmetaal en dragermateriaal

De *support* of het dragermateriaal waarop het metaal is aangebracht beïnvloedt de stabiliteit en de dispersie van het metaal.¹⁴⁹ In een bifasisch systeem speelt de drager ook een belangrijke rol in de verdeling van de katalysator over de twee fasen.¹⁴⁶ In Tabel 10 valt meteen op dat alumina niet kan dienen als dragermateriaal voor dit HDO proces aangezien de lichte nafta-opbrengst verkregen met Ru op alumina nagenoeg gehalveerd is ten opzichte van Ru op koolstofdrager (Ru/C). Bovendien bestaat de lichte nafta-opbrengst bijna voor de helft uit *oxygenates* wat aangeeft dat de volledige hydrodeoxygenatie tot alkanen niet efficiënt gebeurt.

Zoals eerder vermeld, is het van belang dat de katalysator zich in het organisch solvent bevindt. Doordat Ru/alumina voornamelijk in de waterfase vertoeft¹⁵⁰, wordt de lage opbrengst mogelijk verklaard door de preferentiële hydrogenatie van glucose tot sorbitol (*i.e.* sorbitolroute). De uiteindelijke vorming van het stabiele molecule isosorbide uit sorbitol verhindert dan de verder omzetting tot alkanen. Deze hypothese wordt echter niet bevestigd aangezien voor Ru/alumina de opbrengst van isosorbide slechts 4% is (Tabel 10). De productie van alkanen, weliswaar met een lage opbrengst, verloopt met Ru/alumina dus ook vermoedelijk via de HMF-route. Gebruik van het bifasisch systeem promoot vermoedelijk op zich al de HMF-route. De gevormde reactie intermediären (e.g. HMF) worden geëxtraheerd naar de organische fase waarin de redoxkatalysator de componenten

normaliter verder omzet tot stabielere componenten. Aangezien de redoxkatalysator (Ru/alumina) echter niet nadrukkelijk aanwezig is in de organische fase wordt de lagere opbrengst mogelijk verklaard doordat de intermediären minder gestabiliseerd worden en de volledige deoxygenatie tot alkanen bemoeilijkt wordt. Deze hypothese geeft aan dat de interactie van het organische solvent en de katalysator belangrijk is om het LPCtoN-proces efficiënt te laten verlopen.

Vervolgens worden enkele metalen, die reeds industrieel ingezet worden in onder andere hydrodeoxygenatiereacties^{151,152}, onderzocht waarbij telkens koolstof aangewend wordt als dragermateriaal. Een efficiënte katalysator beoogt de alkaanopbrengst te maximaliseren. Vanuit het standpunt van atoomefficiëntie zijn bovendien voornamelijk C₆ alkanen gewenst aangezien de decarbonylatiereacties voor de vorming van pentaan en andere kortere alkanen, een verlies van C-atomen met zich meebrengen. Zo wordt het C₆ molecule glucose bijvoorbeeld opgesplitst in pentaan (C₅ alkaan) en methaan (C₁ alkaan). Uit Tabel 10 blijkt dat Pt/C een halvering in lichte nafta-opbrengst vertoont ten opzichte van Ru/C en bijgevolg niet zinvol is voor dit LPCtoN-proces. Hoewel een hogere lichte nafta-opbrengst met Pd/C wordt bekomen, is dit in vergelijking met Ru/C nog steeds 14% minder. Bovendien is een groot aandeel van lichte nafta-opbrengst afkomstig van *oxygenates* (44%) en in vergelijking met Ru wordt een derde minder hexaan gevormd. Tot slot lijken Ru en Rh met lichte nafta-opbrengsten van respectievelijk 71 en 68% beide goede kandidaten te zijn voor het LPCtoN-proces. Wanneer echter alleen naar de volledig gedeoxygeneerde componenten gekeken wordt, gaat de voorkeur naar Ru aangezien de alkaanopbrengst ten opzichte van Rh relatief 21% hoger ligt. Bovendien is zoals aangegeven in Bijlage E, Rh ongeveer 19 keer zo duur dan Ru.

Samengevat is Ru het meest beloftevolle metaal voor dit LPCtoN-proces gelet op de hogere (alkaan)opbrengst en lagere kostprijs van het metaal zelf.

Tabel 10: De opbrengsten van het LPCtoN-proces voor de verschillende katalysatoren met een metaalbelading van 5 wt%.

Metaal en support	Opbrengst (mol% C)					
	Waterfase	Organische fase				
	Isosorbide	Hexaan	Cyclische C ₆ alkanen	Pentaan	<i>Oxygenates</i>	Lichte nafta ^(a)
Ru/Alumina	4	10	6	1	20	38
Ru/C	2	42	6	16	3	71
Rh/C	2	44	7	3	12	68
Pd/C	4	28	3	1	27	61
Pt/C	0	14	9	1	13	37

Reactiecondities: 2 g Vivapur cellulose; 4,8 g TSA; 30 mL H₂O en 10 mL decaan; 50 bar H₂ op KT; 220 °C; 5 h. ^(a) lichte nafta: Som van de alkaanproducten en zuurstofhoudende componenten

13.2 Invloed eigenschappen van de Ru/C katalysatoren

In de LF-sectie (zie 11.2) verschilt de hydrodeoxygenatiereactie nauwelijks voor Ru/C en htTSA(2)Ru/C en bovendien stroken de resultaten van Ru/C niet met de literatuur. In het artikel van Op de Beeck⁵⁶ wordt namelijk met de ongemodificeerde Ru/C katalysator een relatief lage lichte nafta-opbrengst (48%) verkregen (Tabel A; *Entry* 1). Indien dit proces echter onder identieke reactiecondities met de huidige Ru/C wordt uitgevoerd (Tabel A; *Entry* 2), neemt de lichte nafta-opbrengst aanzienlijk toe (van 48 naar 62%).

Wanneer vervolgens de reactiecondities van het LPCtoN-proces met Ru/C van de masterproef worden gevarieerd, leidt een verhoging van de reactietijd (van 3 u naar 5 u) tot een lichte toename van de totale opbrengst (Tabel 11: *Entry* 2, 3). Met de vijfjarige reactie wordt een hogere alkaanopbrengst bekomen. De opbrengst aan *oxygenates* daalt echter wel waarbij de opbrengst van 2,5-DMTHF nagenoeg halveert (van 7 naar 4%). Door de verlenging van de reactietijd kunnen de *oxygenates* zoals 2,5-DMTHF bijgevolg verder reageren tot alkanen. Verder leidt een halvering in hoeveelheid metaal (Tabel 11: *Entry* 3, 4) tot een quasi gelijke totaalopbrengst (70 en 72%). De hogere zuur/metaal verhouding leidt wel tot een lichte verschuiving in productsamenstelling. Ten opzichte van de lagere verhouding (Tabel 11: *Entry* 3) stijgt voor *Entry* 4 hexaan en MCP relatief met respectievelijk 15 en 50% en daalt pentaan met 32%. Tot slot wordt nagenoeg dezelfde opbrengst bekomen met een hoger water/solvent verhouding (Tabel 11: *Entry* 4, 5). Hoewel het effect eerder beperkt is, zorgt de grotere interactie met het homogene zuur, dat zich in de waterfase bevindt, tot een lichte toename van hexaanopbrengst (van 39 naar 42%).

Om inzicht te verwerven in het effect van de procescondities en na te gaan waarom de resultaten met de masterproef Ru/C niet in lijn liggen met de literatuur, komt in dit onderdeel de invloed van de metaaldispersie en zuurheid van de redoxkatalysator op de LPCtoN-reactie aan bod. Daarnaast wordt de relatie van de katalysatoren met de verschillende alkaansolventen verder onderzocht.

Tabel 11: De Ru-dispersie, bepaald met CO-chemisorptie, en de opbrengsten van het LPCtoN-proces met Ru/C (Ru belading van 5 wt%) als katalysator uitgevoerd in deze masterproef en van het artikel van Op de Beeck⁵⁶ (literatuur).

van 5 wt%) als katalysator aangevoerd in deze masterproef en van het artikel van Op de Beeck (literatuur).									
Entry	Redox-katalysator	Massa katalysator (g)	Tijd (h)	Volume-verhouding water/decaan	Opbrengst (mol% C)				Lichte nafta ^(a)
					Hexaan	MCP	Pentaan	oxygenates	
Literatuur									
1	Ru/C	0,5	3	1:1	19	1	13	6	48
Masterproef									
2	Ru/C	0,5	3	1:1	28	4	15	10	62
3	Ru/C	0,5	5	1:1	34	4	19	6	70
4	Ru/C	0,25	5	1:1	39	6	13	8	72
5	Ru/C	0,25	5	3:1	42	5	13	5	70

Reactiecondities: 2 g Avicel cellulose; TSA (71 mM); volume (water en decaan) 40 mL; 50 bar H₂ op KT; 220 °C. ^(a) Lichte nafta: Som van de alkaanproducten en zuurstofhoudende componenten.

13.2.1 Invloed metaaldispersie van de redoxkatalysator

Opvallend is dat de commercieel verkrijgbare Ru/C katalysatoren (met 5 wt% Ru-belading) van Sigma-Aldrich onderling variëren qua metaaldispersie (MD). Zo is de Ru-dispersie van de huidige Ru/C slechts 40% en die uit de literatuur 46%. De verlaagde Ru-dispersie van de huidige Ru/C geeft aanleiding tot een aanzienlijke toename in lichte nafta-opbrengst (van 48 naar 62%). Een mogelijke verklaring voor deze hogere totale opbrengst is dat de clustering en dus vermindering van het aantal actieve metaalsites invloed uitoefent op de gevolgde routes ter vorming van de producten. Vermoedelijk wordt de glucose hydrogenatie tot sorbitol door een vermindering van het aantal actieve Ru-sites vertraagd. Daarentegen verloopt de planaire adsorptie van HMF efficiënter op de meer gesinterde Ru-oppervlakken, waardoor de structuurgevoelige HMF-hydrogenatie gepromoot wordt.^{56,153,154}

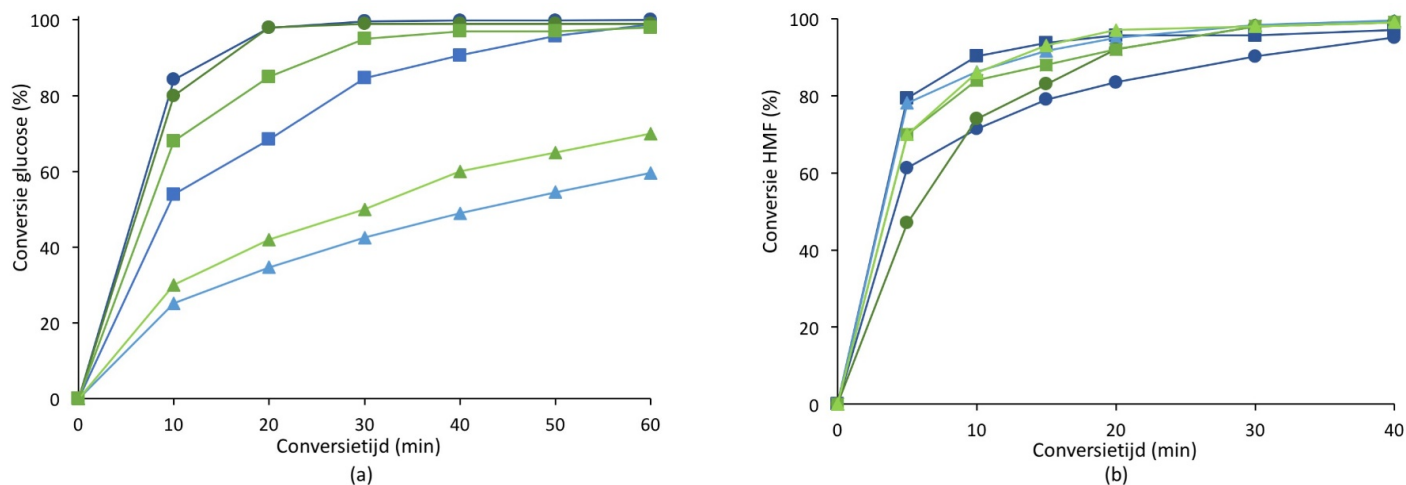
In Tabel 12 staan telkens de lichte nafta-opbrengst van het LPCtoN-proces en de metaaldispersie van de verschillende (behandelde) Ru/C katalysatoren weergegeven. Met de hydrothermale behandeling van de Ru/C wordt bevestigd dat de initiële verlaging van de metaaldispersie aanleiding geeft tot een hogere opbrengst (Tabel 12: *Entry* 1,2). Zo wordt door de clustering van de Ru-atomen een relatieve daling van 17% in metaaldispersie bekomen voor htRu/C (van 46 naar 38%). Met htRu/C wordt vervolgens een relatieve toename van 58% in lichte nafta-opbrengst bekomen ten opzichte van Ru/C (Tabel 12: *Entry* 1, 2). Daarnaast valt op dat de lichte nafta-opbrengst bekomen met de huidige Ru/C zelfs enigszins beter is dan de huidige htTSA(2)Ru/C (Tabel 12: *Entry* 6, 8). Dit is in overeenstemming met de opbrengsten van beide katalysatoren in LF-sectie in 11.2.

De resultaten in Tabel 12 geven aan dat niet de behandeling van de katalysator op zich, maar het effect van de behandeling op de metaaldispersie een belangrijke factor is in het LPCtoN-proces. Zo heeft de initiële daling van de metaaldispersie een positieve invloed op de alkaanopbrengst. Dit bevestigt de eerder aangehaalde hypothese dat de selectiviteit voor de HMF-route toeneemt met een verlaagde Ru-dispersie. Om deze hypothese te beamen wordt de H-factor voor de verschillende katalysatoren bepaald. De H-factor is de verhouding van de snelheid van HMF-hydrogenatie ten opzichte van de snelheid van glucose hydrogenatie. Deze factor is een nuttige indicator om de selectiviteit van de katalysator voor de HMF-*pathway* te linken met metaaldispersie.

Tabel 12: De Ru-dispersie, bepaald met CO-chemisorptie, en de opbrengsten van het LPctoN-proces met Ru/C (5 wt% Ru-belading) als katalysator uitgevoerd in deze masterproef en van het artikel van Op de beek⁵⁶(literatuur).

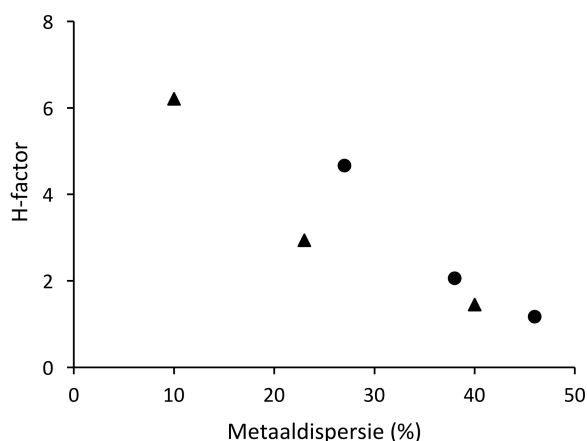
Entry	Redox-katalysator	Metaaldispersie (MD) (%)	Massa katalysator (g)	Substraat	Tijd (h)	Volumeverhouding water/decaan	Opbrengst (mol% C)			
							Hexaan	MCP	Pentaan	Lichte nafta ^(a)
Literatuur ⁵⁶										
1	Ru/C ^(b)	46	0,5	Avicel	3	1:1	19	1	13	48
2	htRu/C	38	0,5	Avicel	3	1:1	31	4	19	68
3	htTSA(2)Ru/C	27	0,5	Avicel	3	1:1	42	4	12	73
4	htTSA(135)Ru/C	12	0,5	Avicel	3	1:1	37	8	3	65
Masterproef										
6	Ru/C ^(b)	40	0,25	Vivapur	5	3:1	42	4	16	70
7	htRu/C	23	0,25	Vivapur	5	3:1	45	7	9	72
8	htTSA(2)Ru/C	10	0,25	Vivapur	5	3:1	45	8	4	66
9	Ru/C ^(c)	10	0,25	Vivapur	5	3:1	38	5	12	62

Reactiecondities: 2 g cellulose Substraat; TSA (71 mM): volume (water en decaan) 40 mL; 50 bar H₂ op KT; 220 °C. ^(a) Lichte nafta: Som van de alkaanproducten en zuurstofhoudende componenten in de organische fase. ^(b) Commercieel verkrijgbare Ru/C (Sigma-Aldrich) met 5 wt% Ru-belading. ^(c) Gesynthetiseerde Ru/C volgens methode 6.2 met een 5 wt% Ru-belading.



Figuur 21: (a) Glucose hydrogenatie en (b) HMF-hydrogenatie volgens methode 8.3 met de katalysatoren van literatuur (groentinten) en van de masterproef (blauwtinten) met Ru/C (donkergroen/blauw, ●), htRu/C (groen/blauw, ■) en htTSA(2)Ru/C (lichtgroen/blauw, ▲)

De hydrogenatie van glucose en HMF, weergegeven in respectievelijk Figuur 21 (a) en (b), toont aan dat de lagere metaaldispersie van htTSA(2)Ru/C en htRu/C (zowel voor masterproef als literatuur) inderdaad aanleiding geeft tot een minder steile helling bij de glucoseconversie (van 0 naar 10 min) wat dus een tragere glucose hydrogenatie betekent. Daarnaast worden voor deze twee katalysatoren ook enigszins steilere hellingen bij de HMF-hydrogenatie waargenomen. Dit geeft samengenomen, zoals weergegeven in Figuur 22, aanleiding tot hogere H-factoren voor katalysatoren met een lagere metaaldispersie.



Figuur 22: H-factor in functie van de metaaldispersie van diverse redox(Ru)katalysatoren. Hierbij worden zowel punten weergegeven uit de literatuur (●) als resultaten bekomen in deze masterproef (▲).

Een hogere H-factor of wat hier overeenkomt met een lagere metaaldispersie geeft initieel aanleiding tot een hogere alkaanopbrengst in het LPCtoN-proces (Tabel 12). Deze trend geeft aan dat het belangrijk is om meer geclusterde en meer egaler Ru-oppervlakken te hebben om de planaire adsorptie van HMF te bevorderen. Vanaf een bepaalde clustering resulteert een verdere afname van de Ru-dispersie (of toename van de H-factor) echter in een iets lagere lichte nafta-opbrengst (Tabel 12: Entry 3, 4 en 7, 8). Vanaf een welbepaalde Ru-dispersie vertraagt een verdere daling van het aantal actieve Ru-sites de HMF-hydrogenatie vermoedelijk. Samengevat spelen twee factoren een belangrijke rol in het LPCtoN-proces. Enerzijds is een zo laag mogelijke Ru-dispersie gewenst om de selectiviteit voor de HMF-route te bevorderen en anderzijds dienen zoveel mogelijk actieve Ru-sites, die HMF efficiënt kunnen hydrogenen, aanwezig te zijn.

In de literatuur werd voor Pt-metaal aangetoond dat vanaf een welbepaalde partikelgrootte, verdere clustering van het metaal de hydrogenatiereactie nauwelijks nog verbeterde. Zo rapporteerden Somorjai *et al.*¹⁵⁵ dat de initiële stijging van de partikelgrootte van Pt-nanopartikels (van 1,5 naar 3,5 nm) aanleiding gaf tot aanzienlijke daling in activatie-energie voor de furfural hydrogenatie tot furfuryl alcohol. Bij verdere toename van de partikelgrootte bleef de activatie-energie vervolgens quasi gelijk. Indien de activatie-energie voor de HMF-hydrogenatiereactie met Ru-

metaal onderzocht wordt, kan de optimale Ru-clustering voor dit LPCtoN-proces bekomen worden.

De omstandigheden waarin de conversiesnelheden van HMF en glucose getest worden wijken echter sterk af van de reactiecondities van het LPCtoN-proces waardoor de H-factor niet volledig representatief is voor het LPCtoN-proces. Zo bevindt de katalysator zich bij de glucose- en HMF-hydrogenatie in de waterfase en bij het bifasisch systeem van het LPCtoN-proces in de organische fase. Bovendien houdt de H-factor geen rekening met het effect van het aanwezige zuur

13.2.2 Invloed zuurheid van de redoxkatalysator

Het LPCtoN-proces met de zuurgemodificeerde htTSA(2)Ru/C katalysator vertoont ten opzichte van Ru/C een relatieve toename van 7% in hexaanopbrengst, meer dan een verdubbeling van de MCP-opbrengst en een vier keer zo lage pentaanopbrengst (van 16 naar 4%; Tabel 12: *Entry* 6, 8). De zure hydrothermale behandeling van Ru/C tot htTSA(2)Ru/C zorgt enerzijds voor de sintering van Ru-atomen en dus een verlaging van metaaldispersie (van 40 naar 10%) en anderzijds voor een toename in zuurheid van de katalysator wegens de toevoeging van het heteropolyzuur TSA. In 13.2.1 is reeds aangetoond dat de metaaldispersie een invloed uitoefent op het hydrodeoxygenatieproces. In deze sectie wordt de invloed van de zuurheid van de redoxkatalysator onderzocht. Hiervoor wordt de zuurgemodificeerde htTSA(2)Ru/C (MD 10%) vergeleken met een eigen gesynthetiseerde Ru/C katalysator (volgens methode 6.2) met gelijke Ru-belading (5 wt%) en eenzelfde metaaldispersie van 10% (Tabel 12: *Entry* 8,9). De zuurgemodificeerde katalysator met TSA op de koolstofdrager (htTSA(2)Ru/C) resulteert in een relatieve toename van 18% aan hexaanopbrengst, 67% aan MCP-opbrengst en een drie keer zo lage pentaanopbrengst ten opzichte van de gesynthetiseerde Ru/C (MD 10%). De toename in hexaan bij de zuurgemodificeerde katalysator wordt mogelijk verklaard doordat de dehydratatie van glucose en verder hydrogenatie tot hexaan zuur geïnitieerd is. Verder geeft de hogere zuur/metaalverhouding aanleiding tot een lagere pentaanopbrengst aangezien een decarbonylatiereactie metaal geïnitieerd is. De toename van MCP bij de zuurgemodificeerde katalysator is in overeenstemming met de verwachtingen aangezien de vermoedelijke vormingsroute van MCP via de zuurgekatalyseerde Piancatelli route verloopt.

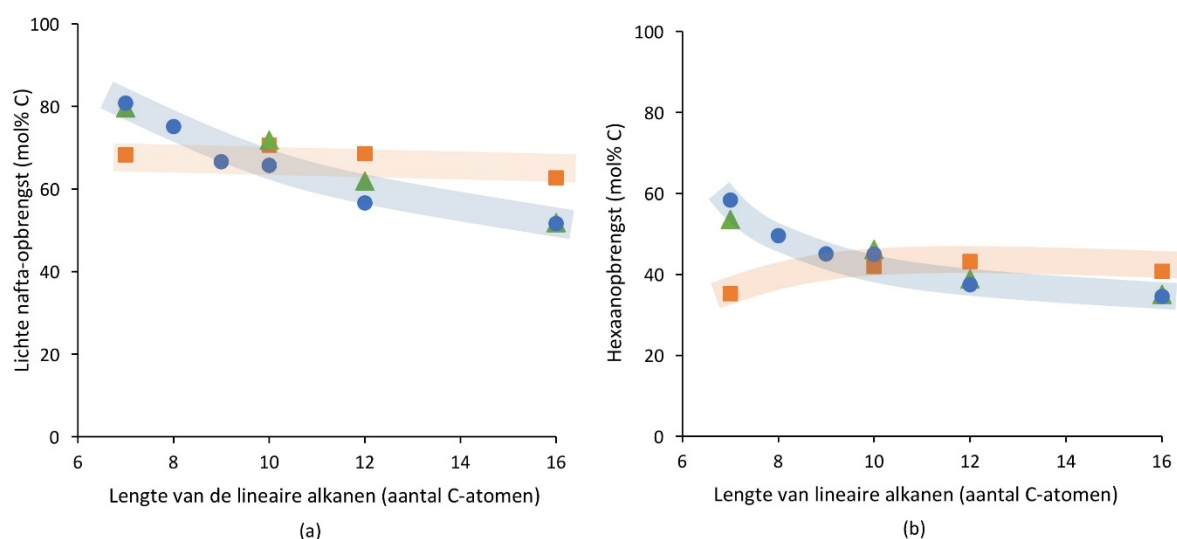
Bij deze resultaten moet echter opgemerkt worden dat de commerciële Ru/C op een andere manier en met verschillende basismaterialen is aangemaakt dan de gesynthetiseerde Ru/C (zie 6.2), hetgeen finaal effect kan hebben op de katalysatoreigenschappen en opbrengsten.

13.2.3 Solventrelatie met de verschillende redoxkatalysatoren

In Figuur 23 wordt de relatie tussen de lineaire alkaansolventen en opbrengsten (lichte nafta en hexaan) voor de drie verschillende katalysatoren, met name Ru/C, htRu/C en htTSA(2)Ru/C, weergegeven. In hoofdstuk 11 is reeds aangetoond dat voor de zuurgemodificeerde Ru/C

(htTSA(2)Ru/C) de polariteit van het solvent een positieve invloed heeft op de alkaanopbrengst. Zo vertonen kortere of meer ‘polaire’ lineaire alkanen, met uitzondering van hexaan, een verhoogde lichte nafta-opbrengst met een relatieve stijging van 57% van hexadecaan naar heptaan. Deze toename kan toegeschreven worden aan de betere extracties van onstabiele tussenproducten zoals HMF door meer polaire solventen met een snellere stabilisatie van deze onstabiele componenten tot gevolg. Ook htRu/C volgt dit patroon met een toename van lichte nafta-opbrengst met bijna 54% van hexadecaan naar heptaan (Figuur 23, Tabel 13). Ru/C vertoont echter, zoals weergegeven in Figuur 23 (a), een andere trend waarbij de lichte nafta-opbrengst nagenoeg gelijk blijft voor de verschillende solventen met een opbrengst rond 68 -70%. Ten opzichte van dodecaan is wel een lichte daling van 9% voor hexadecaan waar te nemen (Tabel 13).

Een mogelijke hypothese voor de quasi gelijke lichte nafta-opbrengst verkregen met Ru/C over de verschillende solventen, is dat het reactiemechanisme van de katalysator toch via de sorbitol *pathway* verloopt. Aangezien sorbitol een stabiel molecule is, speelt de extractiesnelheid van het organisch solvent bijgevolg een minder belangrijke rol. Deze hypothese is echter tegenstrijdig met de literatuur waarbij aangegeven wordt dat sorbitolroute in de zure condities van het LPctoN-proces aanleiding geeft tot isosorbide, wat de verdere omzetting naar alkanen bemoeilijkt. Deze hypothese wordt in 13.2.4 verder onderzocht door sorbitol te hydrodeoxygeneren. Hierbij wordt slechts een lichte nafta-opbrengst van 16% bekomen wat de hypothese van de sorbitolroute voor Ru/C echter ontkracht.



Figuur 23: Invloed van de ketenlengte van de lineaire alkanen op de lichte nafta-opbrengst (a) en de hexaanopbrengst (b) voor het LPctoN-proces uitgevoerd met Ru/C (oranje, ■), htRu/C (groen, ▲) en htTSA(2)Ru/C (blauw, ●). De lineaire alkanen worden gebruikt als organisch solvent in het LPctoN-proces en staan op de x-as in functie van het aantal koolstofatomen uitgezet. Reactiecondities: 2 g cellulose (vivapur); 0,25 g htTSA(2)Ru/C; 30 mL H₂O en 10 mL organisch solvent; 50 bar H₂ op KT; 220 °C; 5 h.

Een mogelijke verklaring voor het verschil in totale opbrengst tussen de gemodificeerde katalysatoren (htRu/C en htTSA(2)Ru/C) en Ru/C, berust op de metaaldispersie. Voor katalysatoren met een lager gehalte aan actieve Ru-sites is vermoedelijk een betere extractie nodig om de reactieve-intermediären te stabiliseren. Hierdoor is het effect van de polariteit van het solvent meer uitgesproken bij de gemodificeerde katalysatoren. Voor Ru/C met veel actieve sites, begint dit effect pas lichtjes op te treden tussen dodecaan en hexadecaan. Hieruit blijkt dat bij meer actieve sites de extractie ter stabilisatie van de intermediären vermoedelijk minder essentieel is.

Naast de totale opbrengst, verschillen de (zuur)gemodificeerde katalysatoren (htRu/C en htTSA(2)Ru/C) en Ru/C ook op vlak van productselectiviteit. Voor htTSA(2)Ru/C en htRu/C vertonen zowel hexaan, pentaan als cyclische C₆ alkanen namelijk dezelfde trend als de totaalopbrengst, waarbij een toename in polariteit een hogere opbrengst van de gevormde componenten impliceert. Zo neemt de hexaanopbrengst van hexadecaan naar heptaan relatief toe met 66% voor htTSA(2)Ru/C en 52% voor htRu/C met een maximum van respectievelijk 58 en 54% . De pentaanvorming voor beide katalysatoren stijgt in absolute waarde met 3% van hexadecaan naar heptaan (Tabel 7 en 13). Hoewel het een kleine toename lijkt betekent dit voor htTSA(2)Ru/C toch een verdubbeling van de pentaanopbrengst.

Voor Ru/C katalysator vertonen de verschillende componenten echter niet dezelfde trend als de totaalopbrengst die quasi gelijk blijft voor de verschillende solventen. Zo neemt de hexaanopbrengst eerst relatief toe met 20% richting meer apolaire of langere alkanen waarna de opbrengst ongeveer constant blijft rond 42%. De pentaanopbrengst vertoont dan weer een uitgesproken toename richting de meer polaire solventen. Zo verdubbelt de pentaanopbrengst van hexadecaan naar heptaan (van 9 naar 22%).

Tabel 13: logaritmische partiticoëfficiënt (Log P bepaald met ChemDraw) en de opbrengsten verkregen met de verschillende organische solventen met Ru/C en htRu/C als katalysator in het LPCtoN-proces.

Solvent	Log P	Opbrengst (mol% C)				
		Hexaan	Cyclische C ₆ alkanen	Pentaan	Andere alkanen	Lichte nafta ^(a)
Ru/C						
Heptaan	3,42	35	4	22	5	68
Decaan	4,67	42	6	16	4	71
Dodecaan	5,51	43	7	12	3	69
Hexadecaan	7,18	41	7	9	2	63
htRu/C						
Heptaan	3,42	54	8	10	3	80
Decaan	4,67	46	9	9	3	72
Dodecaan	5,51	39	9	4	2	62
Hexadecaan	7,18	35	9	3	1	52

Reactiecondities: 2 g Vivapur₂, 4,8 g TSA; 0,25 g katalysator (Ru/C of htRu/C); 10 mL solvent en 30 mL H₂O; 50 bar H₂; 220 °C; 5 h. ^(a) Lichte nafta: Som van de alkaanproducten en zuurstofhoudende componenten

Een mogelijke verklaring voor de omgekeerde selectiviteit voor vorming van hexaan en pentaan bij Ru/C is als volgt: solventen met een hogere polariteit vertonen een betere interactie met water waardoor decarbonylatiereacties in de organische fase makkelijker kunnen voorkomen met een hogere pentaanopbrengst als gevolg. Want zoals eerder vermeld, is de decarbonylatie ter vorming van pentaan metaal geïnitieerd en de dehydratatie en hydrogenatie ter vorming van hexaan zuur geïnitieerd.

Samengevat vertonen htTSA(2)Ru/C en htRu/C enerzijds een verschil in totale opbrengst waarbij met meer polaire solventen een hogere alkaanopbrengst verkregen wordt en vertonen beide katalysatoren een gelijke productselectiviteit aangezien de gevormde componenten dezelfde trend volgen. Anderzijds vertoont Ru/C een nagenoeg gelijke totaalopbrengst voor de verschillende solventen waarbij de productselectiviteit over de solventen echter wel verschilt.

13.2.4 Sorbitol HDO

Door de sorbitol HDO onder dezelfde reactiecondities als het LPCtoN-proces uit te voeren is onderzocht of de omzetting van cellulose naar alkanen via de sorbitol-*pathway* verloopt. Zoals weergegeven in Tabel 14 wordt de helft van het sorbitol voor de drie katalysatoren (Ru/C, htRu/C en htTSA(2)Ru/C) ongeveer omgezet in het stabiele molecule isosorbide en wordt slechts een zeer lage lichte nafta-opbrengst bekomen.

Uit Tabel 14 blijkt wel dat een toename in zuurheid en lagere metaaldispersie zorgt voor een enigszins lagere opbrengst van lichte nafta en een toename in vorming van isosorbide. Dit resultaat kan verklaard worden doordat (i) de sorbitolroute een structuur-onafhankelijke reactie is, waarbij een toename in actieve sites (hogere metaaldispersie) een hogere lichte nafta-opbrengst oplevert en (ii) de vorming van isosorbide zuur geïnitieerd is waardoor de grootste opbrengst aan isosorbide bekomen wordt met de zuurgemodificeerde katalysator.

Bij de sorbitol hydrodeoxygenatiereactie wordt gestart met hoge sorbitolconcentratie wat wellicht een invloed kan uitoefenen op de reactie. Bij het LPCtoN-proces wordt immers gestart met cellulose waardoor, indien alkanen via de sorbitolroute gevormd worden, sorbitol geleidelijk vrijkomt. Om dit effect te onderzoeken is een *fed-batch* uitvoering aangewezen waarbij de graduele vrijlating van sorbitol nagebootst wordt. Deze benadering is in de literatuur reeds onderzocht en hierbij is zelfs een lagere lichte nafta-opbrengst bekomen in vergelijking met een *batch* reactie.⁵⁶

Samengevat vertonen de drie katalysatoren een zeer lage lichte nafta-opbrengst. Dit bewijst dat alkanen onder deze condities met geen enkele katalysator op een efficiënte manier via de sorbitolroute gevormd kunnen worden.

Tabel 14: De opbrengsten van isosorbide in de waterfase en de lichte nafta-componenten in de organische fase bij de verschillende katalysatoren.

Katalysator	Metaaldispersie (%)	Opbrengst (mol% C)			
		Waterfase	Organische fase		
		Isosorbide	Hexaan	Pentaaan	Lichte nafta
Ru/C	40	46	6	5	16
htRu/C	23	47	6	5	15
htTSA(2)Ru/C	10	52	4	2	11

Reactiecondities: 2 g sorbitol; 4,8 g TSA; 0,25 g katalysator; 30 mL H₂O en 10 mL decaan; 50 bar op KT; 220 °C; 3 h.

13.3 Besluit

In het bifasisch katalytische LPCtoN-systeem is Ru in combinatie met koolstof als dragermateriaal de beste redoxykatalysator. Bovendien is Ru ten opzichte van de andere gebruikte metalen veruit het goedkoopste metaal.

Het gevolgde reactiemechanisme wordt beïnvloed door onder meer het bifasische systeem, de zuurheid en de metaaldispersie van de katalysator. Zo wordt de vorming van alkanen via de HMF-route vermoedelijk gepromoot door het gebruik van een bifasisch systeem. De selectiviteit voor de HMF-route, ten opzichte van de sorbitol *pathway*, wordt verder gestimuleerd door een verlaging, weliswaar tot een bepaald niveau, van de metaaldispersie. De meer geclusterde en meer egale Ru-oppervlakken (lagere Ru-dispersie) bevorderen vermoedelijk de planaire adsorptie van HMF en het verminderd aantal actieve Ru-sites vertraagt mogelijk de sorbitolroute.

Toevoeging van het homogene zuur (TSA) aan de redoxkatalysator heeft enerzijds een indirect effect op de selectiviteit voor de HMF-route. De strenge zure condities tijdens de hydrothermale behandeling van Ru/C leiden namelijk tot een verlaging van de metaaldispersie. Anderzijds beïnvloedt TSA op de redoxkatalysator de productselectiviteit. De verhoogde zuur/metaalverhouding promoot de zuur geïnitieerde reacties (*e.g.* vorming van hexaan, MCP) en de producten gevormd met metaal geïnitieerde reacties (*e.g.* pentaan) vertonen een lagere opbrengst.

De relatie met het solvent is verschillend voor Ru/C en de (zuur)behandelde katalysatoren (htRu/C en htTSA(2)Ru/C). Voor de (zuur)behandelde katalysatoren zorgt een toename in polariteit van het solvent voor een verhoogde opbrengst en verandert de productselectiviteit niet over de verschillende solventen. Ru/C daarentegen vertoont een quasi gelijke lichte nafta-opbrengst voor de verschillende solventen maar de productselectiviteit over de solventen verschilt echter wel.

De zeer lage lichte nafta-opbrengsten verkregen met de HDO van sorbitol bewijzen tot slot dat geen enkele katalysator (Ru/C, htRu/C en htTSA(2)Ru/C) op een efficiënte manier alkanen via de sorbitolroute vormt. Hierdoor kan besloten worden dat de HMF-route voor de drie katalysatoren nog steeds de belangrijkste *pathway* is.

Algemene bespreking en besluit

De eindigheid en het vervuilend karakter van fossiele grondstoffen maken de zoektocht naar hernieuwbare alternatieven in de chemische industrie brandend actueel. Biomassa, en meer bepaald lignocellulose, kan als duurzame en hernieuwbare koolstofbron ingezet worden voor de productie van chemicaliën, materialen en brandstofadditieven. Zo is biomassa een uitstekend alternatief voor de productie van fossiel gebaseerde alkanen. Door middel van een COK ontwikkelde *liquid phase cellulose-to-naphtha* (LPCtoN) proces kunnen lichte vloeibare nafta-alkanen selectief gesynthetiseerd worden uit de cellulosefractie.

Het rechtstreekse gebruik van hout als substraat in het LPCtoN-proces was het eerste objectief van dit onderzoek. In samenwerking met het VIB werd de invloed van het ligninegehalte op de hydrodeoxygenatiereactie onderzocht door genetisch gemodificeerde (GG) populieren met een lager ligninegehalte te onderwerpen aan het LPCtoN-proces. De GG populieren vertoonden gelijke fysische structuren met de *wild type* (WT) populier maar verschilden wel op vlak van chemische compositie. Voor de GG populieren verliep de suikerconversie in de hydrodeoxygenatiereactie significant minder efficiënt. Deze verlaging was te verklaren door (i) de hogere suikerbelading van de GG populieren welke meer nevenreacties in de hand werkte en (ii) het hoger gehalte aan het onstabiele hemicellulose hetgeen inefficiënt wordt omgezet onder deze reactiecondities. Voor dit LPCtoN-proces boden de GG populieren bijgevolg geen significante meerwaarde.

Daarnaast werd met een tweestapsproces onderzocht of de verschillende fracties van lignocellulose afzonderlijk en op een efficiënte manier gevaloriseerd konden worden. Ter valorisatie van de ligninecomponenten werd een reductieve katalytische fractionatie (RF) uitgevoerd met berkenhout. De verkregen suikerpulp werd vervolgens gehydrodeoxygeniseerd tot lichte nafta-alkanen waarbij de katalysator van de RF eveneens werd ingezet. Dit tweestapsproces werd uitgevoerd met enerzijds Ru/C, een veelgebruikte katalysator in het RF-proces, en anderzijds htTSA(2)Ru/C, in literatuur beschreven als de optimale katalysator voor het LPCtoN-proces. Dit tweestapsproces vertoonde een lichte voorkeur voor Ru/C. In het RF-proces werd namelijk met Ru/C een hogere delignificatiegraad, ligninemonomeeropbrengst en suikerretentie bekomen waarbij de alkaanopbrengst na hydrodeoxygenatie (HDO) voor beide katalysatoren quasi gelijk was. Tot slot vertoonde de directe hydrodeoxygenatie van berkenhout (eenstapsreactie) nagenoeg dezelfde alkaanopbrengst als het tweestapsproces. De suikerpulpen, met ongeveer 40% minder massa, werden veel efficiënter omgezet tot lichte nafta-alkanen in vergelijking met de houtsubstraten. De tweestapsreactie had bijgevolg als voordeel dat de verschillende stromen van de lignocellulosebron elk afzonderlijk en efficiënt gevaloriseerd werden.

Door in te spelen op het organisch alkaansolvent werd als tweede objectief nagegaan of groene koolstof op een eenvoudige manier geïmplementeerd kan worden in industrieel gangbare fossiele stromen. Onderzoek naar de ketenlengte van de lineaire alkaansolventen toonde aan dat de lichte nafta-opbrengst toenam voor kortere koolstofketens, waarbij een maximum bekomen werd voor heptaan (81%). De extractie-efficiëntie van zuurgevoelige reactie-intermediären zoals HMF wordt mogelijk positief beïnvloed door de verhoogde polariteit van de korte alkanen waardoor minder nevenproducten gevormd worden in het zure waterige milieu. Hexaan vormde met een zeer lage opbrengst (54%) een uitzondering op deze trend. Deze opbrengstdaling was volledig toe te schrijven aan de verlaagde hexaanopbrengst en was mogelijk te verklaren door het principe van Le Chatelier toe te passen op het hydrodeoxygenatieproces. Een overmaat aan hexaan verstoortte het evenwicht van de LPCToN-reactie waardoor de vorming van het hoofdproduct tegengehouden werd.

De optimale water/solvent verhouding werd in het LPCToN-proces ook beïnvloed door de ketenlengte van de lineaire alkanen. Zo verschoof het optimum naar een hoger solventgehalte voor langere alkaanketens. Deze verschuiving was vermoedelijk toe te schrijven aan de lagere extractie-efficiëntie en lagere interactie van het solvent met de waterfase waardoor meer organisch solvent nodig is om de extractie vlot te laten verlopen.

Met de inzet van fossiele solventstromen als organisch solvent werd de implementatie van groene koolstof in industriële naftastromen geëvalueerd. Als fossiel solvent werd gekozen voor petroleum ether en petrol omdat deze solventen bestaan uit alkanen waarbij de lengte van koolstofketen in lijn lag met het beste solvent heptaan. De fossiele stromen werden met het LPCToN-proces aangerijkt met respectievelijk 10 en 9% groene koolstof. Implementatie van dit LPCToN-proces in de huidige aardolieraffinaderij resulteert in 10% hernieuwbare nafta, hetgeen volledig in lijn ligt met de opgelegde EU-richtlijn voor 2020.

Voor de verdere uitwerking van de industriële implementatie van het LPCToN-proces werden twee mogelijke concepten voorgesteld. In het eerste concept werd de geproduceerde lichte naftastroom telkens hergebruikt als organisch solvent in het LPCToN-proces. Op die manier wordt de implementatie van groene koolstof in de fossiele stroom uitgesteld tot na het LPCToN proces waardoor de bioraffinaderij in eerste instantie onafhankelijk werkt van de aardolieraffinaderij. In het tweede concept werd een fossiele naftastroom ingezet als organisch solvent waardoor rechtstreeks een percentage groene koolstof geïmplementeerd wordt. Het tweede concept biedt als voordeel dat per LPCToN-reactie vermoedelijk een hogere opbrengst bekomen wordt ten opzichte van het eerste concept. Nadeel is echter dat de volledige fossiele stroom, in tegenstelling tot het eerste concept, over de hydrodeoxygenatiereactor dient te worden gestuurd.

Buiten het organisch solvent, spelen ook andere factoren een belangrijke rol om de industriële implementatie van het LPCToN-proces economisch haalbaar te maken. Zo is het van cruciaal belang

dat zowel de waterfase met het homogeen zuur als de redoxkatalysator hergebruikt worden. Na de eerste recuperatie van de waterfase werd echter al een sterke daling (20%) in de lichte nafta-opbrengst bekomen. Deze sterke daling wordt vermoedelijk veroorzaakt door een verlaagde zuurconcentratie in de waterfase. Mogelijke redenen voor de verlaging van de zuurheid waren (i) verlies van het homogeen zuur tijdens recuperatie van de waterfase en (ii) verlies van het zuur door extractie naar de organische fase.

Vervolgens werd voor de eerste recuperatiereactie van de redoxkatalysator een aanzienlijke daling (30%) in totale opbrengst bekomen. Deze daling lag niet in lijn met de literatuur (met slechts een daling van 6%). Ten opzichte van de recuperatiereactie van in de literatuur werd in dit onderzoek slechts met de helft van de katalysatormassa gewerkt waardoor het verlies tijdens de recuperatie van de redoxkatalysator een grotere impact heeft op de lagere startmassa.

Als derde objectief werd getracht de eigenschappen van de redoxkatalysator aan het reactiemechanisme te linken. Ru/C was ten opzichte van verschillende geteste metalen de beste redoxkatalysator in het LPctoN-proces. Een verlaging van de metaaldispersie van Ru/C, weliswaar tot een bepaald niveau, gaf aanleiding tot een hogere lichte nafta-opbrengst. Een mogelijke verklaring was dat de vermindering van het aantal actieve metaalsites, door Ru-clustering, de selectiviteit voor de HMF-route ten opzichte van de sorbitol *pathway*, stimuleerde.

Toevoeging van zuur (TSA) aan de redoxkatalysator had enerzijds een indirect effect op de selectiviteit voor de HMF-route. De strenge zure condities tijdens de hydrothermale behandeling van Ru/C leidden namelijk tot een verlaging van de metaaldispersie. Anderzijds beïnvloedde het zuur op de redoxkatalysator de productselectiviteit. De verhoogde zuur/metaalverhouding promootte de zuur geïnitieerde reacties (e.g. vorming van hexaan, MCP) en de producten gevormd met metaal geïnitieerde reacties (e.g. pentaan) vertoonden een lagere opbrengst.

Tot slot was de relatie met het solvent verschillend voor Ru/C en de gemodificeerde katalysatoren (htRu/C en htTSA(2)Ru/C). Toename in polariteit van het solvent gaf voor (zuur)behandelde katalysatoren een verhoogde opbrengst maar de productselectiviteit bleef gelijk over de verschillende solventen. Ru/C daarentegen vertoonde een quasi gelijke lichte nafta-opbrengst waarbij de productselectiviteit over de solventen echter wel veranderde. Zo nam de pentaanopbrengst ten opzichte van de andere componenten aanzienlijk toe richting de meer polaire solventen.

Het verschil in totale opbrengst tussen de gemodificeerde katalysatoren en Ru/C was mogelijk te verklaren door de metaaldispersie. Voor katalysatoren met een lager gehalte aan actieve Ru-sites was namelijk een betere extractie, en dus hogere polariteit van het alkaansolvent, nodig om de reactieve-intermediären te stabiliseren. Voor Ru/C met veel actieve sites was deze extractie ter stabilisatie van de componenten vermoedelijk minder essentieel.

De sterke toename van pentaanopbrengst voor Ru/C richting de polaire solventen kon ook met de extractie-efficiëntie verklaard worden. Solventen met een hogere polariteit vertoonden namelijk een betere interactie met water waardoor metaal geïnitieerde decarbonylatiereacties ter vorming van pentaan in de organische fase makkelijker konden voorkomen.

Met het oog op de industriële realisatie van het LPCtoN-proces vloeien tal van nieuwe uitdagingen voort uit deze masterproef. Een eerste uitdaging is de implementatie van het LPCtoN-proces economisch haalbaar te maken. Hiervoor dienen de homogene en heterogene katalysatoren van het proces gerecupereerd te worden wat aan einde van deze masterproef reeds getest werd met enkele testreacties. Kan de recuperatie van de katalysator echter op een efficiëntere manier doorgaan? Met welke startmassa van katalysator kan best gewerkt worden zodat een licht verlies tijdens de recuperatie nagenoeg geen effect heeft op het LPCtoN-proces? Verder dient te worden onderzocht in hoeverre de zuurconcentratie tijdens de waterfaserecuperatie verlaagt en waar het verlies optreedt. Indien het organische solvent een groot aandeel van het zuur extraheert, kan dan bijgevolg een organisch solvent aangewend worden waarbij deze extractie niet voorkomt? Wat voor invloed heeft dit organisch solvent vervolgens op het LPCtoN-proces?

Een tweede uitdaging is de verdere realisatie van de rechtstreekse aanrijking van een benzinestroom met groene koolstof. Voor deze rechtstreekse implementatie van de groene koolstof dient het lichte naftamengsel een hoger OG te hebben waardoor *reforming* van het mengsel noodzakelijk is. De lineaire alkanen, het hoofdbestanddeel van het gevormde naftamengsel, dienen namelijk maximaal omgezet te worden naar cyclische en vertakte componenten. In tegenstelling tot een fossiele naftastroom bevat het gevormde naftamengsel echter nog zuurstofhoudende componenten. Hoe beïnvloeden deze componenten de *reforming* van het mengsel? Met een standaard *reforming* opstelling kan nagegaan worden welke componenten bekomen worden met het lichte naftamengsel en welk OG hieruit resulteert. Bovendien dient onderzocht te worden met welke katalysator deze *reforming* efficiënt kan plaatsvinden.

Referentielijst

1. United Nations Department of Economic and Social Affairs. Population Division - World Population Prospects 2015. (2015). Available at: <https://esa.un.org/unpd/wpp/Download/Standard/Population/>. (Accessed: 9th October 2016)
2. International Energy Agency. *World Energy Outlook 2014*. (2014).
3. International Energy Agency. Key world energy statistics. (2016).
4. Achilias, D. S., Roupakias, C. & Megalokononimos, P. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *J. Hazard. Mater.* **149**, 536–542 (2007).
5. Höök, M. & Tang, X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change - A review. *Energy Policy* **52**, 797–809 (2013).
6. Demirbas, A. *Biorefineries For Biomass Upgrading Facilities*. (2010).
7. The consequences of climate change. *Science* **342**, 1171 LP-1172 (2013).
8. International Energy Agency. *Energy and Air Pollution*. (2016).
9. Ehrlich, P. R. & Pringle, R. M. Where does biodiversity go from here? A grim business-as-usual forecast and a hopeful portfolio of partial solutions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **105 Suppl**, 11579–11586 (2008).
10. European Commission. *The Paris Protocol - A blueprint for tackling global climate change beyond 2020*. (2015).
11. Lonza, L., Hass, H., Maas, H., Reid, A. & Rose, K. *EU renewable energy targets in 2020: Analysis of scenarios for transport fuels. JCR, EUCAR and CONCAWE* (2011).
12. Alonso, D. M., Bond, J. Q. & Dumesic, J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chem.* **12**, 1493–1513 (2010).
13. Kamm, B. & Kamm, M. Principles of biorefineries. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **64**, 137–145 (2004).
14. Deneyer, A. *et al.* Alkane production from biomass: chemo-, bio- and integrated catalytic approaches. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **29**, 40–48 (2015).
15. European Commission. 2020 Energy Strategy. Available at: <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy/2020-energy-strategy>. (Accessed: 8th October 2016)
16. Gallezot, P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 1538–58 (2012).
17. Ragauskas, A. J. *et al.* The path forward for biofuels and biomaterials. *Science* **311**, 484–489 (2006).
18. Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K. & Dalai, A. K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**, 578–597 (2010).
19. First generation Biofuels. (2010). Available at: <http://biofuel.org.uk/first-generation-biofuels.html>. (Accessed: 8th October 2016)
20. Ladanai, S. & Vinterbäck, J. *Global Potential of Sustainable Biomass for Energy. SLU, Institutionen för energi och teknik Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Energy and Technology* (2009).
21. Dusselier, M., Mascal, M. & Sels, B. in *Selective Catalysis for Renewable Feedstocks and Chemicals* 13–35 (2014).

22. Carriquiry, M. A., Du, X. & Timilsina, G. R. Second generation biofuels: Economics and policies. *Energy Policy* **39**, 4222–4234 (2011).
23. Laursen, W. Students take a green initiative. *Green Chem.* 32–34 (2006).
24. Kumar, A., Gupta, R., Shrivastava, B., Khalsa, Y. P. & Kuhad, R. C. Xylanase production from an alkalophilic actinomycete isolate *Streptomyces* sp. RCK-2010, its characterization and application in saccharification of second generation biomass. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **74**, 170–177 (2012).
25. Rommens, T. & Suetens, E. Het potentieel van biobrandstoffen van de tweede generatie. (2009).
26. Mosier, N. *et al.* Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* **96**, 673–686 (2005).
27. Somerville, C. Cellulose Synthesis in Higher Plants. *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.* **22**, 53–78 (2006).
28. Sathitsuksanoh, N., George, A. & Zhang, Y.-H. P. New lignocellulose pretreatments using cellulose solvents: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **88**, 169–180 (2013).
29. Delcour, J. *Levensmiddelenchemie en -controle*. (2015).
30. Chen, H. *Biotechnology of Lignocellulose. Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice* (Springer Netherlands, 2014).
31. Isikgor, F. H. & C. Remzi Becer. Lignocellulosic Biomass: a sustainable platform for production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.* **6**, 4497–4559 (2015).
32. Burton, R. A., Gidley, M. J. & Fincher, G. B. Heterogeneity in the chemistry, structure and function of plant cell walls. *Nat. Chem. Biol.* **6**, 724–732 (2010).
33. Lee, H. V., Hamid, S. B. A. & Zain, S. K. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: Structure and chemical process. *Sci. World J.* **2014**, (2014).
34. Ravachol, J. *et al.* Mechanisms involved in xyloglucan catabolism by the cellulosome-producing bacterium *Ruminiclostridium cellulolyticum*. *Sci. Rep.* **6**, 22770 (2016).
35. Sims, R. & Taylor Michael. *From 1st- to 2nd- Generation Biofuel Technologies*. IEA Bioenergy (2008).
36. Ho, D. P., Ngo, H. H. & Guo, W. A mini review on renewable sources for biofuel. *Bioresour. Technol.* **169**, 742–749 (2014).
37. Ree, R. & Annevelink, E. *Status Report Biorefinery 2007. Agrotechnology & Food Science* (2007).
38. Chheda, J. N., Huber, G. W. & Dumesic, J. A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 7164–7183 (2007).
39. Deneyer, A. *et al.* Compositional and structural feedstock requirements of a liquid phase cellulose-to-naphtha process in a carbon- and hydrogen-neutral biorefinery context. *Green Chem.* **18**, 5594–5606 (2016).
40. Bhutto, A. W. *et al.* Progress in the production of biomass-to-liquid biofuels to decarbonize the transport sector - prospects and challenges. *RSC Adv.* **6**, 32140–32170 (2016).
41. Jong, E. De & Jungmeier, G. *Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries. Industrial Biorefineries and White Biotechnology* (2015).
42. Lautala, P. T. *et al.* Opportunities and Challenges in the Design and Analysis of Biomass Supply Chains. *Environ. Manage.* **56**, 1397–1415 (2015).
43. Climent, M. J., Corma, A. & Iborra, S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chem.* **16**, 516–547 (2014).

44. Rahimi, N. & Karimzadeh, R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Appl. Catal. A Gen.* **398**, 1–17 (2011).
45. Van Geem, K. M. *et al.* Automatic reaction network generation using RMG for steam cracking of n-hexane. *AIChE J.* **52**, 718–730 (2006).
46. Sels, B. *Heterogeneous Catalysis*. (2016).
47. Carlson, T. R., Vispute, T. P. & Huber, G. W. Green gasoline by catalytic fast pyrolysis of solid biomass derived compounds. *ChemSusChem* **1**, 397–400 (2008).
48. Sutton, A. D. *et al.* The hydrodeoxygenation of bioderived furans into alkanes. *Nat. Chem.* **5**, 428–32 (2013).
49. Van Oers, P. J. . in *Chemische feitelijkheden - Benzine* 1–11 (1992).
50. Oseev, A., Zubtsov, M. & Lucklum, R. Octane number determination of gasoline with a phononic crystal sensor. *Procedia Eng.* **47**, 1382–1385 (2012).
51. Han, W. Q. & Yao, C. De. Research on high cetane and high octane number fuels and the mechanism for their common oxidation and auto-ignition. *Fuel* **150**, 29–40 (2015).
52. Flagan, R. C. & Seinfeld, J. H. in *Fundamentals of Air Pollution Engineering* 226–287 (1988).
53. Mériaudeau, P. & Naccache, C. Dehydrocyclization of Alkanes Over Zeolite-Supported Metal Catalysts: Monofunctional or Bifunctional Route. *Catal. Rev.* **39**, 5–48 (1997).
54. Valavarasu, G. & Sairam, B. Light Naphtha Isomerization Process: A Review. *Pet. Sci. Technol.* **31**, 580–595 (2013).
55. Demirbas, A., Balubaid, M. a., Basahel, a. M., Ahmad, W. & Sheikh, M. H. Octane Rating of Gasoline and Octane Booster Additives. *Pet. Sci. Technol.* **33**, 1190–1197 (2015).
56. Op de Beeck, B. *et al.* Direct catalytic conversion of cellulose to liquid straight-chain alkanes. *Energy Environ. Sci.* **8**, 230–240 (2015).
57. Rahimi, N. & Karimzadeh, R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Appl. Catal. A Gen.* **398**, 1–17 (2011).
58. Fadhil, M., Zhao, D. & Soh, A. Polypropylene. *ICIS Chem. Bus.* **286**, 34 (2014).
59. Gross, E. New uses grow polypropylene. *Text. World* **150**, 69–72 (2000).
60. Noriman, N. Z. & Ismail, H. Properties of styrene butadiene rubber (SBR)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (NBRr) blends: The effects of carbon black/silica (CB/Sil) hybrid filler and silane coupling agent, Si69. *J. Appl. Polym. Sci.* **124**, 19–27 (2012).
61. Weddle, N. Butadiene. *ICIS Chem. Bus.* **283**, 35 (2013).
62. Luttrell, W. E. & Conley, N. L. Benzene. *J. Chem. Heal. Saf.* **18**, 32–33 (2011).
63. Verboekend, D., Liao, Y., Schutyser, W. & Sels, B. F. Alkylphenols to phenol and olefins by zeolite catalysis: a pathway to valorize raw and fossilized lignocellulose. *Green Chem.* **18**, 297–306 (2016).
64. Jenkins, S. Aniline Production from Nitrobenze (Liquid-Phase). *Chem. Eng.* **123**, 48 (2016).
65. Flegiel, F., Sharma, S. & Rangaiah, G. P. Development and Multiobjective Optimization of Improved Cumene Production Processes. *Mater. Manuf. Process.* **30**, 444–457 (2015).
66. Luttrell, W. E. & Lyiza, C. Cyclohexane. *J. Chem. Heal. Saf.* **17**, 33–34 (2010).
67. Luttrell, W. E. & Klaassen, G. R. Adipic acid. *J. Chem. Heal. Saf.* **23**, 44–46 (2016).
68. Yu, H. *et al.* Selective Catalysis of the Aerobic Oxidation of Cyclohexane in the Liquid Phase by Carbon Nanotubes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **50**, 3978–3982 (2011).
69. Buss, W. C. & Hughes, T. R. Method of dehydrocyclizing alkanes. US 4435283A (1984).

70. Xia, Q. *et al.* Direct hydrodeoxygenation of raw woody biomass into liquid alkanes. *Nat. Commun.* **7**, 11162 (2016).
71. Zhang, L., Xu, C. (Charles) & Champagne, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Convers. Manag.* **51**, 969–982 (2010).
72. Elliott, D. C., Biller, P., Ross, A. B., Schmidt, A. J. & Jones, S. B. Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. *Bioresour. Technol.* **178**, 147–156 (2015).
73. Huber, G. W., Sara, I. & Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass. *Chem Rev.* **2**, 4044–4098 (2006).
74. Babu, S. P. Thermal gasification of biomass technology developments: End of task report for 1992 to 1994. *Biomass and Bioenergy* **9**, 271–285 (1995).
75. Jahangiri, H., Bennett, J., Mahjoubi, P., Wilson, K. & Gu, S. A Review of Advanced Catalyst Development for Fischer-Tropsch Synthesis of Hydrocarbons from Biomass Derived Syn-Gas. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 2210–2229 (2014).
76. Heidenreich, S. & Foscolo, P. U. New concepts in biomass gasification. *Prog. Energy Combust. Sci.* **46**, 72–95 (2015).
77. Devi, L., Ptasinski, K. J. & Janssen, F. J. J. G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy* **24**, 125–140 (2002).
78. Wang, S., Yin, Q., Guo, J., Ru, B. & Zhu, L. Improved Fischer-Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalysts. *Fuel* **108**, 597–603 (2013).
79. Dalil, M., Sohrabi, M. & Royaei, S. J. Application of nano-sized cobalt on ZSM-5 zeolite as an active catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. *J. Ind. Eng. Chem.* **18**, 690–696 (2012).
80. Kang, S.-H. *et al.* ZSM-5 supported cobalt catalyst for the direct production of gasoline range hydrocarbons by Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. Letters* **141**, 1464 (2011).
81. Bessell, S. Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **126**, 235–244 (1995).
82. Serrano-Ruiz, J. C., Wang, D. & Dumesic, J. A. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone. *Green Chem.* **12**, 574–577 (2010).
83. Alonso, D. M., Bond, J. Q., Serrano-Ruiz, J. C. & Dumesic, J. A. Production of liquid hydrocarbon transportation fuels by oligomerization of biomass-derived C₉ alkenes. *Green Chem.* **12**, 992–999 (2010).
84. Gayubo, A. G. *et al.* Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. II. Aldehydes, Ketones, and Acids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 2619–2626 (2004).
85. Baliban, R. C., Elia, J. A. & Floudas, C. A. Biomass and natural gas to liquid transportation fuels: Process synthesis, global optimization, and topology analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 3381–3406 (2013).
86. Iwasa, N., Yoshikawa, M., Nomura, W. & Arai, M. Transformation of methanol in the presence of steam and oxygen over ZnO-supported transition metal catalysts under steam reforming conditions. *Appl. Catal. A Gen.* **292**, 215–222 (2005).
87. Collignon, F., Loenders, R., Martens, J. A., Jacobs, P. A. & Poncelet, G. Liquid Phase Synthesis of MTBE from Methanol and Isobutene over Acid Zeolites and Amberlyst-15. *J. Catal.* **182**, 302–312 (1999).
88. Tower, C. *Biotechnology of Lignocellulose Materials*. **218419139**, (2013).
89. Venkatakrishnan, V. K., Delgass, W. N., Ribeiro, F. H. & Agrawal, R. Oxygen removal

- from intact biomass to produce liquid fuel range hydrocarbons via fast-hydropyrolysis and vapor-phase catalytic hydrodeoxygenation. *Green Chem.* **17**, 178–183 (2015).
90. Mohan, D., Pittman, C. U. & Steele, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil : A Critical Review. *Energy & Fuels* **20**, 848–889 (2006).
 91. Bridgwater, A. V. Catalysis in thermal biomass conversion. *Appl. Catal. A Gen.* **116**, 5–47 (1994).
 92. Bridgwater, A. V. A survey of thermochemical biomass processing activities. *Biomass* **22**, 279–292 (1990).
 93. Peacocke, G. V. C., Russell, P. A., Jenkins, J. D. & Bridgwater, A. V. Physical properties of flash pyrolysis liquids. *Biomass and Bioenergy* **7**, 169–177 (1994).
 94. Czernik, S. & Bridgwater, A. V. Overview of Application of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy and Fuels* **18**, 590–598 (2004).
 95. Saidi, M. *et al.* Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. *Energy Environ. Sci.* **7**, 103–129 (2014).
 96. Ikura, M., Stanciulescu, M. & Hogan, E. Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel. *Biomass and Bioenergy* **24**, 221–232 (2003).
 97. Xu, Y., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q. & Liang, W. Upgrading of the liquid fuel from fast pyrolysis of biomass over MoNi/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Appl. Energy* **87**, 2886–2891 (2010).
 98. Xinghua, Z., Tiejun, W., Longlong, M. & Chuangzhi, W. Aqueous-phase catalytic process for production of pentane from furfural over nickel-based catalysts. *Fuel* **89**, 2697–2702 (2010).
 99. Singh, N. R., Mallapragada, D. S., Agrawal, R. & Tyner, W. E. Economic analysis of novel synergistic biofuel (H₂-Bioil) processes. *Biomass Convers. Biorefinery* **2**, 141–148 (2012).
 100. Toor, S. S., Rosendahl, L. & Rudolf, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy* **36**, 2328–2342 (2011).
 101. Bajpai, P. *Green Chemistry and Sustainability in Pulp and Paper Industry*. (Springer, 2015).
 102. Van den Bosch, S. *et al.* Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1748–1763 (2015).
 103. Bajpai, P. *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production*. (Springer, 2016).
 104. Vargas, L. *et al.* Improving total saccharification yield of Arabidopsis plants by vessel-specific complementation of caffeoyl shikimate esterase (cse) mutants. *Biotechnol. Biofuels* **9**, 1–16 (2016).
 105. Mansfield, S. D., Kang, K. Y. & Chapple, C. Designed for deconstruction - poplar trees altered in cell wall lignification improve the efficacy of bioethanol production. *New Phytol.* **194**, 91–101 (2012).
 106. Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J. & Boerjan, W. Lignin Biosynthesis and Structure. *Plant Physiol.* **153**, 895–905 (2010).
 107. Van Acker, R. *et al.* Lignin biosynthesis perturbations affect secondary cell wall composition and saccharification yield in Arabidopsis thaliana. *Biotechnol. Biofuels* **6**, 46 (2013).
 108. Van Acker, R. *et al.* Improved saccharification and ethanol yield from field-grown transgenic poplar deficient in cinnamoyl-CoA reductase. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 845–850 (2014).

109. Hermann, W., Bosshard, P. & Hung, E. *An assessment of biomass feedstock and conversion research opportunities. Global Climate and Energy Project Biomass Assessment* (2005).
110. Lee, J.-W. *et al.* Biological pretreatment of softwood *Pinus densiflora* by three white rot fungi. *J. Microbiol.* **45**, 485–491 (2007).
111. Palmowski, L. M. & Müller, J. A. Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* **41**, 155–162 (2000).
112. Hendriks, A. T. W. M. & Zeeman, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* **100**, 10–18 (2009).
113. Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J. & Stroeve, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Ind Eng Chem Res* **48**, 3713 – 3729 (2009).
114. Lamminpää, K., Ahola, J. & Tanskanen, J. Kinetics of Xylose Dehydration into Furfural in Formic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 6297–6303 (2012).
115. Nguyen, Q., Tucker, M. & Keller, F. Two-stage dilute-acid pretreatment of softwoods. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **84–86**, 561–76 (2000).
116. Kim, J. S., Lee, Y. Y. & Kim, T. H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* **199**, 42–48 (2016).
117. Galkin, M. V. & Samec, J. S. M. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery. *ChemSusChem* **9**, 1544–1558 (2016).
118. Suhr, M. *et al.* *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp , Paper and Board.* (2015).
119. Zhang, K., Pei, Z. & Wang, D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review. *Bioresour. Technol.* **199**, 21–33 (2016).
120. Schutyser, W. *et al.* Influence of bio-based solvents on the catalytic reductive fractionation of birch wood. *Green Chem.* **17**, 5035–5045 (2015).
121. Van den Bosch, S. *et al.* Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood. *Chem. Commun.* **51**, 13158–13161 (2015).
122. Renders, T. *et al.* Influence of Acidic (H₃PO₄) and Alkaline (NaOH) Additives on the Catalytic Reductive Fractionation of Lignocellulose. *ACS Catal.* **6**, 2055–2066 (2016).
123. Shuai, L. *et al.* Formaldehyde stabilization facilitates lignin monomer production during biomass depolymerization. *Science (80-.).* **354**, 329–333 (2016).
124. Bensah, E. C. & Mensah, M. Chemical pretreatment methods for the production of cellulosic ethanol: Technologies and innovations. *Int. J. Chem. Eng.* **2013**, (2013).
125. Li, H., Wang, W. & Deng, J.-F. Glucose Hydrogenation to Sorbitol over a Skeletal Ni-P Amorphous Alloy Catalyst (Raney Ni-P). *J. Catal.* **191**, 257–260 (2000).
126. Huber, G. W., Cortright, R. D. & Dumesic, J. A. Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 1549–1551 (2004).
127. Xi, J. *et al.* Production of hexane from sorbitol in aqueous medium over Pt / NbOPO₄ catalyst. *Applied Catal. B, Environ.* **181**, 699–706 (2016).
128. Mehdi, H. *et al.* Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: From Sucrose to Levulinic Acid, γ -Valerolactone, 1,4-Pentanediol, 2-Methyl-tetrahydrofuran, and Alkanes. *Top. Catal.* **48**, 49–54 (2008).
129. Bond, J. Q., Alonso, D. M., Wang, D., West, R. M. & Dumesic, J. A. Integrated Catalytic

- Conversion of γ -Valerolactone to Liquid Alkenes for Transportation Fuels *Science*. **327**, 1110–1114 (2010).
130. Bond, J. Q., Wang, D., Alonso, D. M. & Dumesic, J. A. Interconversion between γ -valerolactone and pentenoic acid combined with decarboxylation to form butene over silica/alumina. *J. Catal.* **281**, 290–299 (2011).
 131. Serrano-Ruiz, J. C., Braden, D. J., West, R. M. & Dumesic, J. A. Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen. *Appl. Catal. B Environ.* **100**, 184–189 (2010).
 132. Chatterjee, M. *et al.* Production of linear alkane via hydrogenative ring opening of a furfural-derived compound in supercritical carbon dioxide. *Green Chem.* **12**, 779–782 (2010).
 133. Corma, A., de la Torre, O. & Renz, M. High-Quality Diesel from Hexose- and Pentose-Derived Biomass Platform Molecules. *ChemSusChem* **4**, 1574–1577 (2011).
 134. Corma, A., de la Torre, O., Renz, M. & Vollandier, N. Production of High-Quality Diesel from Biomass Waste Products. *Angew. Chemie Int. Ed.* **50**, 2375–2378 (2011).
 135. Liu, S., Tamura, M., Nakagawa, Y. & Tomishige, K. One-pot conversion of cellulose into n-hexane over the Ir-ReOx/SiO₂ catalyst combined with HZSM-5. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2**, 1819–1827 (2014).
 136. Foster, C. E., Martin, T. M. & Pauly, M. Comprehensive Compositional Analysis of Plant Cell Walls (Lignocellulosic biomass) Part II: Carbohydrates. *J. Vis. Exp.* 1837 (2010).
 137. Fukushima, R. S. & Kerley, M. S. Use of Lignin Extracted from Different Plant Sources as Standards in the Spectrophotometric Acetyl Bromide Lignin Method. *J. Agric. Food Chem.* **59**, 3505–3509 (2011).
 138. Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E. & Conrad, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text. Res. J.* **29**, 786–794 (1959).
 139. Vanholme, R. *et al.* Caffeoyl Shikimate Esterase (CSE) Is an Enzyme in the Lignin Biosynthetic Pathway in Arabidopsis. *Science*. **341**, 1103–1106 (2013).
 140. Ennaert, T. *et al.* The importance of pretreatment and feedstock purity in the reductive splitting of (ligno)cellulose by metal supported USY zeolite. *Green Chem.* **18**, 2095–2105 (2016).
 141. Sundin, L. *et al.* Mutation of the Inducible Arabidopsis Thaliana Cytochrome P450 Reductase Alters Lignin Composition and Improves Saccharification. *Plant Physiol.* **166**, 1956–1971 (2014).
 142. Patil, S. K. R. & Lund, C. R. F. Formation and Growth of Humins via Aldol Addition and Condensation during Acid-Catalyzed Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural. *Energy & Fuels* **25**, 4745–4755 (2011).
 143. Dee, S. J. & Bell, A. T. A Study of the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose Dissolved in Ionic Liquids and the Factors Influencing the Dehydration of Glucose and the Formation of Humins. *ChemSusChem* **4**, 1166–1173 (2011).
 144. Lin, S. Y. & Dence, C. W. in *Methods in Lignin Chemistry* 33–61 (1992).
 145. Roman-Leshkov, Y. & Dumesic, J. A. Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts. *Top. Catal.* **52**, 297–303 (2009).
 146. Saha, B. & Abu-Omar, M. M. Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents. *Green Chem.* **16**, 24–38 (2014).
 147. James G., S. *The Chemistry and Technology of Petroleum: Second Edition, Revised and*

- Expanded*. (1991).
148. Palkovits, R., Tajvidi, K., Ruppert, A. M. & Procelewska, J. Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols. *Chem. Commun.* **47**, 576–578 (2011).
 149. Knözinger, H. & Kochloefl, K. *Heterogeneous catalysis and solid catalysts*. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **1**, (2009).
 150. Ordonsky, V. V, van der Schaaf, J., Schouten, J. C. & Nijhuis, T. A. Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural over Solid Acid Catalysts in a Biphasic System. *ChemSusChem* **5**, 1812–1819 (2012).
 151. González, C., Marín, P., Díez, F. V & Ordóñez, S. Hydrodeoxygenation of Acetophenone over Supported Precious Metal Catalysts at Mild Conditions: Process Optimization and Reaction Kinetics. *Energy & Fuels* **29**, 8208–8215 (2015).
 152. Gucci, L. & Erdohelyi, A. *Catalysis for Alternative Energy Generation*. **58**, (2012).
 153. Nakagawa, Y., Liu, S., Tamura, M. & Tomishige, K. Catalytic Total Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Polyfunctionalized Substrates to Alkanes. *ChemSusChem* **8**, 1114–1132 (2015).
 154. Hu, L. *et al.* Selective Transformation of 5-Hydroxymethylfurfural into the Liquid Fuel 2,5-Dimethylfuran over Carbon-Supported Ruthenium. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 3056–3064 (2014).
 155. Pushkarev, V. V, Musselwhite, N., An, K., Alayoglu, S. & Somorjai, G. a. High structure sensitivity of vapor-phase furfural decarbonylation/hydrogenation reaction network as a function of size and shape of Pt nanoparticles. *Nano Lett.* **12**, 5196–201 (2012).
 156. Plc, J. M. & Management, P. M. Johnson Matthey Base Prices. (2017). Available at: <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-tables>. (Accessed: 21st April 2017)

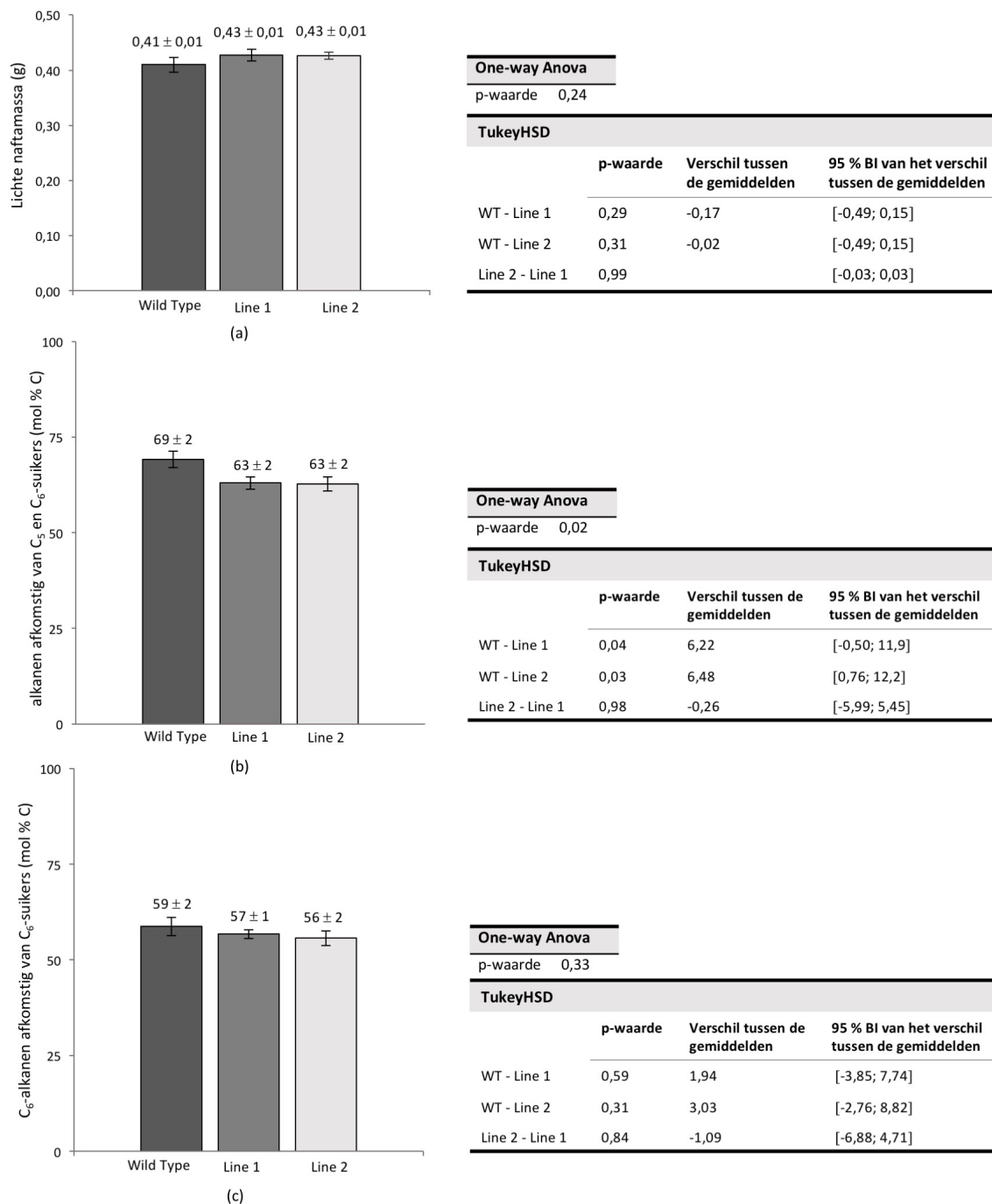
Bijlage A: Lijst van chemicaliën

Tabel 16: Overzicht van de gebruikte chemicaliën met de leverancier, zuiverheid en CAS-nummer van het product.

Product	CAS-nummer	Zuiverheid (%)	Leverancier
2-methylpentaan	107-83-5	≥ 99	Sigma-Aldrich
2,2,4-trimethylpentaan	540-84-1	99,8	Sigma-Aldrich
5-hydroxymethylfurfural	67-470	≥ 99	Sigma-Aldrich
<i>Activated carbon</i> (Norit)	8044-2	-	Cabot Corporation
Avicel PH-101	9004-34-6	-	Sigma-Aldrich
Cyclopentaan	287-92-3	>75	Sigma-Aldrich
Decaan	124-18-5	≥ 99	Sigma-Aldrich
Dodecaan	112-40-3	≥ 99	Sigma-Aldrich
Ethylcyclohexaan	1678-91-7	≥ 99	Sigma-Aldrich
Heptaan	142-82-5	99	Sigma-Aldrich
Hexaan	110-54-3	95	Acros Organics
Hexadecaan	544-76-3	99	Sigma-Aldrich
Nonaan	111-84-2	≥ 99	Sigma-Aldrich
Octaan	111-65-9	≥ 99	Sigma-Aldrich
Pd/C (5% Pd)	7440-05-3	-	Sigma-Aldrich
Petrol (bp: 90-100°C)	8032-32-4	≥ 98,5	Sigma-Aldrich
Petroleum ether (bp 60-80 °C)	101316-46-5	-	Sigma-Aldrich
Rh/C (5% Rh)	7440-16-6	-	Alfa Aesar
Ru(II) Chloride hydraat (35 - 40% Ru)	12898-67-0	-	Acros Organics
Ru/alumina (5% Ru)	7440-18-8	-	Strem Chemicals
<i>Tungstosilicic acid</i> (TSA)	12027-43-9	≥ 95	Sigma-Aldrich

Afkortingen: bp, kookpunt (*boiling point*)

Bijlage B: Statistische testen; One-way Anova en TukeyHSD



Figuur 24: De opbrengsten van de hydrodeoxygenatiereacties van de populieren uitgedrukt in (a) lichte naftamassa (b) alkaanopbrengst (in mol% C) afkomstig van de bruikbare suikers (C₅ en C₆ suikers) en (c) opbrengst van C₆ alkanen (in mol% C) afkomstig van C₆ suikers. Hierbij worden de p-waarden van de One-way ANOVA-testen, die bepalen of er een statistisch significant verschil is tussen het gemiddelde van de onafhankelijke populiertypes weergegeven. Met de TukeyHSD worden de verschillende populiertypes paarsgewijs vergeleken en hierbij wordt voor elk paar de p-waarde, het verschil tussen de gemiddelden en het 95% betrouwbaarheidsinterval (BI) op het gemiddelde, getoond. C₆ alkanen: hexaan, 2-methylpentaan, 3-methylpentaan, methylcyclopentaan en cyclohexaan.

Bijlage C: Klason lignine-inhoud

Bepaling van de Klason lignine-inhoud.

Voor de bepaling van de lignine-inhoud wordt vaak beroep gedaan op de Klason procedure waarbij de zuuronoplosbare ligninefractie of Klason lignine bepaald wordt. De bepaling van de Klason lignine-inhoud van de berk is gebaseerd op de procedure van Lin & Dence en verloopt als volgt:¹⁴⁴ Drie geëxtraheerd houtstalen (1 g) worden in 50 mL bekertjes overgebracht waaraan 15 mL van 72 wt% zwavelzuuroplossing wordt toegevoegd. Dit mengsel wordt voor 2 h geroerd op kamertemperatuur. Vervolgens wordt de inhoud van elke beker overgeplaatst in een kolf met 300 tot 400 mL water. De bekertjes worden gespoeld en water wordt toegevoegd tot een zwavelzuurconcentratie van 3 wt% bereikt is. De verdunde oplossing wordt gedurende 4 h gekookt in een refluxopstelling voor het volume en de zuurconcentratie constant te houden. Hierna wordt het mengsel gefilterd en gewassen met warm water om de zuurresten te verwijderen. De neergeslagen lignine wordt vervolgens overnacht gedroogd in een oven op 80°C. Het gedroogde lignine wordt gewogen en de Klason lignine wordt uiteindelijk gravimetrisch bepaald ten opzichte van de gebruikte houtmassa.

Bijlage D: Overzichtstabel één- en tweestapsproces

Tabel 16: Overzicht van enkele parameters in de reductieve fractionatie en de opbrengsten verkregen in het hydrodeoxygenatieproces. Enerzijds worden de twee katalysatoren (Ru/C en htTSA(2)Ru/C) gebruikt in de reductieve fractionatie gevolgd door de hydrodeoxygenatie van de bekomen suikerpulp (RF:HDO). Anderzijds worden de twee katalysatoren ingezet in de rechtstreeks hydrodeoxygenatie van het berkzaagsel (HDO). Afkortingen: RF, reductieve fractionatie; HDO, hydrodeoxygenatie; *oxygenates*, zuurstofhoudende moleculen.

Type katalysator	RF							HDO					
	Massa berk (g)	Massa pulp (g)	Massa lignine-olie (g)	Monomeeropbrengst (g)				Substraat	Opbrengsten (g)				
				Propyl- ^(a)	Propanol- ^(b)	Propenyl- ^(c)	Andere ^(d)		Hexaan	Cyclische C ₆ alkanen ^(e)	Pentaaan	Andere alkanen	Lichte nafta ^(f)
Tweestapsproces (RF:HDO)													
Ru/C	2	1,25	0,34	0,10	0,02	0,01	0,01	Pulp	0,17	0,03	0,09	0,03	0,39
htTSA(2)Ru/C	2	1,17	0,32	0,09	0,01	0,01	0,01	Pulp	0,19	0,04	0,09	0,03	0,38
Éénstapsproces (HDO)													
Ru/C	2	-	-	-	-	-	-	Berkzaagsel	0,18	0,05	0,09	0,03	0,42
htTSA(2)Ru/C	2	-	-	-	-	-	-	Berkzaagsel	0,15	0,05	0,10	0,04	0,39

^(a) Propyl: propylguaiaicol en propylsyringol. ^(b) Propanol: propanolguaiaicol en propanolsyringol. ^(c) Propenyl: onder andere propenylguaiaicol en allylsyringol. ^(d) Andere: onder andere ethylguaiaicol, ethylsyringol, guaiaicol, syringol, coniferylalcohol en sinapylalcohol. ^(e) Cyclische C₆ alkanen: cyclohexaan en methylcyclopentaaan. ^(f) Lichte nafta: de vermelde alkanen in de tabel en zuurstofhoudende moleculen in de organische fase.

Bijlage E: Prijzen edelmetalen

Tabel 17: Johnson Matthey Base prijzen van de verschillende edelmetalen, 2017

Metalen	Prijs (euro per <i>troy ounce</i>)^(a)
Platinum (Pt)	899
Palladium (Pd)	743
Rhodium (Rh)	952
Ruthenium (Ru)	51

^(a) Prijs uitgedrukt in troy ounce (oz) met 1 oz = 31,103 g. De prijzen zijn het maandelijks gemiddelde over alle tijdzones van April 2017.¹⁵⁶ Via de wisselkoers van de Europese centrale bank (ECB) werd de dollar omgerekend in euro op 21 april 2017.

Bijlage F: Risicoformulier - Biomassa experimenten

1. Identification of the division (users)

Application/contact person: Deneyer Aron
 Tel: 016 32 45 48
 E-mail address: aron.deneyer@kuleuven.be

Division: Centrum voor oppervlaktechemie en katalyse
 Stockroom code¹: INB
 Head: Prof. Bert Sels

2. Identification of the experiment

Title(name): Vorming van lichte nafta uit biomassa
 Start date: 01/09/2015 Planned end date: 31/12/2018

- ☐ New experiment
☐ Existing experiment without prior risk assessment
☒ Modification/expansion of an existing experiment with prior risk assessment
 This modification/expansion concerns (please indicate and describe in the form):

- ☒ persons
☐ rooms of the experiment
☒ chemicals products
☐ other risks
☐ prolongation

File number or reference number previous advice: MAP#492-31_03-309_U8#R1B
 (01/12/2015)

- ☐ If HSE FILE available:
☐ experiment in the context of an existing activity
 Give the number of the activities:
☐ experiment in the context of a new activity (in consultation with specialised HSE Contact and head of division¹)
 Give the title of the new activity for the HSE-file: (max. 40 characters)

- ☒ Continuous tests (**unattended** activity within or outside working hours)

Description of the chemicals used (or formed)*

Product name	Cas number	Physical state (solid/liquid/ gas)	Quantity used	Chemical hazard class (E4/E3/E2/E1)
1. Cellulose	9004-34-6	Solid	0-10 g	E1

¹ <https://admin.kuleuven.be/vgm/intranet/doc/antenne/antennemagazijnncodes.xlsx/view>¹

2. Zure katalysator: -Tungstosilic acid hydrate - Phosphomolybdic acid hydrate	-12027-43-9 - 51429-74-4	Solid	0-10 g	- E3 - E3
3. Waterstof	1333-74-0	Gas	0,1 -70 bar	-E4
4. Alkanes (formed) -Hexane	-110-54-3	Liquid	Tot 1 g	-E3
5. Organisch solvent: - heptaan - decaan - dodecaan - hexadecaan - Petrol/Petroleum ether	-142-82-5 -124-18-5 - 112-40-3 -544-76-3 -8032-32-4	Liquid		-E3 -E2 -E1 -E1 -E4

* If possible, replace highly hazardous products or processes by less hazardous ones !

Location of experiment

Building	Room	Description of subactivity (eg. preparation, experiment, follow-up, measurement,...)	Room specifications
Leuven Chem & Tech	03-307/ 03-309 (LKR 3 & 4)	1.Voorbereiding (afwegen van verschillende substraten 492-31_03-307_W#Bal1-4)	☒ within your own division ☐ allocated to another division*
Leuven Chem & Tech	03-309 (LKR 3)	2. Experiment: Parr-reactor (nr: 492-31_03-309_U8#R1B)	☒ within your own division ☐ allocated to another division*
Leuven Chem & Tech	03-184	3. GC-meting	☒ within your own division ☐ allocated to another division*

* If experiments are conducted in a room allocated to another division, please send also the notification form to this head of division (in copy).

Persons who conducting the experiment or for a practical the supervisors

Name – first name	Birth date	Staff category
Deneyer Aron	14/09/1991	☒ KU ☐ Student KU ☐ UZ ☐ VIB ☐ Externals:
Peeters Elise	13/04/1994	☐ KU ☒ Student KU ☐ UZ ☐ VIB ☐ Externals:
Tiatli Sam	25/01/1993	☐ KU ☒ Student KU ☐ UZ ☐ VIB ☐ Externals:

3. Description experiment and risk assessment

Description of handling and techniques:

Number* of sub- experiment	Description of handling and techniques	Equipment used	Numbers ** of products used
1	Voorbereiding (afwegen van verschillende substraten)	492-31_03-307_W#Bal1-4	1,2,3,6
2	Experiment (omzetting cellulose bij 220°C, 50 bar, H2)	Parr-reactor (492-31_03-309_U8#R1B)	1,2,3,5,6

3	GC-meting	492-31_03-184 (old nrs. 331-01_02- 106#GC3 + 331- 01_02-107#GC4)	5, 6
---	-----------	---	------

* Number of the subactivity as indicated under "Location of experiment"

** Number of the chemicals as indicated in "Description of the chemicals used (or formed)"

Frequency of the experiment:

☒ Daily

☐ Weekly

☐ Monthly

☐ Less than monthly

Risks associated with the chemicals

Before handling chemicals, identify their hazards (R or H and S or P phrases)!

These can be found in the KU Leuven database of hazardous substances (via KU Loket, General, Hazardous materials) or in the manufacturer's safety data sheets.

In the table below, indicate the hazards of the products in risk class E3 and **E4**.

Name of chemical						
Explosion and fire hazard						
Extremely or highly flammable (H220, H222, H224, H228, H225) / (R11, R12)	☒	☐	☒	☒	☒	☐
Flammable gas, aerosol, solid (H221, H223, H228)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Self heating, may catch fire (H251, H252)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Fire, explosive – projection hazard (H204, H202, H203), Mass explode in fire (H205)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Explosive (EUH001, EUH006, H200, H201) / (R1, R2, R3, R5) + combustible materials (H271, H272) / (R9) + T ⁺ (H240, H241), sealed and T ⁺ (EUH044) / (R44)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Flammable vapour-air mixture (EUH018)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Explosive peroxides (EUH019)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Incompatible with water (EUH014, H260) / (R14, R15)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Catches fire spontaneously if exposed to air (H250)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Explosive + metals (R4) + O ₂ (R6)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Incompatible with oxidizing materials (R16)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Unstable product (R17, R18, R19)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Acute health hazard						
Highly toxic (H300, H330, H310) / (R26, R27, R28) + acid (EUH032) / (R32)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Toxic (H311, H331, EUH070) / (R23, R24) + water (EUH029) / (R29) + acid (EUH031) / (R31)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Severe burns (H314) / (R35)	☐	☒	☐	☐	☐	☐
Long-term health hazard						
Carcinogenic or possible carcinogenic (H350, H350i, H351) / (R40, R45, R49)	☐	☐	☐	☐	☐	☐

Teratogenic (H361d, H360D) / (R61 , R63) and harmful to fertility (H361f, H360F) / (R60 , R62) , both hazards (H361fd, H360FD , H360Df , H360Fd)	☒	☐	☐	☐	☐	☐
Mutagenic (H341, H340) / (R46)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Damage to certain organs (H371, H372, H370) through prolonged or repeated exposure (H373)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Severe irreversible effects (possible) (R39, R68), Health damage after prolonged exposure (R48)	☐	☐	☐	☐	☐	☐

Additional remarks for certain products:

Other risks associated with the experiment

- ☒ Burning, freezing (☒ high or low temperatures, ☐ cryogenic materials, ...)
- ☒ Implosion, explosion (☒ high pressure, ☐ low pressure, ☐ underpressure, ...)
- ☒ Fire (☐ ovens, ☐ heating spirals, ☐ bunsen burner, ☐ oil baths, ...)
- ☐ Non-ionizing radiation (☐ NMR, ☐ lasers, ☐ UV-lamps, ...)
- ☐ Elektrocutation (☐ unprotected outlets, ☐ humid environment, ☐ high voltage, ...)
- ☒ Unattended operation (☐ remote room, ☐ outside working hours, ...)
- ☐ Risk of falling (☐ set-ups at height, ☐ at height, ☐ hard to reach places, ...)
- ☐ Biosafety risk (☐ pathogenic μ -organisms, ☐ GGO, ☐ cells, ☐ blood, ☐ laboratory animals, ...)
- ☐ Ionizing radiation (X-rays, isotopes, ...)
- ☐ In case of a serious incident, asking for help may NOT be possible (ex. use of toxic gasses or vapours, risk of explosion, presence of inert gases in the lab, ...)
- ☐ Other:

Precautionary measures

Number of subexperiment*	1	2	3	4	5
Collective protective equipment					
- Closed system	☒	☒	☐	☐	☐
- Fume cabinet	☐	☒	☐	☐	☐
- Local ventilation	☒	☒	☐	☐	☐
- General	☒	☒	☒	☐	☐
ventilation					
- Safety screen	☒	☒	☐	☐	☐
- Waste	☐	☐	☐	☐	☐
containers					
- Other:	☐	☐	☐	☐	☐
Personal protective equipment					
- Laboratory coat	☒	☒	☒	☐	☐
- Safety glasses	☒ safety spectacles (Artno. 18042)	☒ safety spectacles (Artno. 18042)	☒ safety spectacles (Artno. 18042)	☐ safety spectacles (Artno. 18042)	☐ safety spectacles (Artno. 18042)
	☐ safety goggles (model ski Artno. 15912)	☐ safety goggles (model ski Artno. 15912)	☐ safety goggles (model ski Artno. 15912)	☐ safety goggles (model ski Artno. 15912)	☐ safety goggles (model ski Artno. 15912)

	☐ safety visor (Artno. 24176)	☐ safety visor (Artno. 24176)	☐ safety visor (Artno. 24176)	☐ safety visor (Artno. 24176)	☐ safety visor (Artno. 24176)
	☐ other	☐ other	☐ other	☐ other	☐ other
- Gloves:	☒ disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	☒ disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	☒ disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	☐ disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	☐ disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)
	☐ disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	☐ disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	☐ disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	☐ disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	☐ disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)
	☐ Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	☐ Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	☐ Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	☐ Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	☐ Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)
	☐ other	☐ other	☐ other	☐ other	☐ other
- Masks:	☒ disposable mask P1 (Artno. 15918)	☐ disposable mask P1 (Artno. 15918)	☐ disposable mask P1 (Artno. 15918)	☐ disposable mask P1 (Artno. 15918)	☐ disposable mask P1 (Artno. 15918)
	☐ disposable mask P3 (Artno. 16236)	☐ disposable mask P3 (Artno. 16236)	☐ disposable mask P3 (Artno. 16236)	☐ disposable mask P3 (Artno. 16236)	☐ disposable mask P3 (Artno. 16236)
	☐ disposable hygienic mack (on demand)	☐ disposable hygienic mack (on demand)	☐ disposable hygienic mack (on demand)	☐ disposable hygienic mack (on demand)	☐ disposable hygienic mack (on demand)
	☐ other	☐ other	☐ other	☐ other	☐ other
- Disposable cleanroom cap	☐	☐	☐	☐	☐
- Other	☐	☐	☐	☐	☐
Specific precautionary measures					

- ☒ checking the functioning of the fume cabinet
 - ☒ checking glassware for cracks
 - ☐ attaching clamp rings to cooling hoses
 - ☒ automatic switch off of heating when cooling fails
 - ☒ overpressure protection
 - ☐ presence of a fire extinguisher for metal fires (Class D extinguisher)
 - ☐ presence of an oxygen pack (required when handling cyanides)
 - ☒ detector alarm when handling toxic or combustible gases
 - ☐ presence of a gas mask with specific filters (intervention)
 - ☐ presence of a calcium gluconate ointment (handling hydrogen acid)
 - ☒ presence of an intervention kit
 - ☐ specific neutralization product, i.e.
 - ☐ completing and submitting the continuous tests form (see <https://admin.kuleuven.be/vgm/intranet/EN/Documents/unattendedexp.doc>)
 - ☐ necessity of the presence of a second person in the neighborhood
 - ☐ automatic alarm system (e.g. specific personal alarm)
- Other:

Work practices

- ☒ Applying the Code of Good Laboratory Practice
<https://admin.kuleuven.be/vgm/intranet/ChemischeVeiligheidCodeGoedeLabopraktijken.html>)
- ☒ Internal training and guidance
- ☒ Selective waste collection – chemical waste

Special precautionary measures in case of failure

Describe the actions needed in case of emergency (e.g. malfunctioning of electricity, ventilation, water supply, gas supply, compressed air, ...)

* Number of the subexperiment as indicated under "Location of the experiment"

Chemical waste

Indicate the waste category of each waste fraction.

Waste fraction	Waste category	Available container
If pure substances:		
hexaan	☐ 1 - ☐ 2 - ☒ 3 - ☐ 4 - ☐ 5 - ☐ 6 - ☐ Other	☒
Organische solventen (heptaan, decaan, dodecaan, hexadecaan, petrol)	☐ 1 - ☐ 2 - ☒ 3 - ☐ 4 - ☐ 5 - ☐ 6 - ☐ Other	☒
TSA/PMO hydrate	☒ 1 - ☐ 2 - ☐ 3 - ☐ 4 - ☐ 5 - ☐ 6 - ☐ Other	☒
If mixtures:		
Main component : Reactiemengsel with katalysator	☒ 1 - ☐ 2 - ☒ 3 - ☐ 4 - ☐ 5 - ☐ 6 - ☐ Other	☒

Bijlage G: Risicoformulier – MAP

Deel 1: Identificatie van de afdeling (gebruikers) en beschrijving van de MAP

Identificatie van de afdeling:

Aanvrager/contactpersoon: Aron Deneyer
Tel: 016 32 45 48
E-mail adres: aron.deneyer@kuleuven.be

Afdeling: Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse
Promotor: Bert Sels
Afdelingshoofd: Bert Sels
(Hiërarchisch verantwoordelijke volgens het officiële organigram)

Identificatie van de MAP (*cursief is optioneel*):

Toestelnaam: Parr-reactor 100 ml
Serienummer:

Gebouw: Leuven Chem & Tech

Lokaal: 03.309

bouwjaar:

Identificatienummer (afdeling): 492-31_03-

309_U8#R1B

De MAP of de individuele onderdelen hebben een CE-markering (indien bouwjaar na 1995 is dit nvt).

☐ Ja ☒ Nvt

☐ Nee, opmerking

Indien samenbouw specificeer de onderdelen:

•

Totaal nominaal vermogen: kW

Waterinhoud: 0,1 liter.

Eigen constructie: Ja ☐ Nee ☒

Tweede hands: Ja ☐ Nee ☒

Buitenlandse leverancier: Ja ☐ Nee ☒

De MAP wordt mogelijks verkocht: Ja ☐ Nee ☒

Beschrijf het gebruiksdoel van deze MAP en de randfactoren (uitvoerige beschrijving)

Batch Reactor wordt gebruikt voor omzettingen van substraten bij hoge temperatuur en drukken. Meestal wordt 40ml vloeistof (mengsel van water en organische solvent), tezamen met substraat (lignocellulose) en katalysator in de reactor gebracht, en gradueel verwarmd tot maximaal 220°C bij een startdruk van 50 Bar H₂. De maximale reactieduur is 6h. De reacties worden enkel overdag uitgevoerd en zullen dus niet overnacht onbewaakt reageren.

Alvorens een reactie plaatsvindt, wordt het reactorvolume (3x) geflushed met N₂, de reactie zelf vindt plaats onder H₂.

Toepassingsgebied (afbakening) van de risicoanalyse:

☒ Gebruik ☐ Onderhoud ☐ Instellen/afstellen

Bijkomende info:

Deze risicoanalyse betreft:

☐ Het betreft een nieuwe MAP

☐ Het betreft een aanwezige/bestaande MAP (nog niet eerder gemeld)

☐ Het betreft afvoeren en definitief uit dienst nemen van een MAP met DossierNr

☒ Het betreft een wijziging/uitbreiding van een bestaande reeds eerder gemelde MAP

Deze wijziging/uitbreiding betreft (gelieve aan te duiden):

☐ lokalen waar het experiment plaatsvindt

☒ andere wijzigingen/ wijziging risico's

Dossiernummer of referentienummer vorig advies: 492-31_03-309_U8#R1B

(01/12/2015) (indien gekend)

(indien dossiernummer is ingevuld **enkel** de wijzigingen beschrijven verder in het formulier)

- ☒ Doorloopprouwen (onbewaakt experiment binnen of buiten de diensturen) – vul het bijhorende formulier in.

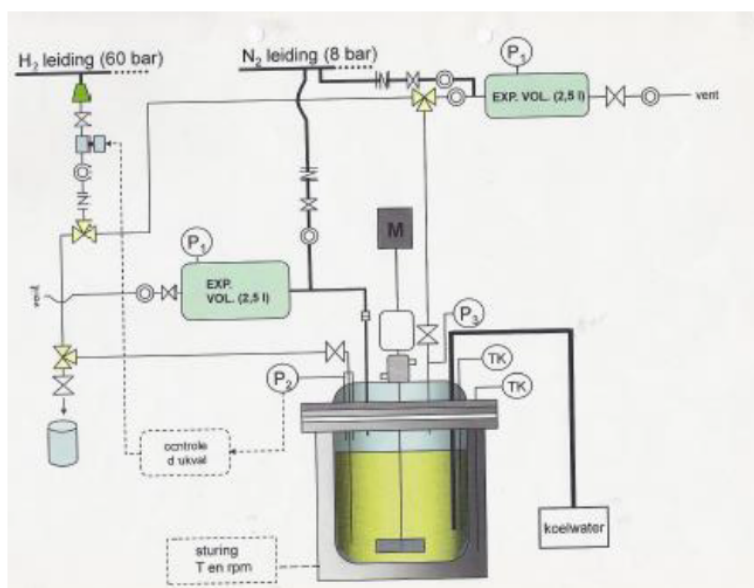
Indien VGM-DOSSIER beschikbaar:

- ☐ experiment in het kader van een bestaande activiteit
Geef nummer van de activiteiten:
- ☐ experiment in het kader van een nieuwe activiteit (in overleg met VGM-antenne en Afdelingshoofd1)
Geef naam van de nieuwe activiteit voor het VGM-dossier: (max. 40 karakters)

Deel 2: Analyse van de gevaren, de aanwezige risico's en de bijhorende maatregelen

Onderstaand veld kan u vrij invullen en dient voor het toevoegen van oa. tekst, foto's, schema's, opsomming onderdelen, ...

	ontspanner
	2-weg kraan
	Pneumatische kraan
	raaidventiel
	terugslagklep
	3-weg kraan
	Manometer (20 bar)
	Druktransducer (150 bar)
	Manometer (150 bar)
	expansievolume
	Koeling reactorkop
	thermokoppel
	Aandrijving roersysteem



Algemene risico's	JA	NEE	NVT
Er is kans op gehoorschade, vb. door lawaaiproductie boven 85dB.	☐	☒	☐
Er is kans op snijden, pletten, klemmen, perforeren, gegrepen worden, oog- of andere letsels door vb. • scherpe randen of hoeken • onafgeschermd bewegende delen/aandrijfmechanismen • afschermingen die snel overbrugbaar zijn (zonder gereedschap of veiligheidscontact) • vrijkomen van stof, damp of vloeistof • wegschietende of vallende delen. • doordat onderdelen kunnen breken of uiteenspringen.	☒	☐	☐
Er is kans op vallen of struikelen bv. • onvoldoende bewegingsruimte • onvoldoende verlichting rond (en eventueel in) het toestel. • losliggende kabels • een hoogte waar men zich kan bevinden (relevant vanaf 50cm valhoogte)	☐	☒	☐
Er is kans op elektrocutie (direct of indirect) bv. • rechtstreeks aanraakbare elektrische delen • onvolledige of het gebrek aan aarding (of is niet dubbel geïsoleerd). • beschadigde of niet correct aangesloten elektrische kabels	☐	☒	☐
Er is kans op verbranden bv. • rechtstreeks aanraakbare hete of zeer koude oppervlakken • werken met open vlam	☒	☐	☐
De MAP kan omvallen of kantelen omdat deze niet stabiel staat.	☐	☒	☐
Er is kans op het ontstaan van brand	☒	☐	☐
Er is kans op explosie (oa. door druk, stof, gas vloeistof, ...).	☒	☐	☐
Andere: Organische solventen met lagere zelfontbrandingstemperatuur dan reactietemperatuur			
Omschrijving van de te nemen maatregelen indien JA: • De verwarmingsmantel wordt zeer warm. Indien deze verwijderd moet worden, zijn ovenhandschoenen noodzakelijk. • Gassen dienen steeds door expansieventiel of uitgangsleding worden verwijderd alvorens de reactor te openen. • Meermaals flushen met N₂ ter verwijdering van O₂ alvorens starten reactie			

Voorwaarden van bediening	OK	NOK	NVT
De MAP kan in alle omstandigheden veilig stoppen op een snelle en veilige manier (indien dit niet te realiseren is met de normale bediening is een noodstop aangewezen).	☒	☐	☐
De noodstop (indien aanwezig) brengt de MAP in een veilige toestand.	☐	☐	☒
De MAP kan enkel starten door een bewuste actie.	☒	☐	☐
De MAP kan niet automatisch herstarten na een spanningsval, of dit vormt geen risico.	☒	☐	☐
De bedieningsmechanismen staan niet in de gevarezone.	☒	☐	☐
Het stopcommando heeft voorrang op het startcommando.	☐	☐	☒
De MAP is duidelijk en eenvoudig los te koppelen van het elektrische stroomnet.	☒	☐	☐
De gebruiksaanwijzing is aanwezig en omvat: • Gebruik (start, stop, signalisatie, ...) • Onderhoud (onderhoudsprogramma, testen, ...) • (de)monteren en inbedrijfstelling	☒	☐	☐
Andere:			
Omschrijving van de te nemen maatregelen indien NOK:			
•			

Organisatorische maatregelen	OK	NOK	NVT
Onderhoud, herstellingen en periodieke reiniging worden uitgevoerd volgens de specificaties, hierbij wordt de MAP eerst uit dienst genomen.	☒	☐	☐
Er is een technisch dossier dat minstens de handleiding, het onderhoudslogboek en de eventuele wettelijke keuringen omvat.	☐	☐	☒
De belangrijkste instructies (indien aanwezig) zijn aanwezig bij de MAP	☒	☐	☐
De MAP wordt niet gebruikt buiten zijn normale gebruiksdoel (beschreven in deel 1).	☒	☐	☐
Elke bediener heeft voldoende kennis (dmv opleiding, ervaring, gebruiksaanwijzing, ...) over/om: • de bediening van het toestel: start-stop-noodstop. • een gevaarlijke of abnormale situatie te herkennen. • Het gebruiksdoel van de MAP	☒	☐	☐
Elke bediener heeft kennis van de noodprocedures en weet wat hij/zij moet doen bij faling of incident.	☒	☐	☐
Afgezonderde tewerkstelling (oa. afgezonderde ruimte, buiten werkuren): indien de persoon alleen werkt en de kans bestaat dat hij niet zelfstandig alarm kan slaan is minstens één van volgende maatregelen aanwezig. ☒ Iemand anders in de buurt die weet heeft van de lopende activiteit. ☐ Een automatisch dodemansalarm (aan te vragen via de CD)	☒	☐	☐
Er is voldoende (=overeenstemmend met het risico) signalisatie van • De restrisico's (warme oppervlakken, elektrisch risico, bewegende delen, ...) • De noodzakelijke aandachtspunten (bril, gehoorbescherming, handschoenen, ...)	☒	☐	☐
Er is een verantwoordelijke aangeduid voor deze MAP (van toepassing bij risicovollere toestellen).	☒	☐	☒
Andere:			
Bij noodgevallen: schakel de gastoevoer volledig uit en schakel de verwarming uit			
Omschrijving van de te nemen maatregelen indien NOK:			
•			

Uitvallen van nutsvoorzieningen (incl. afwijken van specificaties)			
	Beschrijf het gevolg hiervan	Is dit een VGM probleem	Indien een probleem - omschrijving van de maatregel.
Elektriciteit	uitvallen toestel	NEE	
Ventilatie	geen ventilatie	JA	alles gastoevoer en verwarming uitschakelen en het lokaal verlaten
Gasvoorziening	geen gastoevoer	NEE	
(Koel)water	geen koeling	NEE	
Perslucht			
Inerte atmosfeer			
Vacuüm			
Andere:			
Kunnen de omschreven maatregelen ook uitgevoerd worden indien de opstelling <u>onbewaakt wordt achtergelaten</u> ?			
☒ Ja ☐ Neen, de bijkomende maatregelen zijn:			

Interactie met de omgeving
Zijn er binnen het lokaal nog andere MAP of infrastructuur met gevaren, zoja welke extra/bijkomende risico's brengen deze met zich mee?
• Ja, maar dit brengt geen extra risico's met zich mee
Omschrijf de reeds geïmplementeerde en de nog te nemen maatregelen:
• Reactor mag enkel gebruikt worden door de hiervoor opgeleide personen • Dragen van persoonlijke beschermingsmaatregelen • Bij een te hoge druk zullen de gassen vrijgelaten worden in een expansievat door middel van een breekplaatjes • Lozing van de gassen gebeurt rechtstreeks in de afzuiging, gassen komen niet vrij in het lokaal • Rotor is watergekoeld om oververhitting te voorkomen

Specifiek gevaren				Voorwaarden voor het melden – duid dit ook aan
☒ Gebruik van gassen (welke + gebruiksdruk): N2, H2 (<150 bar)				☒ Vanaf E4 met vrijgave
☐ Gebruik van cryogene gassen (welke + hoeveelheid):				☐ Indien kans op zuurstofverdringing (<19% O2 in lucht)
☒ Gebruik van poeders (welke): redoxkatalysator				☐ Vanaf E4 met vrijgave ☐ Pyrofoor
☒ Gebruik van chemische producten				☒ Vanaf E4 met vrijgave
Naam product	Cas nr.	Klasse (E1, ...)	Hoeveelheid, concentratie	Belangrijkste risico (brandbaar, giftig, ...)
Cellulose	9004-34-6	E1	0 - 10 g	
Organisch solvent:				
- heptaan	-142-82-5	-E3		Mogelijkheid tot zelfontbranding; Ontvlambare vloeistof en damp
- decaan	-124-18-5	-E2		
- dodecaan	-112-40-3	-E1	0 - 40 ml	Kan dodelijk zijn als de stof bij inslikken in de luchtwegen terecht komt; huidirritatie; slaperigheid of duizeligheid; kan kanker veroorzaken
- hexadecaan	-544-76-3	-E1		
- Petrol/Petroleum ether	-8032-32-4	-E4		
Waterstof	1333-74-0	E4	tot 60 bar	brandbaar
Zure katalysator:				
-Tungstosilicic acid hydrate	-12027-43-9			
- Phosphomolybdic acid hydrate	-51429-74-4	E3	0 - 10 g	corrosief
☐ Gebruik van biologische agentia (welke):				☐ Steeds, zie bioveiligheid
☐ Gebruik van ioniserende straling (welke):				☐ Steeds, zie radioprotectie
☐ Gebruik niet-ioniserende straling (welke):				☐ Indien er kans is op blootstelling.
☐ Werken met materiaal bewerkende machines (werkplaatsmachines, ...)				☐ Steeds
☐ Magneetvelden : Maximale veldsterkte: Gauss.				☐ Vanaf een statisch veld van 5 Gauss buiten de opstelling.
☐ Statisch magneetveld				
☐ Wisselend magneetveld: frequentie: Hz				
☐ Gebruik van lasers				☐ Laserklasse 3 en 4 met open bundel (ook tijdens uitlijnen).
Laserklasse				
Golfengtebereik:				
☐ Verhoogde/verlaagde druk met risico op				☐ indien er risico op uitstoot en of breuk is.
☐ uitstoot toxische/brandbare/hete/... gassen of stoffen				
☐ breuk op de houder (zonder overdrukbeveiliging)				
☐ Gebruik van (Hoog)spanning (vanaf 1000V):				☐ Contacten zijn niet afgeschermd en $I_{max} \geq 10mA$.
Max. Spanning V,				
Max. outputstroom = mA.				
☐ Nanomaterialen : specificeer moedermateriaal:				☐ Indien er kans is op blootstelling.
☐ in oplossing				
☐ vrij in de lucht				
☐ Andere: (val van hoogte, ...)				
•				
Welke concrete risico's zijn aanwezig:				
• Hoge druk				
Welke concrete maatregelen zijn genomen om de beschreven risico's op te vangen:				
• Vooraf meermaals flushen met N2 + Breekplaatje + expansievat				

Vereiste standaard beschermingsmiddelen		
Indien niet aanwezig dienen deze aangevraagd te worden		
Collectieve:	Individuele:	
☒ Gesloten systeem	Gelaatsbescherming:	Handschoenen
☒ Zuurkast(trekkast)	☒ Veiligheidsbril art. 18042	☒ wegwerpnitrile EN 374 artnr. 58951
☒ Plaatselijke afzuiging	☐ Ruimtezichtbril art. 15912	☐ wegwerpvynil EN 374 (op aanvraag)
☒ Ruimtelijke afzuiging	☐ Gelaatsscherm art. 24176	☐ nitrile M/L/XL art.159.29/.30/.31
☒ Veiligheidsscherm	☐ laserbril	☐ cryogene handschoenen
☐ Veiligheidskooi (volledige omsluiting)	☐ Ander type:	☐ Ander type:
☐ Opvangbakken onder opstelling	Gehoorbescherming:	Ademhalingsbescherming
Gasdetectie	☐ Wegwerp oordopjes	☐ Stofmasker P1 art 15918
☐ draagbare	☐ Gehoorbeugel	☐ Stofmasker P3 art.16236
☒ ruimtelijk	☐ Oorkappen	☐ wegwerphygiënemasker
☒ Branddetectie (ruimtelijk)	☐ Op maat gemaakte	☐ halfgelaatsmasker met volgende patronen:
☐ Verliesstroomschakelaar op MAP	☐ Veiligheidsschoenen	•
☐ Andere:	☐ Wegwerp hygiëne haaretje	☐ volgelaatsmasker met volgende patronen:
	☒ Laboschort/werkkledij	•
		☐ Ander type:

Deel 3: Beoordelen van de risicoanalyse

Er wordt geacht dat alle omschreven maatregelen geïmplementeerd worden tijdens de activiteiten.

De MAP dient, conform de procedures, aan de Dienst VGM gemeld te worden als uit de risicoanalyse blijkt dat minstens aan één van onderstaande voorwaarden voldaan is, duid deze telkens aan:

- ☐ Een "NOK (of JA) - uit de risicoanalyse - deel 2" is niet opgevolgd door een afdoende maatregel
- ☒ De MAP bij "specifieke gevaren - uit de risicoanalyse - deel 2" beantwoordt aan de voorwaarden voor te melden
- ☐ Bij "specifieke gevaren" uit de risicoanalyse (deel 2) zijn de concrete maatregelen onvoldoende om het risico weg te werken/ te reduceren
- ☐ Indien het uitvallen van nutsvoorzieningen relevante gevolgen heeft in kader van VGM.
- ☐ Ondanks het implementeren van de beschreven maatregelen, is er nog steeds een reële kans op een lichamelijke letsel (korte en/of lange termijn)
- ☐ Het betreft een zelf gemaakte of zelf samengestelde MAP met risico's bij gebruik.
- ☐ De afdeling vraagt bijkomend advies aan de Dienst VGM

Op basis van de melding kunnen er bijkomende gegevens worden opgevraagd.

Personen die het experiment uitvoeren (enkel van toepassing bij een nieuwe melding – wijzigingen van personen kunnen best via mail doorgegeven worden)

Naam - voornaam	Personeelsgroep					
Deneyer Aron	☒ KU	☐ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:	
Peeters Elise	☐ KU	☒ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:	
Tlatli Sam	☐ KU	☒ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:	
	☐ KU	☐ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:	
	☐ KU	☐ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:	
	☐ KU	☐ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:	
	☐ KU	☐ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:	
	☐ KU	☐ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:	

Indien een melding aan de dienst VGM-noodzakelijk is, bezorgt u dit formulier (geen pdf-versie) elektronisch aan uw VGM-antennecoördinator, promotor en leidinggevende. De VGM-antennecoördinator bezorgt deze melding aan de Dienst VGM.

Personen die het experiment uitvoeren (enkel van toepassing bij een nieuwe melding – wijzigingen van personen kunnen best via mail doorgegeven worden)

Naam - voornaam	Personeelsgroep				
Deneyer Aron	☒ KU	☐ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:
Peeters Elise	☐ KU	☒ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:
Tlatli Sam	☐ KU	☒ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:
	☐ KU	☐ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:
	☐ KU	☐ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:
	☐ KU	☐ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:
	☐ KU	☐ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:
	☐ KU	☐ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:
	☐ KU	☐ Student KU	☐ UZ	☐ VIB	☐ Externen:

Indien een melding aan de dienst VGM-noodzakelijk is, bezorgt u dit formulier (geen pdf-versie) elektronisch aan uw VGM-antennecoördinator, promotor en leidinggevende. De VGM-antennecoördinator bezorgt deze melding aan de Dienst VGM.

Vulgariserende samenvatting

Vandaag is aardolie de grondstof bij uitstek voor de productie van brandstoffen, chemicaliën en materialen. Het eindig karakter van deze fossiele grondstof limiteert echter de inzetbaarheid hiervan op lange termijn. Bovendien heeft de CO₂-uitstoot tijdens de verbranding van fossiele grondstoffen een zeer negatieve impact op het milieu waardoor duurzame oplossingen broodnodig zijn. Een veelbelovend alternatief voor fossiele grondstoffen is lignocellulose biomassa, een belangrijk onderdeel van de plantencelwand dat voor de stevigheid van de plant zorgt. Lignocellulose is opgebouwd uit suikers en een component genaamd lignine, die de suikers als een soort lijm bij elkaar houdt. De suikercomponenten van lignocellulose maken het een uitstekend alternatief voor de vorming van fossiel gebaseerde lichte nafta. Dit laatste is een mengsel van koolwaterstoffen met een kookpunt tussen de 30 en 150 °C dat verder verwerkt kan worden tot benzinecomponenten, plastics en rubber.

In dit onderzoek wordt de rechtstreekse omzetting van lignocellulose naar lichte nafta bestudeerd. Deze omzetting wordt uitgevoerd via een COK ontwikkelde procedure waarbij katalysatoren, materialen die de reactie versnellen zonder zelf verbruikt te worden, ingezet worden.

Aangezien de aanwezigheid van de lijmachtige lignine de verwerking van lignocellulose bemoeilijkt, wordt eerst onderzocht of lignocellulose met minder lignine efficiënter omzet tot lichte nafta. Ook wordt nagegaan of het niet beter is het ligninegedeelte en het suikergedeelte eerst van elkaar te scheiden en pas daarna de suikers verder om te zetten tot lichte nafta. Hierbij wordt een zeer positief resultaat bekomen. De omzetting van de suikers tot lichte nafta verloopt namelijk veel efficiënter en het bekomen ligninegedeelte kan bovendien verder omgezet worden tot nuttige producten.

Vervolgens richt deze masterproef zich op het toevoegen van hernieuwbare koolstof aan benzine. De EU-energierichtlijn vereist namelijk dat in 2020 10% brandstof voor transport afkomstig moet zijn uit hernieuwbare bronnen. Uit dit onderzoek blijkt dat deze doelstelling rechtstreeks gehaald kan worden met het COK-proces. Het gebruik van dit proces kan bijgevolg op korte termijn reeds bijdragen tot een duurzamere samenleving.