

# Dankwoord

Graag zou ik enkele personen in het bijzonder bedanken, aangezien zij elk op hun eigen manier een bijdrage hebben geleverd aan het resultaat van deze masterproef.

In de eerste plaats wens ik mijn promotor prof. Bert Sels te bedanken voor het interessante onderwerp dat me enorm aansprak en me bleef interesseren doorheen het hele jaar. Daarnaast wil ik u bedanken voor de nieuwe inzichten en de wijze raad die u mij gaf tijdens deze periode. Een bedanking gaat eveneens uit naar de volledige onderzoeksgroep. Jullie stonden altijd klaar om me te helpen en creëerden een enorme leuke werksfeer.

Een bedanking gaat uit naar mijn begeleider, Tom. Bedankt voor de dagelijkse begeleiding, de kritische suggesties en de duidelijke uitleg over het reilen en zeilen in het labo. Jouw enthousiasme en gemotiveerde houding omtrent het onderwerp waren van onschatbare waarde voor deze masterproef en zorgden voor een enorm fijne samenwerking gedurende het jaar. Tot slot wil ik je speciaal bedanken voor het vele werk dat je aan het nalezen van deze masterproef hebt besteed.

Verder wil ik mijn familie bedanken voor de steun doorheen deze masterproef. In het bijzonder wil ik ook Tinne en Ann bedanken voor het betere naleeswerk.

Tot slot wil ik in dit dankwoord ook mijn vrienden, de COK-thesisgroep, bedanken. Elke dag stonden jullie paraat om te grappen en te grollen, even te ontspannen en samen te lunchen. Mede dankzij jullie heb ik werkelijk elke dag genoten van het labowerk.

Elias Cooreman

Mei 2018

# Samenvatting

De zoektocht naar hernieuwbare koolstofbronnen is een zeer actueel gegeven wegens het onhoudbare gebruik van fossiele grondstoffen. Het aanwenden van lignocellulose biomassa als grondstof voor chemicaliën en materialen biedt in deze context een alternatief. De belangrijkste componenten van lignocellulose zijn cellulose, hemicellulose en lignine. Een obstakel dat moet worden overwonnen tijdens de bioraffinage van lignocellulose is de inherente resistentie tegen chemische en enzymatische omzetting. Hoewel er reeds verscheidene strategieën werden ontwikkeld, elk met hun voor- en nadelen, bestaat er vooralsnog geen universele oplossing voor dit probleem

Deze masterproef beschrijft een bioraffinageconcept dat gericht is op de omzetting van de lignocellulose biomassa in drie zuivere productstromen, namelijk (i) lignine-afgeleide fenolen, (ii) hemicellulose-afgeleide polyolen en (iii) een cellulose pulp. Dit wordt bereikt door de omzetting van biomassa in een equivolumetrisch mengsel van *n*-butanol en water op een verhoogde temperatuur in de aanwezigheid van Ru/C en een hoge druk aan waterstof (30 bar). Het warme solventmengsel zorgt voor de extractie en depolymerisatie van zowel lignine als hemicellulose, terwijl de redoxkatalysator en de reducerende omgeving de reactieve producten omzetten in stabiele moleculen (fenolen en polyolen). Deze variant op de RCF-reactie zorgt voor een geïntegreerde scheiding van de producten. De vaste celluloserijke pulp kan worden gescheiden *via* filtratie terwijl de fasescheiding van *n*-butanol en water zorgt voor de eenvoudige scheiding van de lignine-afgeleide fenolen (*n*-butanolfase) en de suikerafgeleide polyolen (waterfase). Een *proof-of-concept* op een grote schaal (2L Parr Batch reactor) toont het potentieel voor verdere opschaling aan. Ten slotte werd de invloed van enkele belangrijke reactieparameters op deze RCF-reactie onderzocht.

De invloed van de reactieparameters toont aan dat de valorisatie van zowel lignine als hemicellulose mogelijk is in het voorgestelde bioraffinageconcept. Een belangrijke afweging hierbij is dat de optimale conversie van de verschillende biopolymeren uit het lignocellulose substraat op een andere manier beïnvloed wordt door de reactieparameters. Zo zal de katalysator, waterstofdruk, solventsamenstelling, temperatuur, reactietijd en zuurconcentratie een verschillende invloed hebben voor zowel de lignine- als de hemicellulosefractie. De belangrijkste uitdaging is de reactiecondities te vinden die passen binnen het gewenste economische plaatje.

# Abstract

The search for a renewable carbon source is a very topical issue, due to the unsustainable use of fossil resources. The use of lignocellulose biomass as a feedstock for chemicals and materials offers a sustainable alternative in this context. The main components of lignocellulose are cellulose, hemicellulose and lignin. An obstacle that must be surpassed during the fractionation of the biomass, is the inherent resistance of the biopolymers towards chemical and enzymatic conversion. Although various fractionation strategies have been developed, each with their advantages and limitations, there is still no universal solution to this problem.

This master's thesis describes a biorefinery concept that focuses on the conversion of the lignocellulose biomass into three pure product streams, namely (i) lignin-derived phenols, (ii) hemicellulose-derived polyols and (iii) a cellulose pulp. This is achieved by the conversion of biomass into an equivolometric mixture of *n*-butanol and water at an elevated temperature in the presence of Ru/C and a high pressure of hydrogen (30 bar). The hot solvent mixture enables the extraction and depolymerisation of both lignin and hemicellulose, while the catalyst and the reducing environment convert the reactive products into stable molecules (phenols and polyols). This variant on the RCF reaction ensures an integrated separation of the products. The solid cellulose-rich pulp can be separated by filtration, while the phase-separation of *n*-butanol and water ensures the simple separation of the lignin-derived phenols (*n*-butanol phase) and the sugar-derived polyols (water phase). A *proof-of-concept* on a large scale (2L Parr Batch reactor) demonstrates the potential for further upscaling. Finally, the influence of several important reaction parameters of this RCF-reaction was investigated.

The influence of the reaction parameters shows that the valorisation of both lignin and hemicellulose is possible in the proposed biorefinery concept. An important consideration to make, is that the optimal conversion of the different biopolymers of the lignocellulose substrate is influenced in a different way by each reaction conditions. For example, the catalyst, hydrogen pressure, solvent composition, temperature, reaction time and acid concentration will all have a different influence on both the lignin and the hemicellulose fraction. The main challenge is to find the reaction conditions that fit the desired economic picture.

# Lijst van afkortingen

<b>AFEX</b>	<i>Ammonia Fiber Explosion</i>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Alumina (drager)
<b>C</b>	Actieve kool (drager)
<b>DAP</b>	<i>Dilute Acid Pretreatment</i>
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxide
<b>E</b>	Ethyl-
<b>FID</b>	Vlamionisatie Detector
<b>G</b>	Guaiacyl-
<b>GC</b>	Gaschromatografie
<b>GPC</b>	Gelpermeatiechromatografie
<b>H</b>	<i>p</i> -Hydroxyfenyl-
<b>HPLC</b>	<i>High Pressure Liquid Chromatography</i>
<b>HSQC</b>	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
<b>LFFE</b>	<i>Lignin-First Fractionation Efficiency</i>
<b>Min</b>	Minuten
<b>MS</b>	Massaspectrometrie
<b>NMR</b>	Nucleaire Magnetische Resonantie/ Kernspinresonantie
<b>NREL</b>	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>
<b>P</b>	Propyl-
<b>Pd</b>	Palladium
<b>Pt</b>	Platinum
<b>RCF</b>	Reductieve katalytische fractionatie
<b>Rh</b>	Rhodium
<b>Ru</b>	Ruthenium
<b>S</b>	Syringyl-
<b>SEM</b>	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
<b>SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Silica-alumina (drager)
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>UCST</b>	<i>Upper Critical Solution Temperature</i>
<b>V%</b>	Volumepercentage
<b>Wt%</b>	Gewichtsperscentage

# Lijst van figuren

Figuur 1: De structuur van cellobiose.....	3
Figuur 2: De structuur van glucoronxylaan.....	3
Figuur 3: De structuur van galactoglucomannaan.....	4
Figuur 4: De belangrijkste monomeren voor de radicalaire polymerisatiereactie ter vorming van het ligninepolymeer. <sup>19</sup> .....	5
Figuur 5: De resonantievormen van het geoxideerd coniferylalcohol-radicaal. <sup>20</sup> .....	5
Figuur 6: De structuur van een ligninepolymeer met aanduiding van de verschillende bindingen (voornamelijk $\beta$ -O-4-aryletherbinding) en de monolignol-eenheden. <sup>19</sup> .....	6
Figuur 7: Enkele lignine sub-structuren. <sup>141</sup> .....	6
Figuur 8: Veelvoorkomende reacties tijdens base-gekatalyseerde delignificatie. <sup>66</sup> .....	9
Figuur 9: De repolymerisatie van lignine via het carbokationmechanisme.....	11
Figuur 10: Het mechanisme van de ligninestabilisatie tijdens de lignine-extractie met formaldehyde. ....	13
Figuur 11: Enkele typische producten verkregen door de solvolytische depolymerisatie en de pyrolyse van lignine. ....	14
Figuur 12: Enkele typische producten verkregen door de katalytische pyrolyse van lignine. ....	15
Figuur 13: Enkele typische producten verkregen door de zuur- en base-gekatalyseerde depolymerisatie van lignine bij een lage temperatuur (links) en een hoge temperatuur (rechts; catechol afgeleiden). ....	16
Figuur 14: Enkele typische producten verkregen door de oxidatieve depolymerisatie van lignine (links: producten met geoxygeneerde zijgroepen, rechts: dicarboxylzuren).....	17
Figuur 15: Enkele typische producten verkregen door milde hydroprocessing van lignine.....	18
Figuur 16: Enkele typische producten verkregen door de strenge hydroprocessing van lignine. ....	18
Figuur 17: De voornaamste lignineproducten gevormd door de reductieve katalytische fractionatie (RCF). 20	
Figuur 18: Verschillende functionalisatietechnieken vertrekkende van een ligninemonomeer. <sup>66,142,143</sup> .....	25
Figuur 19: Verschillende defunctionalisatietechnieken vertrekkende van een ligninemonomeer (midden en rechts) en de vorming van een hernieuwbaar polymeer vertrekkende van een ligninemonomeer (links).....	26
Figuur 20: De omzetting van hemicellulose in polyolen.....	27
Figuur 21: De omzetting van cellulose en hemicellulose in polyolen.....	28
Figuur 22: Een algemeen schema van het n-butanol/water RCF-experiment. De RCF-reactie wordt uitgevoerd met 2 g eucalyptus als substraat en met 0,2 g Ru/C als redoxkatalysator. Het gebruikte solventmengsel bestaat uit 20 mL water en 20 mL n-butanol. De reductieve katalytische fractionatie wordt uitgevoerd op 200 °C en 30 bar H <sub>2</sub> (op kamertemperatuur) en deze condities worden gedurende twee uur aangehouden. Het reactiemengsel wordt gedurende de reactie gemengd aan 750 rpm. ....	36
Figuur 23: Het lot van de lignine van eucalyptus na de standaardreactie. De opbrengsten worden uitgedrukt als mg <sub>olie</sub> (links) of mg <sub>monomeer</sub> (rechts) per g <sub>biomassa</sub> .....	39
Figuur 24: GPC-analyse van de n-butanolfase na de standaardreactie.....	40
Figuur 25: A) GC-analyse van de waterfase na de standaardreactie. B) HPLC-analyse van de waterfase na de standaardreactie. ....	41
Figuur 26: Overzicht van de bekomen fracties na de standaardreactie (rechts) ten opzichte van de samenstelling van de biomassa (links). De waarden zijn gegeven in wt% ten opzichte van de originele massa van het substraat. ....	41
Figuur 27: A) GPC-analyse van de n-butanolfase van de standaardreactie en de reactie zonder katalysator. B) GC-analyse van de n-butanolfase van de standaardreactie en de reactie zonder katalysator. C) GC- en HPLC-analyse van de waterfase van de standaardreactie en de reactie zonder katalysator.....	44
Figuur 28: A) GC-analyse van de n-butanolfase na de reacties met verschillende katalysatoren. B) GPC-analyse van de n-butanolfase na de reacties met verschillende katalysatoren. C) De selectiviteit van de monomeerproducten na de reacties met verschillende katalysatoren.....	45
Figuur 29: GC-analyse van de waterfase na de reacties met verschillende katalysatoren.....	46
Figuur 30: GPC-analyse van de n-butanolfase na de reacties met de aluminagedragen katalysatoren in vergelijking met de koolstofgedragen katalysatoren. ....	47
Figuur 33: A) GC-analyse van de n-butanolfase na de reactie in functie van de H <sub>2</sub> -druk. B) Selectiviteit naar de belangrijkste lignine-afgeleide producten in functie van de H <sub>2</sub> -druk. C) De belangrijkste onverzadigde monomeren: allyl-S/G (boven) en coniferyl-/sinapylalcohol (onder). ....	48

Figuur 34: A) GPC-analyse van de n-butanolfase in functie van de H <sub>2</sub> -druk. B) GPC-analyse van de n-butanolfase na de reactie zonder waterstofdruk en na de standaardreactie. ....	49
Figuur 35: A) GC-analyse van de n-butanolfase na de reactie bij verschillende katalysatorbeladingen. B) Het voorgestelde reactieschema voor de vorming van propanol-S/G en propyl-S/G in het n-butanol/water RCF-systeem. ....	50
Figuur 36: GC-analyse van de waterfase in functie van de H <sub>2</sub> -druk. ....	52
Figuur 37: A) GC-analyse van de n-butanolfase en olieopbrengst in functie van de solventsamenstelling. B) GC-analyse van de waterfase en houtconversie in functie van de solventsamenstelling. ....	53
Figuur 38: A) GC-analyse van de waterfase in functie van de solventsamenstelling. B) HPLC-analyse van de waterfractie na de reactie in puur water en van de standaardreactie. ....	55
Figuur 39: A) GC-analyse van de n-butanolfase en de olieopbrengst in functie van de reactietemperatuur. B) GC-analyse van de waterfase en de houtconversie in functie van de reactietemperatuur. ....	55
Figuur 40: A) GPC-analyse van de n-butanolfase in functie van de reactietemperatuur. B) Een mogelijk mechanisme voor de vorming van ethyl-S/G. ....	56
Figuur 41: A) GC-analyse van de n-butanolfase en de olieopbrengst in functie van reactietijd. B) GC-analyse van de waterfase en de houtconversie in functie van reactietijd. ....	58
Figuur 42: Selectiviteit naar de belangrijkste RCF-lignineproducten in functie van de reactietijd. ....	59
Figuur 44: A) GC-analyse van de waterfase en de houtconversie in functie van zuurconcentratie. B) Samenstelling van de resterende pulp in functie van de zuurconcentratie. ....	63
Figuur 43: A) GPC-analyse van de n-butanolfase in functie van de zuurconcentratie. B) GC-analyse van de n-butanolfase in functie van de zuurconcentratie. C) GPC-analyse van de n-butanolfase van de standaardreactie in vergelijking met de reactie met 100 μmol HCl. ....	63
Figuur 45: GC-analyse van de n-butanolfase en olieopbrengst van de reacties uitgevoerd op 160 °C (links), 180 °C (midden) en 200 °C (rechts) in functie van de zuurconcentratie. ....	65
Figuur 47: A) GPC-analyse van de n-butanolfase bij verschillende reactietemperaturen en de hoogste zuurconcentratie van elke reactietemperatuur. B) De C5 polyolopbrengst (uitgedrukt in wt% van de originele xyloaanfractie van het substraat) in functie van hemicellulosesolubilisatie. ....	66
Figuur 46: A) Een lignineproduct ontstaan door de verethering van propanol-S en n-butanol. B) De zuurgekatalyseerde omzetting van propanol-S/G naar propyl-S/G. ....	66
Figuur 48: GC-analyse van de waterfase en de houtconversie van de reacties uitgevoerd op 160 °C (links), 180 °C (midden) en 200 °C (rechts) in functie van de zuurconcentratie. ....	67
Figuur 49: Pulp-analyse van de resterende pulp en de lignin-first fractionation efficiency van de reacties uitgevoerd op 160 °C (links), 180 °C (midden) en 200 °C (rechts) in functie van de zuurconcentratie. Uiterst links staat de suikersamenstelling van het originele substraat. ....	68
Figuur 50: A) 2 L Parr Batchreactor. B) Fasescheiding van het solventmengsel na de reactie. C) Eucalyptus substraat voor de reactie (links) en resterende pulp en katalysator na de reactie (rechts). Beide met respectievelijke SEM -foto. ....	70
Figuur 51: A) GC-analyse van de n-butanolfase van de opschalingsreactie en de reactie met dubbele substraatbelading. B) GC-analyse van de waterfase van de opschalingsreactie en de reactie met dubbele substraatbelading. ....	71
Figuur A 1: HSQC-NMR spectrum van de n-butanolfase na de standaardreactie. ....	82
Figuur A 2: SEM-foto van de geëxtraheerd eucalyptus voor de RCF-reactie. B) SEM-foto van de overblijvende pulp na de standaard RCF-reactie. ....	83
Figuur A 3: GC-analyse van de n-butanolfase in functie van de gebruikte edelmetaalkatalysatoren (links: koolstofdrager, midden: aluminadrager, rechts: geen katalysator). ....	83
Figuur A 4: GC-analyse van de waterfase in functie van de gebruikte edelmetaalkatalysatoren (links: koolstofdrager, midden: aluminadrager, rechts: geen katalysator). ....	84
Figuur A 5: A) SEM-foto van de geëxtraheerd eucalyptus voor de RCF-reactie. B) SEM-foto van de overblijvende pulp na de zuur gekatalyseerde RCF-reactie. ....	84

# Lijst van tabellen

Tabel 1: De gemiddelde samenstelling van de verschillende biomassatypes.....	2
Tabel 2: De gemiddelde abundantie van enkele verschillende ligninebindingen.....	7
Tabel 3: Responsfactoren en retentietijden van de belangrijkste lignine-afgeleide producten .....	85
Tabel 4: Responsfactoren en retentietijden van belangrijkste suikerafgeleide producten .....	86
Tabel 5: Samenstelling van het eucalyptus zaagsel alvorens Soxtec extractie .....	86
Tabel 6: Lijst met de gebruikte chemicaliën .....	87

# Inhoudsopgave

<b>Dankwoord .....</b>	<b>i</b>
<b>Samenvatting .....</b>	<b>ii</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>iii</b>
<b>Lijst van afkortingen .....</b>	<b>iv</b>
<b>Lijst van figuren .....</b>	<b>v</b>
<b>Lijst van tabellen.....</b>	<b>vii</b>
<b>Inhoudsopgave.....</b>	<b>viii</b>
<b>Deel I Literatuurstudie .....</b>	<b>1</b>
Hoofdstuk 1: Situering van het onderzoek.....	1
Hoofdstuk 2: Lignocellulose .....	2
2.1 Cellulose.....	2
2.2 Hemicellulose.....	3
2.3 Lignine .....	4
Hoofdstuk 3: Fractionatie van lignocellulose .....	8
3.1. Base-gekatalyseerde delignificatie.....	8
3.2 Zuur-gekatalyseerde delignificatie.....	10
Hoofdstuk 4: Depolymerisatie van lignine .....	14
4.1 Thermische depolymerisatie .....	14
4.2 Zuur/base-gekatalyseerde depolymerisatie .....	15
4.3 Oxidatieve depolymerisatie.....	16
4.4 Reductieve depolymerisatie .....	17
Hoofdstuk 5: Reductieve katalytische fractionatie .....	20
Hoofdstuk 6: Product upgrading & toepassingen .....	24
6.1 Upgrading van lignine producten.....	24
6.2 Upgrading van de pulp.....	27



<b>Deel II Materiaal en methoden .....</b>	<b>30</b>
Hoofdstuk 7: Voorbehandeling van het houtzaagsel .....	30
7.1 Soxtec-extractie.....	30
Hoofdstuk 8: Uitvoering van de reactie .....	30
Hoofdstuk 9: Analyse van de reactieproducten .....	31
9.1 Gaschromatografie - vlamionisatiedetector (GC-FID) .....	31
9.2 Gaschromatografie - massaspectrometrie (GC-MS).....	32
9.3 Gelpermeatiechromatografie (GPC) .....	32
9.4 <i>High pressure liquid</i> chromatografie (HPLC) .....	33
9.5 Nuclear Magnetic Resonance (NMR).....	33
Hoofdstuk 10: Karakterisatie van de verkregen pulp.....	33
10.1 Scanning Electron Microscopy (SEM) .....	33
10.2 Bepaling samenstelling pulp .....	33
<b>Doelstelling.....</b>	<b>35</b>
<b>Deel III Resultaten &amp; discussie .....</b>	<b>36</b>
Hoofdstuk 11: Bespreking van het <i>n</i> -butanol/water RCF-concept .....	36
Hoofdstuk 12: <i>Proof-of-concept</i> .....	38
12.1 Inleiding .....	38
12.2 Standaardreactie .....	38
12.3 Conclusie.....	42
Hoofdstuk 13: Invloed van reactieparameters .....	43
13.1 Inleiding .....	43
13.2 Invloed van de katalysator .....	43
13.3 Invloed van de waterstofdruk.....	48
13.4 Invloed van het solvent(mengsel) .....	52
13.5 Invloed van de reactietemperatuur .....	55
13.6 Invloed van de reactietijd.....	58
13.7 Conclusie.....	59
Hoofdstuk 14: Implementatie van zure additieven: HCl .....	62
14.1 Inleiding .....	62
14.2 Invloed op de reactie door toevoeging van HCl .....	62
14.3 RCF bij mildere temperaturen door toevoeging van HCl .....	64

14.4 Conclusie.....	68
Hoofdstuk 15: Het potentieel tot opschaling van de RCF-reactie .....	70
15.1 Inleiding .....	70
15.2 De opschalingsreactie .....	70
15.3 Conclusie.....	72
<b>Algemeen besluit .....</b>	<b>73</b>
<b>Vulgariserende samenvatting.....</b>	<b>76</b>
<b>Bibliografie .....</b>	<b>77</b>
<b>Bijlage A.....</b>	<b>82</b>
Figuren .....	82
Tabellen.....	85
<b>Bijlage B.....</b>	<b>87</b>
Lijst met chemicaliën .....	87
Risico-analyse .....	88

# Deel I Literatuurstudie

## Hoofdstuk 1: Situering van het onderzoek

De wereld wordt in 2018 door ruim 7,5 miljard mensen bevolkt en dit enorme aantal blijft stijgen. Om aan de noden en behoeften van deze bevolking te voldoen zijn enkele nieuwe en actuele concepten ingevoerd. Een belangrijk concept is *duurzame ontwikkeling*, wat volgens het Brundtland-rapport wordt gedefinieerd als “de ontwikkeling die aan de noden van de huidige generatie voldoet zonder deze van de komende generaties te ondermijnen”.<sup>1</sup> Duurzame ontwikkeling kan op verschillende niveaus en in diverse sectoren worden toegepast (*e.g.* energie, materiaalwinning, landbouw, bouw). In de chemische sector is het overschakelen van eindige fossiele bronnen naar meer duurzame of hernieuwbare alternatieven een belangrijk thema. Deze masterproef beschrijft de zoektocht naar het aanwenden van een alternatieve bron voor enkele typische producten van de petrochemie.

Vandaag de dag wordt het gebruik van fossiele grondstoffen alsmaar groter. De stijgende vraag naar deze niet-hernieuwbare bron en de meer milieubewuste houding geven een sterke aanleiding tot het gebruik van alternatieven. Een goed alternatief moet duurzaam, CO<sub>2</sub>-neutraal, en wijd beschikbaar zijn. Biomassa, in de vorm van lignocellulose, kan dienen als een zeer wijdverbreid alternatief.<sup>2</sup> Lignocellulose biomassa wordt gesynthetiseerd *via* fotosynthese door CO<sub>2</sub> en water om te vormen tot een koolstofneutrale grondstof die beschikbaar is voor productie van chemicaliën. Alvorens biomassa verder kan worden gebruikt, moet deze eerst verwerkt worden in een bioraffinaderij. Deze bioraffinaderij raffineert biomassa tot verschillende fracties welke aangewend kunnen worden voor de productie van chemicaliën.

Een obstakel dat moet worden overwonnen in de duurzame productie van chemicaliën uit lignocellulose biomassa is de zogeheten *recalcitrance*. Dit is de resistentie van de fracties in de biomassa tegen chemische of enzymatische omzetting. Vooralsnog is er geen universele oplossing om dit probleem te omzeilen.<sup>3</sup> Er bestaan verschillende strategieën die worden toegepast in hedendaagse bio-raffinaderijen, elk met hun voor- en nadelen. Het gebruik van de juiste strategie voor de verwerking van lignocellulose biomassa is onder andere afhankelijk van de gewenste producten.

## Hoofdstuk 2: Lignocellulose

Lignocellulose kan worden teruggevonden in de celwand van planten en staat in voor de stevigheid en de structuur van de cel.<sup>4</sup> De belangrijkste componenten van lignocellulose zijn cellulose, hemicellulose en lignine. Naast deze drie hoofcomponenten kan lignocellulose nog andere bestanddelen bevatten, waaronder pectines, celwand-proteïnen, vetten, waxen en anorganische zouten.<sup>5</sup> Cellulose komt voor in vezels, die als een geraamte dienen voor de celwand. Deze vezels worden ondersteund door een matrix van hemicellulose en lignine. Dit netwerk wordt verbonden door zowel niet-covalente bindingen (e.g. waterstofbindingen tussen cellulose en hemicellulose) als covalente bindingen (e.g. tussen hemicellulose en lignine).

De samenstelling van lignocellulose bestaat gemiddeld uit 40-60% cellulose, 10-40% hemicellulose en 15-30% lignine. Deze waarden kunnen sterk variëren tussen verschillende soorten biomassa. Er wordt vaak een onderscheid gemaakt tussen *hardwoods*, *softwoods* en grassen. De typische samenstellingen van deze biomassatypes worden weergegeven in Tabel 1.

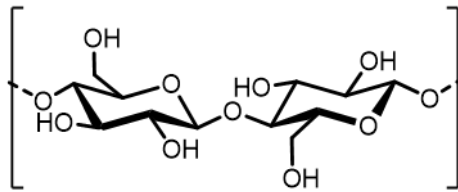
Tabel 1: De gemiddelde samenstelling van de verschillende biomassatypes met enkele typische voorbeelden.<sup>6,7</sup>

Type biomassa	Voorbeelden	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignine (%)
<i>Hardwood</i>	Eucalyptus, berk, populier, wilg	40-55	24-40	18-25
<i>Softwood</i>	Den, spar, ceder	45-50	25-35	25-35
Grassen	Bamboe, riet, mais, miscanthus	25-40	35-50	10-30

### 2.1 Cellulose

Cellulose is een lineair polymeer van D-glucopyranose-eenheden die *via* een  $\beta$ -1,4-glycosidebinding aan elkaar zijn gelinkt. Verder is cellulose de meest voorkomende organische component op aarde.<sup>8</sup> De brutoformule voor cellulose is  $(C_6H_{10}O_5)_n$  waarbij  $n$  de graad van polymerisatie is.<sup>5</sup> Deze graad van polymerisatie varieert van 800 tot 10000, afhankelijk van de oorsprong van het substraat.<sup>9</sup>

Het monomeer van cellulose bestaat uit twee glucose-eenheden dewelke verbonden zijn met een acetaalbinding. De twee D-glucopyranose-eenheden zijn  $180^\circ$  ten opzichte van elkaar gedraaid. Dit vormt een disacharide die als wederkerende eenheid optreedt in het cellulosepolymeer. Deze wederkerende eenheid is het cellobiose monomeer (Figuur 1).<sup>9</sup>



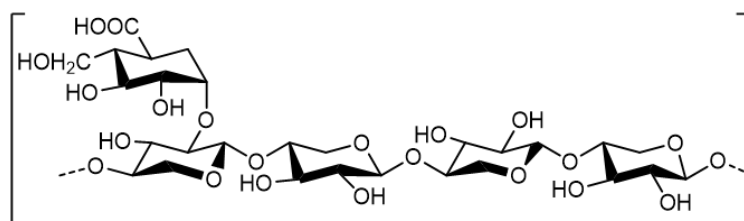
Figuur 1: De structuur van cellobiose.

De celluloseketens kunnen met elkaar interageren *via* waterstofbruggen en van der Waals interacties. De interacties tussen de verschillende celluloseketens zorgen voor rigide en kristallijne cellulose-microfilamenten afgewisseld met meer amofre microfilamenten die op hun beurt instaan voor de flexibiliteit van het biopolymeer. De microfilamenten bestaan uit ongeveer 60-80 celluloseketens. De sterke interacties maken de cellulosefilamenten onoplosbaar in meeste solventen en dragen sterk bij tot de weerstand tegen biologische en chemische afbraak, aangeduid met de Engelse term *recalcitrance*.<sup>5,10</sup>

## 2.2 Hemicellulose

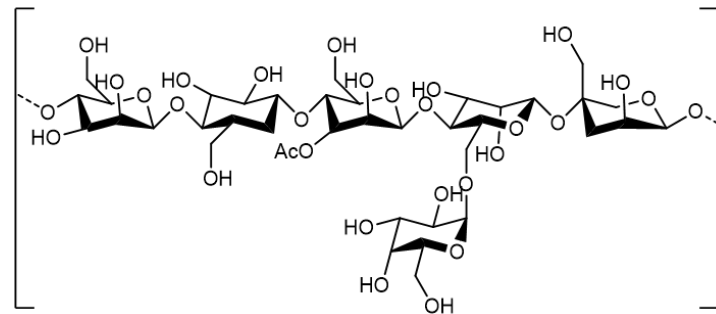
Hemicellulose is een vertakt polysaccharide en na cellulose het meest voorkomende hernieuwbare suikerpolymeer.<sup>11</sup> Dit polysaccharide kan geassocieerd worden met de andere componenten uit biomassa, namelijk met lignine en cellulose, hetgeen de verschillende fracties van lignocellulose biomassa met elkaar verbindt.<sup>12</sup> In tegenstelling tot cellulose is hemicellulose een volledig amorf materiaal met een lagere graad van polymerisatie ( $n = 500-3000$ ).<sup>13</sup> De bouwstenen van hemicellulose zijn C5 suikers, ook wel *pentosen* genoemd (D-xylose en D-arabinose), C6 suikers, ook wel *hexosen* genoemd (D-glucose, D-galactose en D-mannose), uronzuren (*e.g.* galactonzuur, iduronzuur) en acetylgroepen. De samenstelling van de hemicellulosefractie hangt sterk af van de origine van de biomassa.<sup>4,5,12</sup>

Zo wordt het hemicellulosepolymeer uit *hardwoods* gekenmerkt door xylanen (polymeer met xylose in de hoofdketen). Xyloaan en glucuronxyloaan zijn de meest voorkomende hemicellulosepolymeren (Figuur 2).<sup>7</sup> Glucuronxyloaan bestaat uit xylose-suikereenheden verbonden met  $\beta$ -(1,4)-glycosidebindingen en met zijgroepen bestaande uit glucuronzuur om de tien xylose-eenheden.



Figuur 2: De structuur van glucuronxyloaan.

Daarentegen bevat de hemicellulosefractie van *softwoods* een lineaire hoofdketen die vooral bestaat uit galactoglucomannaan. De monomeren van deze hoofdketen, namelijk D-mannose en D-glucose, zijn verbonden met  $\beta$ -(1,4)-glycosidebindingen. De hoofdketen bevat hiernaast om de 5 suikereenheden een zijgroep van D-galactose. De D-mannosegroepen in de hoofdketen kunnen geacetyleerd zijn (Figuur 3).<sup>7</sup>



Figuur 3: De structuur van galactoglucomannaan.

Het tweede meest voorkomende type hemicellulose in *softwoods* is arabinoglucuronoxylaan. Deze heeft een hoofdketen van D-xylopyranose. De monomeren van de hoofdketen zijn gelinkt met een  $\beta$ -(1,4)-glycosidebinding. De hoofdketen heeft zijketens van D-glucuronzuur verbonden met  $\alpha$ -(1,3)-binding die weerkeren per 5 tot 6 xylose-eenheden. Andere zijketens bestaan uit  $\alpha$ -(1,3)-gelinkte arabinofuranosen die weerkeren per 5 tot 12 xylose-eenheden.

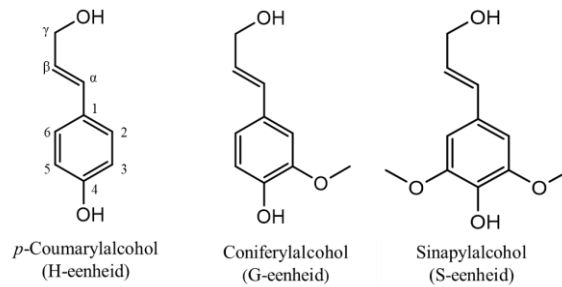
Ten slotte worden grassen vooral gekenmerkt door arabinoxylaan. Dit polymeer is zeer gelijkaardig aan de hemicellulose van *hardwood*, maar bevat meer L-arabinose in de hoofdketen.

In tegenstelling tot cellulose heeft hemicellulose verschillende zijgroepen. Mede dankzij deze zijgroepen is er gemiddeld minder interactie en minder orde tussen de verschillende ketens, waardoor een amorf materiaal verkregen wordt. Samen met de lagere polymerisatiegraad zorgt dit ervoor dat hemicellulose minder weerstand biedt tegen (bio)chemische conversie dan cellulose.<sup>14</sup>

## 2.3 Lignine

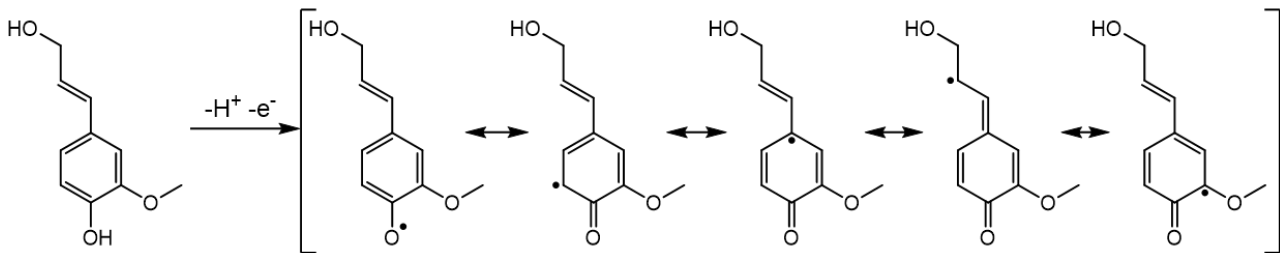
De meest complexe fractie van lignocellulose biomassa is het amorfe fenolische polymeer genaamd lignine. Dit polymeer vormt samen met de hemicellulose een amorfe matrix, die dient als bindmiddel tussen de cellulosevezels. Bijgevolg is lignine een belangrijke component voor de stevigheid van de biomassa.<sup>15</sup> Naast een structurele functie is lignine essentieel voor het transport van water in de plant, maakt het de celwand waterdicht en speelt het een sterke rol in het afweersysteem van de plant tegen pathogenen.<sup>16</sup> Ondanks het uitgebreide onderzoek naar lignine is de heterogene structuur van lignine

zoals het voorkomt in de lignocellulose biomassa nog niet helemaal opgeklaard. De oorzaak daarvan is dat lignine niet geïsoleerd kan worden zonder chemische verandering te ondergaan.<sup>17</sup>



Figuur 4: De belangrijkste monomeren voor de radicalaire polymerisatiereactie ter vorming van het ligninepolymeer.<sup>19</sup>

Afgezien van de onvolledige kennis is het algemeen aanvaard dat het aromatische heteropolymer wordt gesynthetiseerd *via* de radicalaire polymerisatie van voornamelijk drie monomeren: *p*-coumarylalcohol, coniferylalcohol en sinapylalcohol (Figuur 4).<sup>17-19</sup> Deze drie bouwstenen worden in de plastide van de plantencel gevormd vanuit het aminozuur phenylaniline *via* enzymatische processen.<sup>19</sup> De gevormde monolignolen worden getransporteerd naar de celwand en geoxideerd door peroxidasen en/of laccasen tot monolignolradicalen. Deze radicalen worden gestabiliseerd door verschillende resonantievormen (Figuur 5).

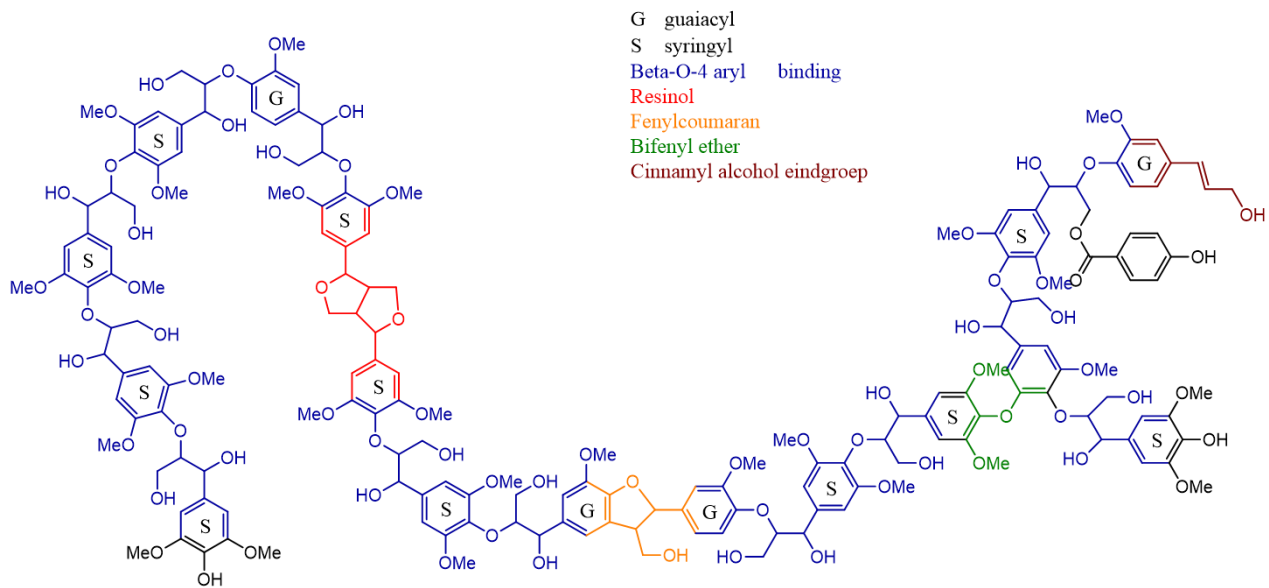


Figuur 5: De resonantievormen van het geoxideerd coniferylalcohol-radicaal.<sup>20</sup>

Vervolgens zullen deze monolignolradicalen polymeriseren tot het lignine-macromolecule *via* radicaal-radicaal koppelingsreacties.<sup>20</sup> Elke koppelingsreactie is tevens een terminatiereactie van de radicalen waardoor steeds nieuwe radicalen moeten worden geproduceerd door de peroxidase- en laccase-enzymen.

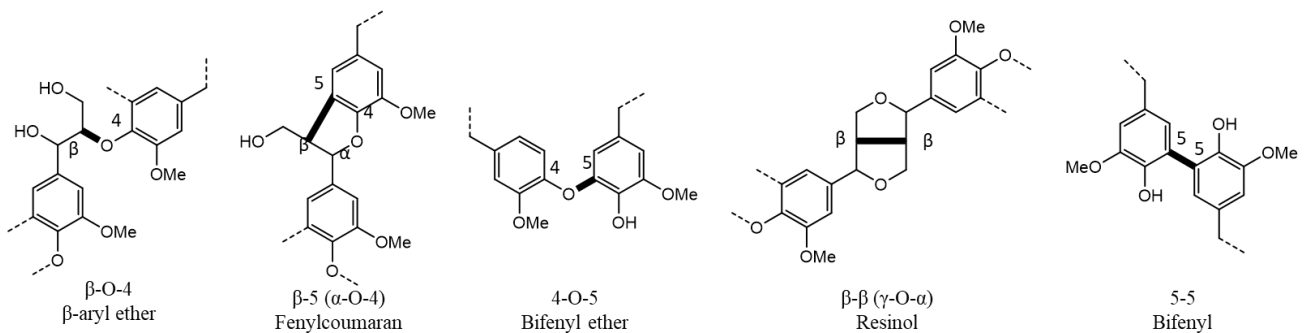
De monolignolen verschillen louter in het aantal methoxygroepen op de aromatische ring en worden vaak afgekort als H (*p*-hydroxyfenyl), G (guaiacyl) en S (syringyl) voor *p*-coumarylalcohol, coniferylalcohol en sinapylalcohol respectievelijk. De monomeersamenstelling van lignine is sterk afhankelijk van het soort biomassa, maar ook binnen dezelfde soort kunnen sterke verschillen voorkomen. Algemeen kan worden gesteld dat *softwood*-lignine vooral bestaat uit G-eenheden, terwijl *hardwood*-lignine voornamelijk uit S-eenheden en in mindere mate uit G-eenheden bestaat. Bij grassen is de ligninefractie opgebouwd uit zowel G-, H- en S-eenheden. Naast deze bouwstenen

kan lignine ook *p*-hydroxybenzoaat, hydroxycinnamyl-*p*-coumetaat, hydroxycinnamaat en andere hydroxyphenylpropanoïde-monomeren bevatten.<sup>21,22</sup>



Figuur 6: De structuur van een ligninepolymeer met aanduiding van de verschillende bindingen (voornamelijk  $\beta$ -O-4-aryletherbinding) en de monolignol-eenheden.<sup>19</sup>

Wegens het radicalaire synthesesmechanisme en de verschillende bouwstenen wordt een zeer complexe structuur verkregen met allerhande typen bindingen (Figuur 6). Doordat het radicaal gestabiliseerd kan worden op verscheidene posities, kan het radicaal-radicaal koppelingsproduct zowel etherbindingen als koolstof-koolstof bindingen vormen (Figuur 5). De voornaamste binding die wordt gevormd tussen de monomeren is de  $\beta$ -O-4-aryletherbinding. Dit type binding, de etherbinding, is de makkelijkste binding om te breken in het ligninepolymeer. Van dit gegeven wordt gebruik gemaakt tijdens de depolymerisatie van het biopolymer.<sup>23,24</sup> Naast deze etherbindingen bevat lignine ook koolstof-koolstof bindingen tussen de verschillende monomeren die moeilijker te breken zijn. Deze bindingen zijn 5-5,  $\beta$ -5 (in fenylcoumaran),  $\beta$ -1 en  $\beta$ - $\beta$  (resinol). De verschillende bindingen zijn weergegeven in Figuur 7 en de abundantie van de typen bindingen voor de verschillende soorten biomassa in Tabel 2.



Figuur 7: Enkele lignine sub-structuren.<sup>141</sup>



De verhouding van de verschillende bindingen is sterk afhankelijk van de monolignoldistributie. Indien het ligninepolymeer voornamelijk uit S-eenheden bestaat, zoals in *hardwoods*, zal het een lagere fractie koolstof-koolstof bindingen bevatten. Dit komt doordat de *ortho*-positie in een S-eenheid wordt opgevuld door een methoxygroep waardoor er geen koolstof-koolstof binding gevormd kan worden op de *ortho*-positie. Deze methoxygroepen resulteren dus in een hogere fractie aan etherbindingen. Analooq zal lignine met een hoog G-eenheid gehalte, zoals in *softwoods*, relatief meer koolstof-koolstof bindingen kunnen maken door een vrije plaats op de 5-positie (*ortho*-positie) van de aromatische ring.

Tabel 2: De gemiddelde abundantie van enkele verschillende ligninebindingen.<sup>24-26</sup>

<b>Binding</b>	<b><math>\beta</math>-O-4</b>	<b><math>\alpha</math>-O-4</b>	<b>4-O-5</b>	<b><math>\beta</math>-5</b>	<b><math>\beta</math>-1</b>	<b><math>\beta</math>-<math>\beta</math></b>	<b>5-5</b>
<i>Softwood (%)</i>	46	6-8	3-4	9-12	7	2	9-11
<i>Hardwood (%)</i>	60	6-8	6-7	6	7	3	4-5
<i>Grassen (%)</i>	74	5-11	2	11	/	4	3

## Hoofdstuk 3: Fractionatie van lignocellulose

Uit het vorige hoofdstuk blijkt dat lignocellulose biomassa een complexe en heterogene grondstof is, gekenmerkt door sterke interacties tussen de verschillende biopolymeren.<sup>27,28</sup> De complexiteit en heterogeniteit van het lignocellulose substraat aanpakken, is vaak de eerste stap in een bioraffinaderij. Dit gebeurt door de fractionatie van lignocellulose, resulterend in meer homogene productstromen. De homogeniteit van de stromen vergemakkelijkt de verdere verwerking tot *bio-fuels* of chemicaliën. Gebruikelijke bioraffinageconcepten streven naar de recuperatie van lignine als een vast en gedegradeerd product, hetgeen *technische lignine* wordt genoemd.<sup>29</sup> Een belangrijke industriële speler is de papierindustrie. Deze beoogt het verkrijgen van een hoogwaardige cellulosefractie, terwijl de ligninefractie degradatie- en condensatiereacties ondergaat.<sup>30,31</sup> Daarentegen lenen meer recente fractionatietechnieken zich ertoe eerder de reactiviteit van de ligninefractie te behouden zonder de degradatie van de cellulose- en hemicellulosefractie. De verkregen cellulose- en hemicellulosefractie samen wordt *holocellulose* genoemd.<sup>32</sup>

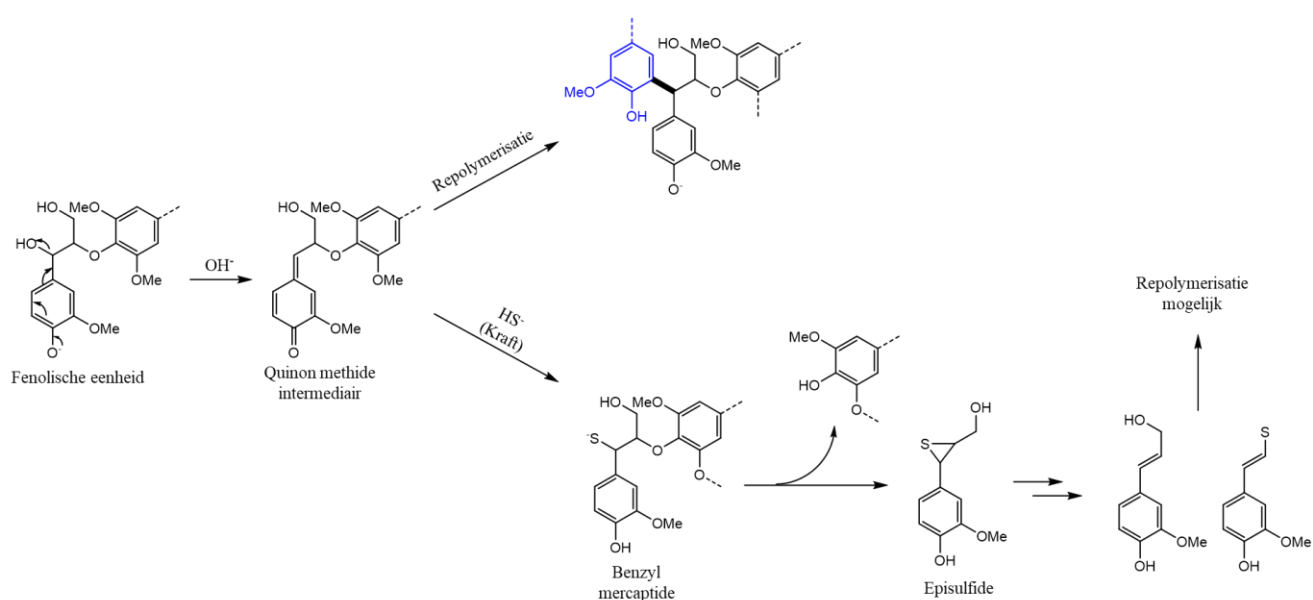
De fractionatieprocessen van lignocellulose biomassa kunnen worden opgedeeld in twee algemene categorieën. De eerste categorie spitst zich toe op het verwijderen van lignine (delignificatie) uit de biomassa-matrix, waarbij de (holo)cellulose behouden blijft als pulp. De tweede categorie bestaat uit methoden om de suikerfracties vrij te zetten uit de biomassa, terwijl lignine wordt verkregen als residu of precipitaat. Het overzicht hieronder beperkt zich tot de eerste categorie, aangezien deze masterproef zich in deze categorie situeert.

### 3.1. Base-gekatalyseerde delignificatie

Het gebruik van een hoge pH bij de fractionatie brengt enkele voordelen met zich mee, waaronder voornamelijk de oplosbaarheid van het ligninepolymeer in water.<sup>33,34</sup> De hoge pH zorgt voor de deprotonatie van de fenolische hydroxylgroepen, wat resulteert in een hogere polariteit van het molecuul. Dit faciliteert een hogere wateroplosbaarheid van het biopolymeer. Dit gegeven maakt dat basische processen zeer goed geschikt zijn voor delignificatie en frequent gebruikt worden door onder meer de papierindustrie (*vide infra*).<sup>35</sup>

Het belangrijkste proces gebruikt in deze papierindustrie is *Kraft Pulping* waarbij de biomassa wordt verwarmd (140-170 °C) in een waterige oplossing van natriumhydroxide en natriumsulfide, genaamd *white liquor*.<sup>36</sup> Tijdens het proces reageren de waterstofsulfide-anionen met lignine, resulterend in de fragmentatie van het polymeer. Deze fragmentatie ontstaat door de breking van de  $\alpha$ -aryletherbindingen en de  $\beta$ -aryletherbindingen tussen de verschillende monomeren.<sup>37</sup> Hoewel de

sterk basische condities zorgen voor een betere oplosbaarheid, induceren deze ook lignine degradatie- en repolymerisatiereacties (Figuur 8). De fenolische eenheid kan namelijk een base-gekatalyseerde omzetting ondergaan tot een quinon-methide intermediair. Dit intermediair speelt een centrale rol in depolymerisatie- en repolymerisatiereacties, aangezien het gevoelig is voor een nucleofiele aanval. Door deze nucleofiele aanval wordt de aromaticiteit van het molecuul hersteld. Enerzijds breekt de  $\beta$ -O-4-binding in de nabijheid van een sterk nucleofiel (waterstofsulfide-anion bij *Kraft Pulping*) ter vorming van een episulfide intermediair (Figuur 8: onderste route). Dit episulfide ondergaat bijkomende reacties ter vorming van een onverzadigd monomeer die gevoelig is voor repolymerisatie. Anderzijds kan het quinon-methide intermediair ook een nucleofiele aanval ondergaan van een *in situ* gevormd lignine-nucleofiel wat leidt tot repolymerisatie met de vorming van een stabiele koolstof-koolstof binding tot gevolg (Figuur 8: bovenste route).<sup>36,38,39</sup>



Figuur 8: Veelvoorkomende reacties tijdens base-gekatalyseerde delignificatie.<sup>66</sup>

De verhoogde oplosbaarheid door de deprotonatie resulteert in een lignine-arme pulp (gemiddeld 4-5 wt%) en een ligninerijke oplossing, genaamd *black liquor*. Deze *black liquor* kan worden geconcentreerd en verbrand voor energierecuperatie en recyclage van de oorspronkelijke chemicaliën, maar kan ook worden gebruikt voor terugwinning van de opgeloste lignine. De recuperatie kan worden bereikt door precipitatie van deze lignine door de verlaging van de pH. De verkregen lignine wordt *Kraft lignine* genoemd.<sup>31</sup>

Een tweede belangrijk proces is *Sulfiet pulping*, hetgeen zeer flexibel is betreffende het pH-bereik in welke het kan worden toegepast. Dit pulpingsproces is gebaseerd op het gebruik van een waterige oplossing van zwaveldioxide met anorganische zouten ter vorming van natrium-, magnesium- of

ammoniumsulfiet of -bisulfiet. De belangrijkste reacties zijn het breken van de etherbindingen en de sulfonatie van de reactieve  $\alpha$ -koolstof van de alifatische zijketen, wat leidt tot een gesulfoneerde benzylgroep. De aanwezigheid van deze sulfongroepen verhoogt de wateroplosbaarheid van het ligninepolymeer, zelfs bij een lage pH. De gesulfoneerde lignine wordt vaak aangeduid als *lignosulfonaat*.<sup>24</sup>

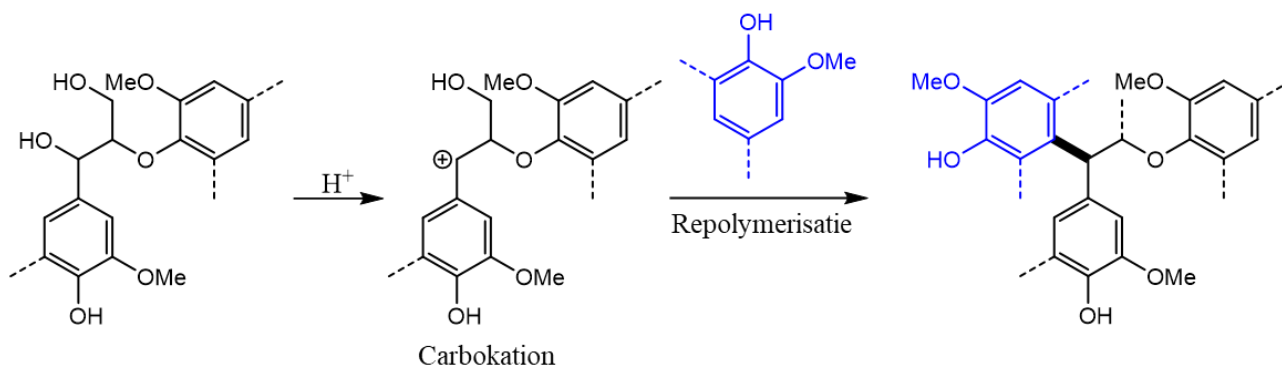
Een derde belangrijk proces is *Soda pulping*, wat een variant is op het reeds besproken *Kraft pulping*. Hierbij wordt een *white liquor* gebruikt die enkel natriumhydroxide bevat.<sup>25</sup> Het mechanisme van dit fractionatieproces is analoog aan dat van *Kraft pulping*. Het belangrijkste verschil is het ontbreken van een sterk nucleofiel (respectievelijk het sulfide-ion in *Kraft pulping*), hetgeen resulteert in een grotere bijdrage van repolymerisatie- en condensatiereacties (Figuur 8: bovenste route). Dit geeft een zwavelvrije lignine tot gevolg, die kan geprecipiteerd worden door de pH te verlagen (analoog aan *Kraft pulping*). *Soda pulping* speelt een belangrijke rol bij de verwerking van niet-houtachtige vezels die typerend een lager ligninegehalte en meer esterbindingen hebben. Deze esterbindingen zijn gevoelig voor breking in het basische milieu.<sup>24</sup> De efficiëntie kan worden verhoogd door het toevoegen van antrachinon. Deze redoxmediator bevordert de reductieve splitsing van de etherbindingen en stabiliseert de vaste suikerfractie.<sup>40</sup>

Verschillende basische processen maken gebruik van ammoniak in plaats van NaOH, waaronder *Ammonia Fiber Explosion* (AFEX). Een groot voordeel van deze processen is dat de vloeibare ammoniak, die zowel als solvent en als katalysator dient, makkelijk kan worden gerecupereerd door evaporatie.<sup>41,42</sup> De conventionele AFEX-procedure bestaat erin vloeibare ammoniak (0,3–2 g NH<sub>3</sub>/g droge biomassa) in contact te brengen met natte biomassa en deze gedurende voldoende lange tijd te verwarmen (40-180 °C). Dit induceert de ammonolyse en de hydrolyse van de ether- en esterbindingen, waardoor de ligninefragmenten gedeeltelijk oplossen.<sup>43</sup> Na deze reactiestap wordt de druk snel en explosief afgelaten, wat leidt tot de expansie van ammoniak. Deze techniek is technisch gezien geen fractionatietechniek, aangezien lignocellulose niet wordt gefractioneerd. Echter wordt dit proces vaak gebruikt, omdat de voorbehandeling en expansie de structuur van de biomassa sterk wijzigen. De gewijzigde structuur zorgt voor een betere toegankelijkheid voor verdere (fractionatie)processen.<sup>43,44</sup>

### **3.2 Zuur-gekatalyseerde delignificatie**

Zuur-gekatalyseerde delignificatie kan op verschillende manieren worden uitgevoerd. De behandelingen kunnen ofwel gebruik maken van een mineraal zuur in een waterige oplossing ofwel van organische zuren.<sup>45,46</sup> De fractionatie in organische solventen zorgen algemeen voor een hogere

oplosbaarheid van lignine. Het gebruik van een zure oplossing zorgt voor een daling van de hemicellulose-inhoud in de resterende pulp wegens zuur-gekatalyseerde hydrolyse maar kan ook invloed hebben op de ligninefractie. De cellulosefractie blijft chemisch ongewijzigd maar wordt wel meer vatbaar voor enzymatische hydrolyse.<sup>47</sup> De splitsing van de  $\beta$ -O-4-binding tussen de ligninemonomeren begint met de vorming van een carbokation door het verwijderen van de hydroxylgroep op de  $\alpha$ -positie (Figuur 9). Dit carbokation kan een elektrofiële aromatische substitutiereactie uitvoeren met een *in situ* gevormd ligninefragment dat zal optreden als nucleofiel. De elektronzuigende eigenschappen van de fenolische hydroxylgroep van dit nucleofiel zorgt voor een stabilisatie van het *meta*-gesubstitueerde intermediair. Deze repolymerisatiereactie induceert hierdoor voornamelijk *meta*-gesubstitueerde koolstof-koolstof bindingen.<sup>46,48-50</sup> De mate waarin lignine en hemicellulose worden beïnvloed zijn sterk afhankelijk van de pH en de temperatuur.<sup>47</sup>



Figuur 9: De repolymerisatie van lignine via het carbokationmechanisme.

*Dilute acid pretreatment* (DAP) is een van de belangrijkste fractionatietechnieken, waarbij de behandeling van biomassa plaatsvindt bij een hoge temperatuur (140-200 °C), bij een hoge druk en in een zure waterige oplossing gedurende een periode die kan variëren van enkele minuten tot een uur.<sup>51</sup> De zure omgeving zal zorgen voor een stijging van de hemicellulosehydrolyse waardoor de overblijvende pulp voornamelijk uit cellulose zal bestaan.<sup>52</sup> Deze techniek kan zowel worden uitgevoerd in *batch* modus als in *flowthrough* modus. Beide processen resulteren in een hoge graad van hemicelluloseverwijdering, maar verschillen sterk met betrekking tot de delignificatie. Ligninefragmenten worden gevormd tijdens *batch* DAP en lossen partieel op, waarna deze *via* zuur-gekatalyseerde repolymerisatie weer precipiteren. In een *flowthrough* modus daarentegen worden deze opgeloste fragmenten meteen verwijderd uit de warme reactiezone, zodat minder condensatie en precipitatie zal plaatsvinden. Bijgevolg zorgt *flowthrough* DAP voor minder condensatieproducten en een hogere delignificatie ten opzichte van *batch* DAP.<sup>53</sup>

In *hot water pretreatment* (HWP) wordt biomassa in contact gebracht met water op een verhoogde temperatuur. De zure condities in dit fractionatieproces worden teweeggebracht door enerzijds de

hogere dissociatie van water op hoge temperaturen, en anderzijds door de vrijgave van organische zuren uit hemicellulose (e.g. azijnzuur en glucuronzuur).<sup>52,54</sup> De zure omgeving zorgt voor depolymerisatiereacties *via* de breking van de  $\beta$ -O-4-binding tussen de verschillende monomeren. Tevens brengt de lage pH de vorming van stabiele koolstof-koolstof bindingen met zich mee door repolymerisatiereacties volgens het carbokationmechanisme (Figuur 9).<sup>55</sup> De *flowthrough* werkwijze van deze methode veroorzaakt echter een groot waterverbruik en hoge energiekosten als gevolg van de opwarming van het water.<sup>54</sup>

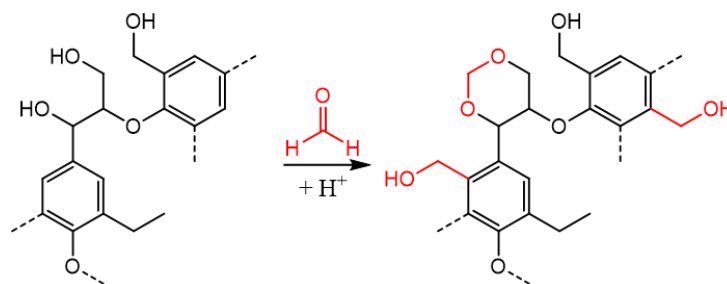
Een andere strategie is de *organosolv* fractionatie en bestaat uit de extractie van lignine uit de lignocellulose-matrix door toevoeging van een organisch solvent aan het (zure) watermengsel. De lignocellulose biomassa wordt opgewarmd in het water/organisch solventmengsel, waarin een katalysator (een zuur of een base) is opgelost.<sup>47</sup> Algemeen zorgt de *organosolv*-fractionatie voor een goede extractie van lignine uit de lignocellulose matrix. Analoog aan het DAP- en HWP-proces resulteert het gebruik van een zure katalysator in zowel een snellere depolymerisatie van de ligninefractie als in de mogelijkheid tot zuur-gekatalyseerde repolymerisatie (Figuur 9). Dit laat toe om de heterogene lignocellulose biomassa te scheiden in zijn drie belangrijkste fracties, met name de ligninefractie die kan gerecupereerd worden door solventverdamping of door toevoeging van water, de celluloserijke vaste pulp en de gehydrolyseerde hemicellulosefractie.<sup>56</sup> De mate waarin dit gebeurt, is sterk afhankelijk van de procescondities.<sup>57</sup> Naast eventuele degradatie van de hemicellulose brengen hogere temperaturen en zuurconcentraties een hogere delignificatie en hydrolyse van de hemicellulose met zich mee.<sup>58</sup>

De meest gebruikte organische solventen in de *organosolv* fractionatie zijn alcoholen (e.g. ethanol, methanol), ketonen (aceton) en organische zuren (e.g. azijnzuur, mierenzuur) of een mengsel van voorgaande solventen.<sup>59</sup> Vaak worden laagkokende alcoholen gebruikt wegens hun eenvoudige recuperatie en hergebruik.<sup>60</sup> Het gebruik van alcoholen kan eveneens aanleiding geven tot de introductie van een alkoxygroep in de  $\alpha$ -positie van de alkylketen. Dit is het gevolg van een nucleofiele aanval van het alcohol op het carbokation.<sup>45</sup>

Het gebruik van een goed solvent(mengsel) is een belangrijke parameter in het *organosolv* proces. Een variatie hierop is het gebruik van een bifasisch solventsysteem, bijvoorbeeld bij het *OrganoCat process*. In dit proces wordt typisch gebruik gemaakt van een bio-gebaseerde organische katalysator (e.g. oxaalzuur). Het water-onoplosbaar solvent dat in dit proces gebruikt wordt, is 2-methyltetrahydrofuraan. De fractionatie wordt uitgevoerd gedurende drie tot zes uur op 130 °C en resulteert in drie processtromen die zeer makkelijk van elkaar te scheiden zijn. De gehydrolyseerde

hemicellulose zal zich vooral in de waterfase bevinden en kan makkelijk gescheiden worden van de ligninefractie in de organische fase. De vaste cellulosefractie wordt verkregen door filtratie.<sup>56</sup>

Uit de bovengenoemde delignificatiemethoden blijkt dat de zuur-gekatalyseerde fractionatieprocessen enkele problemen met zich meebrengen waaronder depolymerisatie- en repolymerisatiereacties van de lignine. Deze zuur-gekatalyseerde reacties kunnen onderdrukt worden door het toevoegen van formaldehyde aan het solvent(mengsel). Formaldehyde functioneert als een beschermend agens en zal de carbokationvorming onderdrukken door de formatie van een stabiele 1,3-dioxaanring met de  $\alpha$ -hydroxylgroep en  $\gamma$ -hydroxylgroep van de alkylketen (Figuur 10). Hierdoor verminderen de degradatiereacties en wordt de  $\beta$ -O-4-binding sterk behouden. Dit werd aangetoond door een depolymerisatiereactie van geïsoleerde lignine in een dioxaan/water-mengsel waarbij een geïsoleerde lignine werd verkregen door delignificatie in formaldehyde. De depolymerisatie resulteerde in een bijna theoretische opbrengst van monomeren. De winning van de maximale theoretische opbrengst wijst op minimale degradatiereacties tijdens de delignificatiereactie.<sup>61</sup>



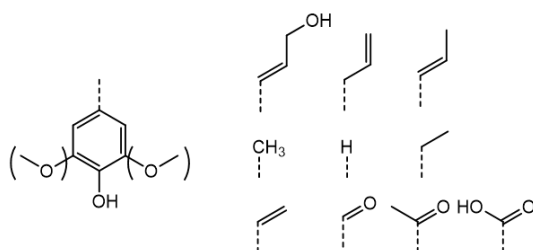
Figuur 10: Het mechanisme van de ligninestabilisatie tijdens de lignine-extractie met formaldehyde.

## Hoofdstuk 4: Depolymerisatie van lignine

De geïsoleerde lignine, verkregen uit de fractionatieprocessen, kan verder gebruikt worden voor verschillende toepassingen. In het algemeen bestaan er drie frequent gehanteerde valorisatietechnieken. Een eerste techniek is de verbranding van lignine voor energieproductie. Dit resulteert in een lage toegevoegde waarde van de verkregen geïsoleerde lignine. Een andere techniek betreft het gebruik van de geïsoleerde lignine voor macromoleculaire toepassingen. Door de gefunctionaliseerde aard van de ligninefractie kan deze gebruikt worden als macromonomeer in lignine-afgeleide polymeren (*e.g.* polyurethanen, polyesters, epoxide- en fenolische-harsen).<sup>62</sup> Een laatste valorisatiestrategie bestaat uit de depolymerisatie van de geïsoleerde ligninefractie naar chemicaliën met een hogere toegevoegde waarde. Voor deze toepassing is de depolymerisatie nodig van het geïsoleerde ligninepolymeer naar gefunctionaliseerde monomeren. De verkregen monomeren kunnen dienen als platformmoleculen voor waardevolle chemicaliën. De depolymerisatiestrategieën die hiervoor gebruikt worden, kunnen worden opgedeeld in vier categorieën: thermische depolymerisatie, zuur/base-gekatalyseerde depolymerisatie, oxidatieve depolymerisatie en reductieve depolymerisatie.

### 4.1 Thermische depolymerisatie

*Solvolytische depolymerisatie* bestaat uit de depolymerisatie van lignine op een verhoogde temperatuur, waarbij het solvent een belangrijke rol speelt. De ligninemonomeren worden namelijk vrijgezet uit het ligninepolymeer door een solvolysereactie. Veel gebruikte solventen zijn water, een organisch solvent (*e.g.* ethanol, methanol, octaan) of een mengsel van beide.<sup>63,64</sup> De reactietemperatuur varieert van 250 tot 450 °C en heeft samen met het solvent een invloed op de verkregen producten (Figuur 11). Hoewel de selectiviteit vrijwel laag is, zijn de belangrijkste producten methoxyfenolen die *para*-gesubstitueerd of niet-gesubstitueerd zijn. Deze substituenten kunnen verzadigd, onverzadigd of geoxygeneerd zijn. De monomeeropbrengst is algemeen lager dan 10 wt%.<sup>65,66</sup>

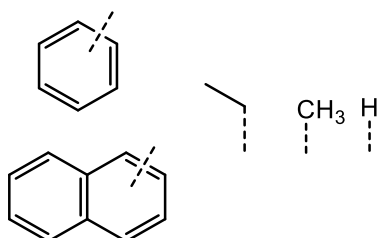


Figuur 11: Enkele typische producten verkregen door de solvolytische depolymerisatie en de pyrolyse van lignine.



*Pyrolyse* omvat de solventloze thermische decompositie van lignine door het snel opwarmen tot hoge temperaturen (450-800 °C) onder een inerte atmosfeer. Deze depolymerisatietechniek resulteert in drie fracties: de gasvormige producten die kunnen worden gecondenseerd tot een bio-olie, de gasvormige producten die niet worden gecondenseerd en een vaste fractie (*char*). Analoog aan de *solvolytische depolymerisatie* produceert *pyrolyse* een brede waaier aan monomerische producten die zowel gesubstitueerd als niet-gesubstitueerd kunnen zijn (Figuur 11).<sup>67-69</sup> Algemeen kan worden gesteld dat bij lagere temperaturen (<650 °C) ongesatureerde componenten en moleculen met een zuurstoffunctionaliteit worden geproduceerd. Bij hogere temperaturen (>650 °C) domineren niet-gesubstitueerde monomeren en componenten met een verzadigde substituent.<sup>70</sup>

*Katalytische pyrolyse* is analoog aan *pyrolyse* maar wordt uitgevoerd in de aanwezigheid van een katalysator. Deze katalysator kan gemengd worden met de biomassa (*in situ*) of kan enkel in contact komen met de *pyrolytische* gasvormige producten (*ex situ*). De gebruikte katalysatoren kunnen zure zeolieten, silica, oxides en metaaldragende katalysatoren zijn. Van Bokhoven *et al.* toonden aan dat de katalysator de intermediaire reactieve species stabiliseert, waardoor repolymerisatie vermindert. Hiernaast kan de katalysator de gedepolymeriseerde intermediairen omzetten naar de gewenste producten. De belangrijkste producten die selectief worden gemaakt, zijn zuurstofarme aromaten en enkele (methoxy-)fenolen (Figuur 12). De opbrengst van deze monomeren is gemiddeld lager dan 20 wt%.<sup>71,72</sup>

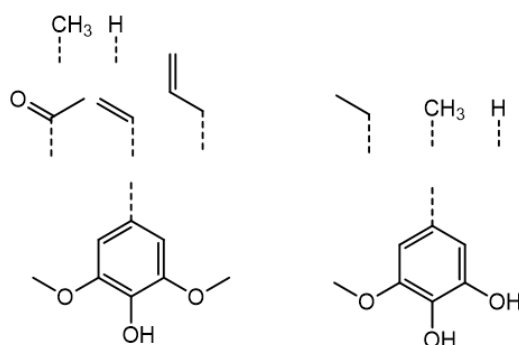


Figuur 12: Enkele typische producten verkregen door de katalytische pyrolyse van lignine.

## 4.2 Zuur/base-gekatalyseerde depolymerisatie

*Zuur-gekatalyseerde depolymerisatie* wordt algemeen uitgevoerd op hoge temperaturen (>250 °C) in aanwezigheid van een zure katalysator. De zure katalysator kan een oplosbaar Lewis zuur (*e.g.* metaaltriflatsen), een oplosbaar Brønsted zuur (*e.g.* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl) of een vast Brønsted zuur (*e.g.* zeolieten) zijn.<sup>57,73,74</sup> De gebruikte solventen zijn zeer divers gaande van water, een organisch solvent (*e.g.* octaan) tot een mengsel van beide. Zuur-gekatalyseerde depolymerisatie is een aselektief proces waarbij de monomeeropbrengst eerder laag is (Figuur 13).<sup>44,75</sup> Enkele onderzoeken rapporteerden echter over monomeeropbrengsten tot 61 wt%.<sup>66</sup>

*Base-gekatalyseerde depolymerisatie* wordt uitgevoerd in de aanwezigheid van een oplosbare katalysator (e.g. NaOH) of een vaste base (e.g. aardalkali metaaloxides, hydrotalciet).<sup>76,77</sup> Het gebruikte solvent is doorgaans water. Ook deze depolymerisatietechniek resulteert in een resem aan producten met een eerder lage monomeeropbrengst (<10 wt%). De productselectiviteit kan worden afgestemd door de gebruikte reactietemperatuur.<sup>66</sup> Bij lage temperaturen zijn (on)gesubstitueerde methoxyfenolen doorgaans de meest voorkomende producten, terwijl bij hoge reactietemperaturen eerder catecholafgeleiden worden gesynthetiseerd (Figuur 13).<sup>77,78</sup>



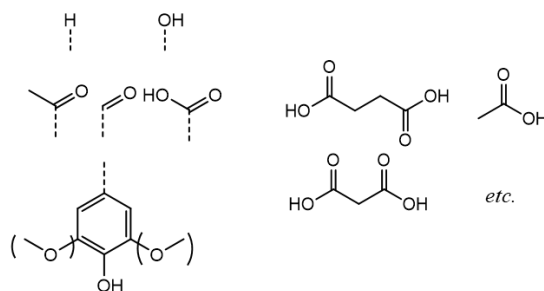
Figuur 13: Enkele typische producten verkregen door de zuur- en base-gekatalyseerde depolymerisatie van lignine bij een lage temperatuur (links) en een hoge temperatuur (rechts; catechol afgeleiden).

### 4.3 Oxidatieve depolymerisatie

*Oxidatieve depolymerisatie* bestaat uit de lignineconversie in aanwezigheid van een oxiderend agens, zoals O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Deze redoxreacties worden gekatalyseerd door redoxmetalen waarbij de homogene metaalcomplexen (e.g. vanadium, koper, kobalt) reeds uitvoerig zijn onderzocht.<sup>79</sup> De belangrijkste producten van de oxidatieve depolymerisatie zijn monomerische producten die geoxygeneerde zijgroepen hebben. In tegenstelling tot de reeds besproken depolymerisatietechnieken resulteert oxidatieve depolymerisatie in een selectiever productmengsel (Figuur 14). Een targetproduct dat wordt gevormd *via* oxidatieve depolymerisatie in een basisch milieu is vanilline. Vanilline wordt gesynthetiseerd met zuurstof als oxidans in een geconcentreerde natriumhydroxide oplossing (0,5-4 mol/L). De hoge concentratie aan base resulteert in de ionisatie van de fenolische hydroxylgroep. Deze ionisatie versnelt de oxidatie van het ligninemonomeer terwijl eventuele degradatiereacties onderdrukt worden. Vanilline wordt gebruikt als smaakstof of kan potentieel gebruikt worden als intermediair voor bio-gebaseerde polymeren.<sup>80</sup>

Naast de synthese van de aromatische producten is tevens de oxidatieve opening van de aromatische ring mogelijk. Het verbreken van deze bindingen resulteert in de vorming van alifatische carbonzuren.<sup>81</sup> Het verder oxideren tot carbonzuren doet zich voor in condities waarin de fenolische verbindingen niet stabiel zijn. Dit fenomeen kan lijden tot gewichtsopbrengsten die relatief hoger zijn

dan de vorige depolymerisatietechnieken en met zeer hoge selectiviteit naar dicarboxzuren (Figuur 14).<sup>82</sup>



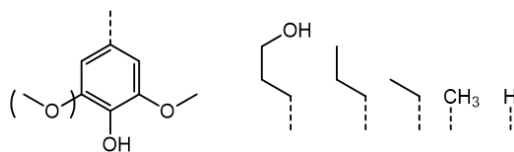
Figuur 14: Enkele typische producten verkregen door de oxidatieve depolymerisatie van lignine (links: producten met geoxygeneerde zijgroepen, rechts: dicarboxylzuren)

#### 4.4 Reductieve depolymerisatie

*Reductieve depolymerisatie* houdt de depolymerisatie van de geïsoleerde ligninefractie in door de aanwezigheid van een redoxkatalysator en een reducerend agens.<sup>83</sup> Het reducerend agens is veelal waterstof, dat zal worden geaddeerd bij het breken van een binding. Het actieve waterstofspecties kan uit waterstofgas of uit een waterstofdonor komen.<sup>84</sup> Indien waterstofgas wordt gebruikt, heet de depolymerisatiereactie *hydroprocessing*. Indien een waterstofdonor wordt gebruikt, wordt de term *reforming* gehanteerd.

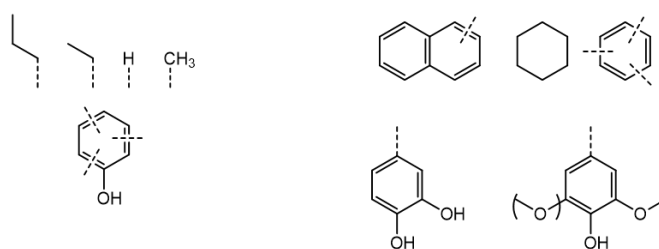
*Milde hydroprocessing* bestaat uit de reductieve depolymerisatie van lignine op een relatief lage temperatuur (<300 °C). Dit proces wordt uitgevoerd in een organisch solvent of solvent-watmengsel met een elektronrijk edelmetaal (*e.g.* platinum, palladium, rhodium, ruthenium). Dit proces resulteert in *para*-gesubstitueerde methoxyfenolen. Door de relatief milde procescondities blijven de methoxygroepen van zowel de G- als S-eenheden doorgaans behouden. Hiernaast is het lot van de *para*-gesubstitueerde zijgroep sterk afhankelijk van de gebruikte katalysator.<sup>85</sup> De voornaamste producten zijn methoxyfenolen met een *para*-gesubstitueerd verzadigde alkylgroep of propanolgroep (Figuur 15). Het toevoegen van een co-katalysator, zoals een Lewis zuur (*e.g.* CrCl<sub>3</sub>) of een Brønsted-base (*e.g.* NaOH, KOH), induceert een stijging van de monomeeropbrengst.<sup>25,86</sup> Ook de chemische structuur van het ligninesubstraat heeft een belangrijk effect op de monomeeropbrengst en -selectiviteit. De structuur van de geïsoleerde ligninefractie is afhankelijk van de gebruikte fractionatiemethode (*vide supra*). Bouxin *et al.* toonden aan dat het aandeel aan β-O-4-etherbindingen een sterke invloed heeft op de productselectiviteit en -opbrengst. Deze etherbindingen worden vooral behouden met fractionatieprocessen waarbij weinig condensatie optreedt.<sup>87</sup> De *milde hydroprocessing* van een geïsoleerde ligninefractie met een groot aandeel aan etherbindingen levert een hoge monomeeropbrengst op waarin voornamelijk de *para*-georiënteerde

substituent behouden blijft. Depolymerisatie van meer gecondenseerde geïsoleerde lignine draait uit op een lage monomeeropbrengst met een lage selectiviteit voor *para*-gesubstitueerde monomeren.<sup>87</sup>



Figuur 15: Enkele typische producten verkregen door milde hydroprocessing van lignine.

*Streng* hydroprocessing bestaat, analoog aan de *milde hydroprocessing*, uit een reductieve depolymerisatietechniek met H<sub>2</sub> als reductans en een (bimetallische) redoxkatalysator, en kan worden uitgevoerd zonder solvent. Het voornaamste verschil is de hoge temperatuur (>300 °C) waarbij dit proces wordt uitgevoerd. Onder deze strengere condities worden de methoxygroepen op de aromaat niet behouden wat (gesubstitueerde) fenolen en andere aromaatspecies als gevolg heeft. Deze aromaatspecies bestaan uit mono- of polycyclische aromaten zonder zuurstoffunctionaliteiten. Een belangrijk fenomeen is dat deze strenge reactiecondities lage monomeerselectiviteiten teweegbrengen en dus in een brede waaier aan producten resulteren (Figuur 16).<sup>88</sup>



Figuur 16: Enkele typische producten verkregen door de strenge hydroprocessing van lignine.

Een laatste depolymerisatiereactie met waterstofgas als reductans is de *bifunctionele hydroprocessing*. Dit proces maakt gebruik van een bifunctionele katalysator die zowel een redoxmetaal als zure sites bevat. De zure sites katalyseren dehydratatie- en hydrolysereacties, terwijl de metaalkatalysator de hydrogenatiereacties katalyseert. De hydrolysereacties kunnen enkel optreden als er water aanwezig is in het systeem. Volledige verzadigde producten (*e.g.* alkanen) zijn het resultaat van de complete dehydratatie en demethoxylatie (*vide infra*). Deze zuurstofarme alkanen worden gevormd met bijvoorbeeld nikkel als katalysator. Niettegenstaande kan de aromaticiteit behouden worden door het gebruik van katalysatoren met een lagere hydrogenatiecapaciteit (*e.g.* molybdeen).<sup>22</sup>

*Liquid-phase reforming* omvat de reductieve depolymerisatiereactie waarbij geen waterstof wordt gebruikt als reductans. Deze wordt uitgevoerd onder een inerte atmosfeer met een externe waterstofdonor (*e.g.* isopropanol). Veel voorkomende alcoholen (*e.g.* ethanol en methanol) zijn in

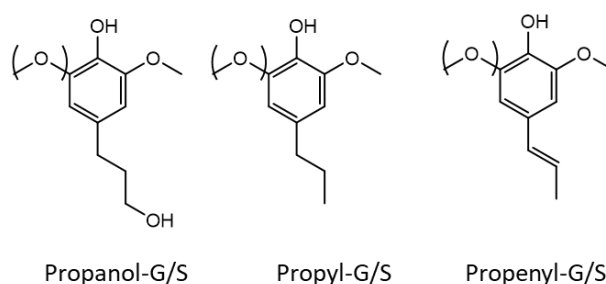
staat om waterstof te doneren.<sup>89,90</sup> Deze depolymerisatiereactie resulteert in een eerder lage monomeeropbrengst welke kan worden verhoogd door de toevoeging van een zuur additief (*e.g.* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).<sup>67</sup> Ondanks het gebruik van een redoxkatalysator wordt de ligninefractie tijdens *liquid-phase reforming* omgezet in een grote waaier aan producten. De keuze van het solvent is belangrijk voor de monomeeropbrengst, aangezien bepaalde solventen (*e.g.* ethanol) kunnen optreden als inhibitor voor repolymerisatiereacties.<sup>91</sup>

## Hoofdstuk 5: Reductieve katalytische fractionatie

Zoals eerder besproken, brengen de verschillende fractionatieprocessen vaak een gedegradeerde ligninefractie met zich mee door de repolymerisatie en condensatie van reactieve ligninefragmenten. Deze condensatiereacties vormen stabiele koolstof-koolstof bindingen die de opbrengst aan monomeerproducten beperken. *Reductieve katalytische fractionatie* (RCF) combineert de fractionatie van lignocellulose met de extractie, depolymerisatie en stabilisatie van de ligninefractie.<sup>92,93</sup>

RCF wordt ook wel de *hydrogenolyse van protolignine* genoemd en combineert elementen van het *organosolv* proces met de reductieve depolymerisatie-stabilisatie. Lignine wordt geëxtraheerd uit de lignocellulose biomassa en lost op in het (organisch) solvent waarin de solvolytische depolymerisatie plaatsvindt. Vervolgens bestaat de functie van de katalysator uit de reductie en dus de stabilisatie van de reactieve groepen (*e.g.* carbonyl- en alkenylgroepen). Deze stabilisatie leidt tot minimale repolymerisatie- en condensatiereacties wat een hoge opbrengst aan fenolische monomeren met zich mee brengt.<sup>94</sup>

RCF wordt uitgevoerd op een volledig lignocellulose substraat en brengt een lignine-olie op die rijk is aan fenolische monomeren, dimeren en oligomeren. Ook blijft er een vaste celluloserijke pulp over die verder gevaloriseerd kan worden. Ten slotte zal de hemicellulosefractie, afhankelijk van de gebruikte condities, oplossen of behouden blijven in de pulp. De belangrijkste producten die worden gevormd uit de ligninefractie zijn *para*-gesubstitueerde methoxyfenolen. De *para*-substituent hangt sterk af van het reactiesysteem. De voornaamste producten zijn echter propanol-S/G, propyl-S/G en propenyl-S/G (Figuur 17).<sup>95,96</sup>



Figuur 17: De voornaamste lignineproducten gevormd door de reductieve katalytische fractionatie (RCF).

Het gebruikte solvent is een belangrijke parameter van het systeem. Vaak gehanteerde organische solventen voor de RCF-reactie zijn kleine alcoholen (*e.g.* methanol) en (monofasische) water/organisch solventmengsels (*e.g.* water/ethanol, water/dioxaan). De polariteit van het gebruikte solvent(mengsel) heeft een grote impact op de effectiviteit van lignineverwijdering en op de retentie van de suikerfracties in de pulp. Schutyser *et al.* stelden de hoogste delignificatie en pulpretentie vast

wanneer methanol gebruikt wordt als solvent bij RCF van berk. In dit systeem werden monomeeropbrengsten van 50 wt% bereikt. Een hoge polariteit resulteert in een hoge delignificatie, terwijl een zeer polair solvent (*e.g.* puur water) een hoge hemicelluloseverwijdering induceert uit de pulp.<sup>97</sup> Optimale ligninemonomeeropbrengsten en suikerretenties kunnen verkregen worden door het afstemmen van de verhouding van het organische solvent ten opzichte van water. Dit effect ontstaat doordat een balans gevonden wordt tussen hoge delignificatie en maximale suikerretentie.<sup>98</sup> Naargelang de gewenste toepassing is de hemicelluloseverwijdering uit de pulp gewenst. Deze balans tussen delignificatie, hemicelluloseverwijdering en celluloseretentie kan beschreven worden met de “*lignin-first fractionation efficiency*” (LFFE).

De LFFE kan gecontroleerd worden door additieven toe te voegen aan het solvent(mengsel). Deze additieven kunnen zowel homogene zuren als basen zijn, beide met een andere invloed op een aspect uit de LFFE (*e.g.* delignificatie, hemicelluloseverwijdering en celluloseretentie in pulp). De toevoeging van een base verhoogt de graad van delignificatie, maar induceert repolymerisatie van lignine met een grote fractie aan oligomeren tot gevolg. Dit effect leidt uiteindelijk tot een lagere monomeeropbrengst. Een ander effect betreft de hogere solvolyse van de cellulosefractie uit de pulp, dat in totaal tot een lagere LFFE leidt. Deze hogere solvolyse van cellulose ontstaat doordat het biopolymeer partieel amorf wordt in basische condities. De toevoeging van een zuur aan het solvent(mengsel) induceert een grotere stijging van de delignificatie dan in basische condities. Indien de concentratie toegevoegd zuur niet te hoog is, zullen de repolymerisatiereacties (volgens het carbokationmechanisme) miniem blijven en daardoor een hoge monomeeropbrengst verkregen worden. Bijgevolg heeft de lignine-olie een nauwere gewichtsverdeling dan bij het gebruik van basische additieven.<sup>96</sup> De zure omgeving veroorzaakt eveneens een grotere verwijdering van hemicellulose uit de pulp zonder de celluloseretentie negatief te beïnvloeden. Deze fenomenen resulteren in een stijging van de LFFE en zorgen voor een efficiënte fractionatie onder mildere condities.<sup>99,100</sup> De mogelijke vorming van een veretherde ligninemonomeren is een ander gevolg van het gebruik van een zure katalysator. Deze etherbinding ontstaat door de reactie van het alcohol met de eindstandige alcoholgroep van de *para*-gesubstitueerde propanolketen.<sup>74</sup>

Zoals reeds vermeld, heeft het substraat een grote invloed op de monomeeropbrengst. Dit is te wijten aan de verschillen in H/S/G-samenstelling van het ligninepolymeer, hetgeen sterk afhankelijk is van het gebruikte substraat. Van den Bosch *et al.* toonden aan dat de RCF-reactie op *hardwoods* (berk) in staat is hoge monomeeropbrengsten (tot 50 wt%) te produceren. Berk wordt getypeerd door een grote hoeveelheid aan S-eenheden in de ligninefractie. RCF van grassen (*miscanthus*) en *softwoods*, welke

meer G-eenheden bevatten, resulteert in een lagere monomeeropbrengst (respectievelijk 27 en 21 wt%).<sup>92</sup> Dit fenomeen vloeit voort uit de grotere hoeveelheid aan etherbindingen tussen de monomeren bij een hoog gehalte aan S-eenheden. Deze etherbinding worden efficiënt gebroken in de RCF-reactie.<sup>93</sup>

RCF kan uitgevoerd worden in aan- of afwezigheid van waterstofgas. In het laatste geval is een waterstofdonor vereist, vermits lignine netto wordt gereduceerd. De nodige waterstof kan afkomstig zijn van het gebruikte solvent (*e.g.* isopropanol). In aanwezigheid van een redoxkatalysator ondergaat isopropanol een oxidatiereactie tot aceton, resulterend in waterstof die de reactieve monomeren kan reduceren tot stabiele producten.<sup>101</sup> Een andere waterstofbron kan komen van de biomassa: door *Organosolv* fractionatie komen mierenzuur en suikers vrij uit het substraat, die kunnen dienen als een interne waterstofdonor.<sup>93</sup> Het voordeel van deze processen is dat ze niet afhankelijk zijn van waterstofgas op hoge druk, maar het brengt ook nadelen met zich mee. Zo moet er rekening gehouden worden met de solventstabiliteit. Indien de biomassa als waterstofbron wordt gebruikt, zullen mierenzuur en suikers partieel geoxideerd worden en op die manier leiden tot een lagere koolstofefficiëntie.

De gebruikte katalysator in het systeem heeft een belangrijke invloed op de productselectiviteit, omdat deze instaat voor de stabilisatie van de gevormde monomeren.<sup>102</sup> In een onderzoek van Yan *et al.* bleek dat de hydrogenolyse van berklignine voornamelijk vier producten oplevert: propanol-S/G en propyl-S/G. Afhankelijk van het solvent en de gebruikte katalysator werden verschillende selectiviteiten voor de producten geconstateerd. Enkele koolstofgedragen redoxmetalen (Ru/C, Pd/C, Rh/C en Pt/C) werden getest in water met waterstofgas als reductans. In dit systeem gaf de reactie met Pt/C de hoogste monomeeropbrengst (34 wt%) met een gelijke selectiviteit voor zowel propanol-S/G als propyl-S/G. In ditzelfde systeem resulteerde de reactie met Ru/C in een lagere monomeeropbrengst (5 wt%) en steeg tevens de selectiviteit naar propanol-S/G.<sup>96</sup> Meer recent beschreven Van den Bosch *et al.* dat de selectiviteit gecontroleerd kan worden door het gebruik van de juiste redoxkatalysator in een systeem met methanol als solvent en 30 bar H<sub>2</sub> (op kamertemperatuur). Eerst stelden de auteurs de noodzakelijkheid van een redoxkatalysator vast. De reactie van berkenhout (gedurende 6 uur in methanol op 250 °C) gaf zonder een redoxkatalysator een monomeeropbrengst van 8 wt%. Door het gebruik van Ru/C als redoxmediator werd een stijging vastgesteld van de monomeeropbrengst tot 52 wt%, waarbij selectief propyl-S/G werd gemaakt.<sup>92</sup> In een vergelijkende studie werd hierna aangetoond dat er met Pd/C onder dezelfde reactiecondities een gelijkaardige monomeeropbrengst werd verkregen, maar de selectiviteit naar propanol-S/G steeg van



19% naar 91%. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de productselectiviteit sterk afhankelijk is van de gebruikte katalysatoren samen met het gebruikte solventsysteem.<sup>66,85,102</sup>

De meeste RCF-experimenten worden uitgevoerd in een *batch*-opstelling. Meer recente studies bestudeerden het gebruik van een *flowthrough*-opstelling. Het semi-continu proces kan geoptimaliseerd worden door het afstemmen van contacttijd, flowsnelheid, dimensie van het katalysatorbed, *etc.* Een belangrijk aspect van de *flowthrough*-opstelling is de makkelijke scheiding van de katalysator en de biomassa. Anderson *et al.* beschreven een *dual-bed*-opstelling waarbij methanol en H<sub>2</sub> eerst door het biomassabed gaan waar extractie en solvolyse van lignine gebeurt. Vervolgens gaan de gevormde producten over het katalysatorbed waar stabilisatie (*i.e.* reductie) van de producten plaatsvindt. Een hoge katalysatorbelading leidt tot een stijging in de selectiviteit naar de verzadigde producten zoals propyl-S/G en propanol-S/G. Een lagere katalysatorbelading zorgt eerder voor een hoge selectiviteit naar onverzadigde producten zoals propenyl-S/G.<sup>104</sup> De afwezigheid van een katalysator in dit systeem veroorzaakt een eerder lage monomeeropbrengst. Bij langere reactietijden stijgt de selectiviteit naar ongesatureerde monomeren door de deactivatie van de katalysator. Deze deactivatie wordt toegeschreven aan *leaching* van de redoxmetalen uit de katalysator, *sintering* en vergiftiging van het katalysatoroppervlak.<sup>53,104</sup>

Lignocellulose biomassa kan tenslotte volledig worden omgezet naar gereduceerde, oplosbare producten. In dit geval blijft er geen vaste pulp over en is er bijgevolg geen fractionatie van de biomassa. Dit verschuift het probleem van de scheiding van de producten verder *downstream*. Recent toonden Wang *et al.* aan dat de conversie van verschillende lignocellulose grondstoffen mogelijk is met een bifunctionele katalysator (*e.g.* Pt/NbOPO<sub>4</sub>) in hexaan. De drie fracties (*e.g.* cellulose, hemicellulose en lignine) worden hierbij volledig omgezet in respectievelijk hexaan, pentaan en alkylcyclohexaan.<sup>105</sup>

# Hoofdstuk 6: Product upgrading & toepassingen

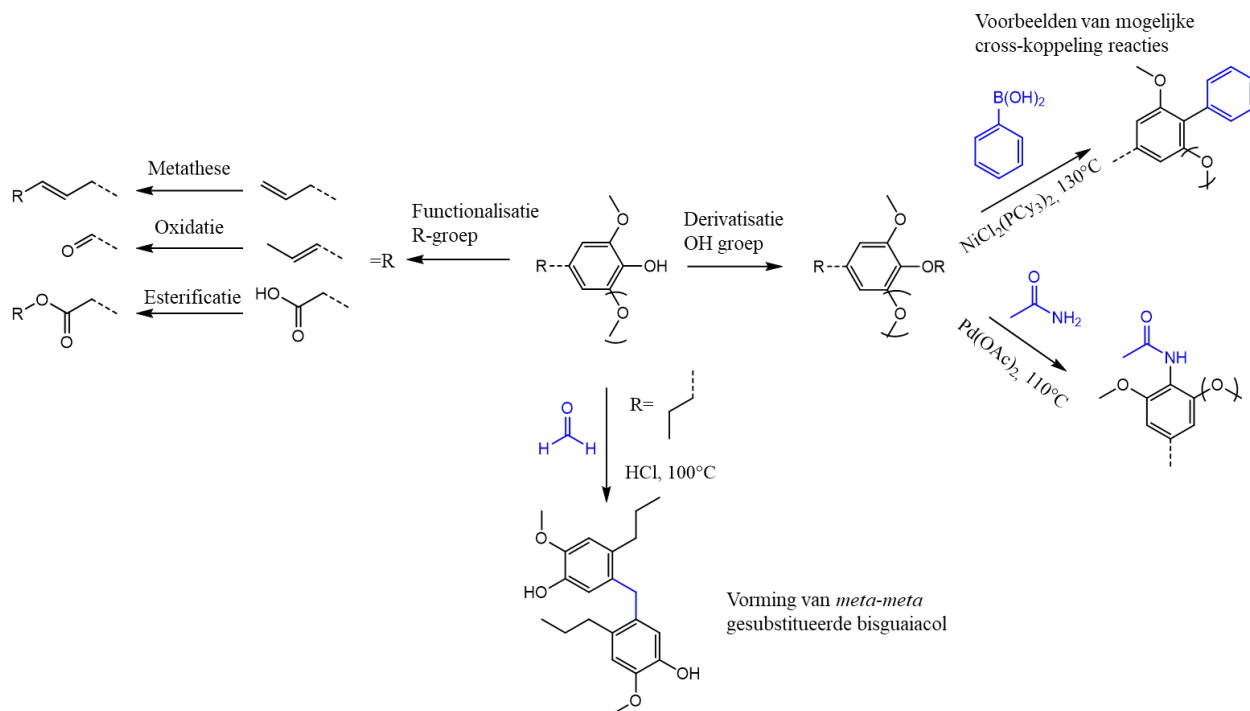
## 6.1 Upgrading van lignine producten

Enkele monomeerproducten die verkregen worden volgens de eerder besproken depolymerisatiemethoden hebben geen verdere verwerking nodig met het oog op toepassingen. Daarnaast kunnen de monomeerproducten chemisch getransformeerd worden, wat leidt tot een brede waaier aan interessante moleculen. Afhankelijk van de gebruikte depolymerisatietechniek kan een bijkomend probleem, namelijk een grote distributie aan verkregen producten zich voordoen. Voor verdere valorisatie van deze heterogene productstroom, is isolatie nodig tot pure componenten. De gevormde componenten zijn doorgaans minder complex dan lignine zelf, maar behouden veel van de functionaliteit. Deze bouwblokken kunnen verder selectief gefunctionaliseerd worden of gedefunctionaliseerd worden. Indien voor het gevormde product reeds een afzetmarkt bestaat, worden deze ook wel *drop-ins* genoemd.<sup>102</sup> Het nadeel van nieuwe chemicaliën is echter dat ze geen bestaande waardeketen hebben.

De gevormde ligninemonomeren kunnen op verschillende manieren *gefunctionaliseerd* worden. Zo kan er directe functionalisatie plaatsvinden van de fenolische hydroxylgroep. Deze functionalisatie kan bijvoorbeeld worden uitgevoerd door een amineringsreactie, een cross-koppelingsreactie of een zuurstof-arylatie (Figuur 18: rechtse route).<sup>106-108</sup> Naast de directe functionalisatie kan ook eerst een derivatisatiereactie van de fenolische hydroxylgroep gebeuren, waardoor deze binding geactiveerd wordt. Deze activatie zorgt voor een verhoogde reactiviteit voor verdere functionalisatiestappen. Deze methode resulteert in een meer efficiënte cross-koppelingsreactie zoals bijvoorbeeld de aminatiereactie.<sup>107</sup> Een andere manier bestaat in de functionalisatie van de *para*-gesubstitueerde zijketen (*e.g.* propenylketen). Veel gebruikte methoden zijn olefine metathese en oxidatiereacties tot bijvoorbeeld vanilline (*vide infra*) (Figuur 18: linkse route).<sup>102</sup>

Een derde mogelijkheid is de functionalisatie van het aromaat. Koelewijn *et al.* toonden aan dat de synthese van *meta-meta* gekoppelde bisguaiacolen mogelijk is met zure katalyse. De synthese van dit molecule vertrekt van 4-*n*-propyl-G en formaldehyde, die in stoichiometrische hoeveelheden met elkaar reageren in een bifasisch systeem. De waterfase van dit bifasisch systeem is een zure oplossing (Figuur 18: onderste route). De reactie veroorzaakt een hoge conversie waarbij hoge selectiviteiten worden bereikt, afhankelijk van de *para*-gesubstitueerde zijgroep. Het gevormde bisguaiacol is een analoog aan bisphenol A, hetgeen een precursor is voor polycarbonaat. De synthese van deze bisguaiacolen is relevant, omdat huidige precursoren (bisphenol A) oestrogene effecten hebben. De

uit lignine gesynthetiseerde analogen hebben een lagere capaciteit om aan deze oestrogenreceptoren te binden, zodat het een veiligere precursor is.<sup>109</sup>



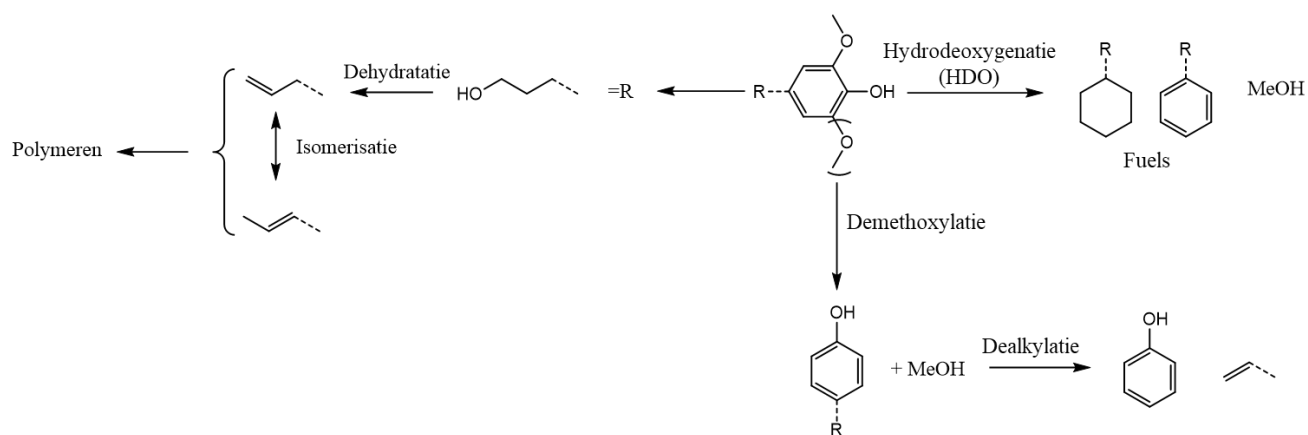
Figuur 18: Verschillende functionalisatietechnieken vertrekkende van een ligninemonomeer.<sup>66,142,143</sup>

Een belangrijke *defunctionalisatiereactie* is de katalytische hydrodeoxygenatie (HDO) van de ligninemonomeren, die resulteert in een gereduceerde functionaliteit en een lagere O/C-verhouding van de producten (Figuur 19: rechtse route). Typische producten van de hydrodeoxygenatie zijn alkanen, aromaten, fenolen en cyclohexanolen. Het gevormde product varieert naargelang de volledige of gedeeltelijke zuurstofverwijdering en afhankelijk van het lot van de aromaticiteit. De vorming van alkanen gebeurt typisch door de reactie met een edelmetaal, dat volledige hydrogenatie kan faciliteren, en met een Brønsted zuur, hetgeen dehydratatie en demethoxylatie katalyseert. Het toegevoegde zuur kan zowel homogeen (*e.g.* H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) als heterogeen zijn (*e.g.* HZSM-5). Voor de synthese van aromatische componenten moet de ringhydrogenatie onderdrukt worden ten opzichte van de directe koolstof-zuurstof hydrogenolyse. Deze selectieve reactie kan bereikt worden door reactie in de gasfase op een lage waterstofdruk met gesulfideerde kobalt- of nikkelmolybdeenkatalysatoren.<sup>110</sup> Voor de synthese van fenolen is selectieve demethoxylatie nodig. Deze kan worden bereikt ofwel door traditionele gesulfideerde kobalt- of nikkelmolybdeenkatalysatoren ofwel door edelmetalen (*e.g.* Pd/C, Ru/C). Ten laatste kunnen (gealkyleerde) cyclohexanolen worden gesynthetiseerd. Dit wordt bereikt door selectieve hydrogenatie van de ring en demethoxylatie zonder de verwijdering van de alcoholfunctionaliteit. De synthese van deze cyclohexanolen, dewelke

precursoren zijn voor gealkyleerde caprolactam, caprolacton en adipinezuur, wordt verkregen met verschillende nikkelkatalysatoren (*e.g.* Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RANEYnikkel).<sup>22,67,111</sup>

De gevormde alkyl-gesubstitueerde methoxyfenolen kunnen ook selectief demethoxylatie ondergaan in aanwezigheid van een zure katalysator ter vorming van methanol en een alkyl-gesubstitueerd fenol (Figuur 19: onderste route). Dit gesubstitueerd fenol kan op zijn beurt gedealkyleerd worden in aanwezigheid van een Lewis zure katalysator (*e.g.* metaalchloride). Dit proces leidt tot de vorming van enkele *drop-ins*, zoals methanol, fenolen en korte olefines (*e.g.* etheen, propene).<sup>112</sup> De reactie van de gevormde fenolen met 2,3-pentadion resulteert in de vorming van bisfenolen. Het 2,3-pentadionmolecule kan worden geproduceerd door Claisen-condensatie van twee lactaatmoleculen. De bisfenolen zijn hernieuwbare varianten die gebruikt kunnen worden als plasticizers in polycarbonaten.<sup>113</sup> Demethoxylatie van guaiacol kan ook leiden tot de productie van catechol. Dit molecule is een precursor die veel wordt gebruikt in de productie van pesticides en andere fijnchemicaliën.<sup>102</sup>

De ligninemonomeren zijn tevens een precursor van verschillende *hernieuwbare polymeerbouwstenen*. De aromatische structuur van de monomeren bezorgt het polymeer enkele waardevolle eigenschappen (*e.g.* stijfheid, hydrofobiciteit, vuurbestendigheid). De aromatische bouwblok kan op verschillende manieren worden omgezet tot precursoren voor polymerisatie. Een veel gebruikte omzetting is de modificatie van de *para*-substituent (Figuur 19: linkse route).<sup>102</sup> Zo levert de dehydratatie van propanol-S/G een onverzadigde zijketen op. Het gevormde product kan gepolymeriseerd worden tot polycarbonaten. Salanti *et al.* toonden aan dat deze reactie kan worden uitgevoerd door een oxidatieve polymerisatie met behulp van een *salen-complex*.<sup>114</sup>



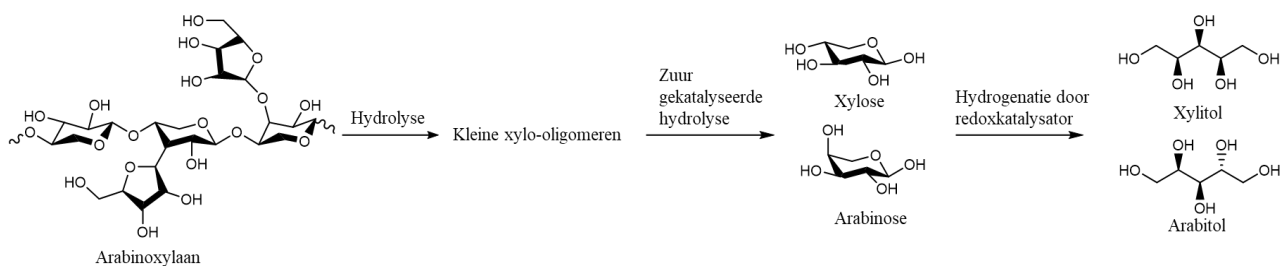
Figuur 19: Verschillende defunctionalisatietechnieken vertrekkende van een ligninemonomeer (midden en rechts) en de vorming van een hernieuwbaar polymeer vertrekkende van een ligninemonomeer (links).

Een belangrijke nuance bij de beschreven toepassingen houdt in dat veel van dit onderzoek gebeurt op modelcomponenten en dus gebeurt op een zuivere fractie van de lignineproducten. Een meer reële benadering start met een complex mengsel van monomeercomponenten verkregen uit de verschillende depolymerisatietechnieken. Vele valorisatietechnieken hebben een gelimiteerde waaier aan substraten waarop ze kunnen inwerken. Bijgevolg is een minder brede productdistributie nodig alvorens deze valorisatietechnieken mogelijk zijn. Een oplossing hiervoor bestaat erin het complex mengsel van depolymerisatieproducten om te zetten in een minder complex mengsel van enkele platformmoleculen en intermediären. Deze kunnen op hun beurt makkelijker worden omgezet in de gewenste producten. Dit concept wordt ook wel *funneling* genoemd.<sup>115</sup> Een voorbeeld hiervan werd aangetoond door Rinaldi *et al.* In dit onderzoek werd een complex mengsel van gesubstitueerde methoxyfenolen (verkregen door de *pyrolyse* van lignine, *vide supra*) omgezet in aromatische koolwaterstoffen en (*para*-alkyl)fenolen. Deze omzetting werd uitgevoerd met een MoC<sub>x</sub>/C-katalysator en resulteerde in producten die makkelijk van elkaar te scheiden waren.<sup>116</sup>

## 6.2 Upgrading van de pulp

De mildere procescondities van RCF levert een overblijvende pulp op dat geschikt is voor verdere conversie. De resterende pulp kan naargelang de gebruikte depolymerisatietechniek nog zowel de hemicellulose- als de cellulosefractie bevatten. Valorisatie van deze pulp kan hetzij *via* een chemokatalytische route, hetzij *via* een biokatalytische route.

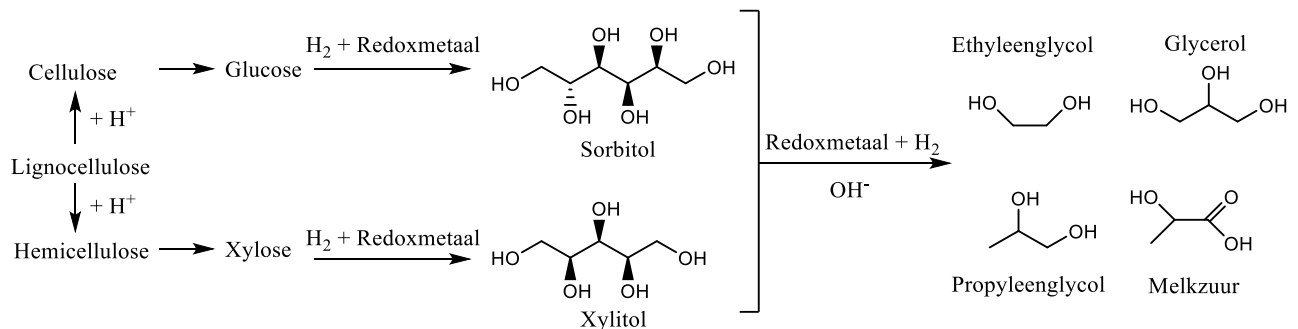
Een mogelijke *chemokatalytische valorisatietechniek* van de hemicellulosefractie in de pulp is de omzetting naar polyalcoholen.<sup>117</sup> De reductieve omzetting van deze suikerfracties gebeurt door het samenspel van een metaalkatalysator met zowel homogene als heterogene zure sites.<sup>118,119</sup> Het reactiemechanisme bestaat uit de hydrolyse van arabinoxylaan, een polymeer dat vaak voorkomt in hemicellulose, in kleinere en minder reactieve oligomere intermediären. Deze oligomeren worden door zuur-gekatalyseerde hydrolyse omgezet tot suikermonomeren. Deze suikermonomeren worden gehydrogeneerd tot polyolen in aanwezigheid van een redoxkatalysator (Figuur 20).<sup>117</sup>



Figuur 20: De omzetting van hemicellulose in polyolen.

De condities waarbij de cellulosefractie wordt omgezet zijn strenger dan deze voor de omzetting van de hemicellulosefractie. De verklaring hiervoor ligt in de stabiele semi-kristallijne structuur van cellulose. Wang *et al.* documenteerden dat de omzetting van zuivere cellulose naar polyalcoholen mogelijk is met een ruthenium-beladen koolstofnanotube. Afhankelijk van de kristalliniteit van het cellulosesubstraat werd een maximale opbrengst van 69 wt% aan sorbitol bekomen. Sorbitol is het belangrijkste polyalcohol afkomstig van cellulose aangezien het de gereduceerde vorm is van het glucosemonomeer.<sup>120</sup>

Van den Bosch *et al.* bemerkten dat een holocellulose RCF-pulp kan worden omgezet in polyolen door het hergebruik van de RCF-redoxkatalysator (Ru/C) en door toevoeging van silicium-wolfraamzuur. Na een reactie van acht uur werd een polyolopbrengst van 70 koolstofprocent bereikt, waarvan de belangrijkste producten sorbitol en xylitol waren.<sup>92</sup> Deze gevormde polyolen zijn een grote klasse van bouwstenen voor hernieuwbare polymeren. Ze kunnen namelijk via lineaire *step growth* polyesters en polycarbonaten maken.<sup>121</sup> Sorbitol en xylitol kunnen ook worden omgezet in glycolen (*e.g.* ethyleenglycol, propyleenglycol), dewelke bouwstenen zijn voor polyesters (Figuur 21). Deze volledige omzetting van suikers naar glycolen gebeurt volgens een metaalgekatalyseerde dehydrogenatie, gevolgd door een base-gekatalyseerde retro-aldol splitsing ter vorming van een aldehyde en een keton. Deze worden op hun beurt gerehydrogeneerd tot glycolen. In tegenstelling tot omzetting naar de polyolen is voor de synthese van glycolen dus een sterke base nodig.<sup>122,123</sup>



Figuur 21: De omzetting van cellulose en hemicellulose in polyolen.

Een *biochemische omzetting* is een andere mogelijke manier om de RCF-holocellulosepulp te valoriseren. Rinaldi *et al.* bewezen dat de enzymatische hydrolyse van een RCF-pulp met een commercieel cellulase-enzyme (Celluclast<sup>®</sup>) tot glucose mogelijk is. Het onbehandelde populierzaagsel was resistent tegen enzymatische hydrolyse en resulteerde in een glucoseopbrengst van 10 wt%. De RCF-pulp daarentegen haalde glucoseopbrengsten tot 88 wt% naargelang de gebruikte reactietemperatuur. De reden hiervoor is het lage ligninegehalte van de RCF-pulp, waardoor de cellulase-enzymen de cellulose beter kunnen omzetten.<sup>124</sup> Van den Bosch *et al.*

beschreven eveneens dat de RCF-holocellulosepulp kan worden omgezet in bio-ethanol. Na de fractionatiereactie werd de katalysator verwijderd, gevolgd door een enzymatische hydrolyse. Dit hydrolyseproduct kon vervolgens gefermenteerd worden. De enzymatische hydrolyse werd uitgevoerd door een mengsel aan enzymen dat lignocellulose biomassa efficiënt kan hydrolyseren naar fermenteerbare suikers.<sup>125</sup> Hierna werden de gehydrolyseerde suikers omgezet naar bio-ethanol *via* een fermentatiereactie met een genetisch gemodificeerde gistsoort. Deze reactie resulteerde in een opbrengst van 73 wt% van het theoretische maximum aan bio-ethanol.<sup>32</sup>

# Deel II Materiaal en methoden

## Hoofdstuk 7: Voorbehandeling van het houtzaagsel

### 7.1 Soxtec-extractie

Eucalyptus werd gemalen en gezeefd tot een fractie van 250-500  $\mu\text{m}$  werd bekomen. Hierna werd een extractie uitgevoerd met het Soxtec 2055 Avanti-toestel. Deze extractie werd uitgevoerd om *extractives* (e.g. vetten, waxen, proteïnen, terpenen en harsen) te verwijderen. Deze ongewenste producten kunnen immers analyses verhinderen na de reactie.

De extractiefilters werden gevuld met *circa* drie gram van het gemalen hout. Eerst werden de gevulde filters gedurende 15 minuten volledig ondergedompeld in 70 mL van het kokende solventmengsel. Dit solventmengsel bestond uit toluen/ethanol in een 2/1-volumeverhouding. Hierna werden de stalen onderworpen aan een drie uur durende standaard Soxhlet extractie.<sup>126</sup> De stalen werden gewassen met ethanol en vervolgens overnacht gedroogd in een oven van 80 °C. Na deze droging werd het zaagsel in een open recipiënt blootgesteld aan de lucht voor minimaal 24 uur. Dit zorgde ervoor dat het droge hygroscopische hout water opnam uit de lucht, wat leidde tot een stabiel vochtgehalte (5 wt%). Dit hout werd verder gebruikt voor de RCF-experimenten.

De samenstelling van het hout werd bepaald door NREL (National Renewable Energy Laboratory, Denver, USA).<sup>127</sup>

## Hoofdstuk 8: Uitvoering van de reactie

Voor de standaardreactie werd 2 g van het geëxtraheerde eucalyptus houtzaagsel afgewogen samen met 0,2 g katalysator (ruthenium op actieve kool, Ru/C, 5 wt% metaalbelading), 20 mL water en 20 mL *n*-butanol in een 100 mL hoge druk batch reactor (Parr Instruments Co.). De reactor werd na de vulling afgesloten en 3 maal gespoeld met 5 bar stikstofgas om zuurstof te verwijderen. Hierna werd de reactor gevuld met 30 bar waterstofgas op kamertemperatuur en werd het mengsel geroerd aan 750 toeren per minuut. Vervolgens werd de reactor opgewarmd met behulp van een elektrische verwarmingsmantel tot de gewenste temperatuur (200 °C). Eens de gewenste temperatuur werd bereikt, werd de reactie gestart. Na twee uur werd de reactie gestopt door de reactor te koelen in een ijsbad.

Na de reactie werd de druk afgelaten en de inhoud van de reactor kwantitatief overgebracht in een maatbeker. Deze kwantitatieve overbrenging werd uitgevoerd met zowel *n*-butanol als water om alle fracties efficiënt over te brengen. De inhoud van de maatbeker werd gefilterd met een Por. 4 glasfilter.



Deze stap resulteerde in de scheiding van de vaste pulp en de vloeistof. Hierna werd de pulp gewassen met het overblijvende water en *n*-butanol wat de volledige extractie van de producten uit de pulp opleverde. Het gebruikte water en *n*-butanol werden zo afgemeten, zodat er een mengsel van 120 mL water en 53 mL *n*-butanol werd verkregen. De overblijvende pulp werd driemaal gewassen met ethanol (om het drogen te vergemakkelijken) alvorens overnacht in een oven (80 °C) te drogen. Na het drogen werd de pulp minstens een dag op kamertemperatuur geplaatst om opnieuw water op te nemen. Hierna werd de pulp gewogen en uit dat gewicht werd de houtconversie berekend. Het resterende *n*-butanol/water-mengsel werd gescheiden met behulp van een scheidtrechter en de waterfase werd nog tweemaal geëxtraheerd met 33 mL *n*-butanol, zodat de extractie van de aromatische monomeren uit de waterfase optimaal was. Dit zorgde ervoor dat het totale volume van beide fracties 120 mL bedroeg.

De *n*-butanolfase werd opgeconcentreerd door *n*-butanol te verdampen met behulp van een draaiverdamper. De verkregen oranje-bruine olie werd hierna opgelost in 7 mL methanol en er werden twee stalen (2 x 30 µl) genomen voor de GPC-analyse (zie sectie 9.3). Het met methanol verdunde staal werd gedroogd door er stikstof over te sturen tot het solvent verdampt was en enkel de lignine-olie overbleef. Deze werd overnacht in de oven van 80 °C geplaatst alvorens te worden gewogen. De massa werd gebruikt om de delignificatie van het substraat te schatten.

## **Hoofdstuk 9: Analyse van de reactieproducten**

### **9.1 Gaschromatografie - vlamionisatiedetector (GC-FID)**

GC-FID werd gebruikt voor de analyse van de gevormde ligninemonomeren in de lignine-olie. Aan deze olie werd een afgewogen hoeveelheid (~50 mg) externe standaard (2-isopropylfenol) toegevoegd en dit werd samen opgelost in ethanol. Deze oplossing werd geïnjecteerd op een gaschromatograaf (*Agilent 6890 Series chromatograph*) met een apolaire HP5-kolom met een vlamionisatiedetector. De injectietemperatuur bedroeg 300 °C. De temperatuur op de kolom startte bij 50 °C gedurende twee minuten waarna de kolom werd opgewarmd tot 150 °C aan een stijging van 15 °C/min. Hierna werd de kolom verder opgewarmd aan 10 °C/min tot 220 °C en tot slot aan 20 °C/min tot 300 °C. Na de analyse werd de kolom opnieuw gekoeld tot 50°C. De temperatuur van de detector was 300 °C.

Vooraf werden de retentietijden van de mogelijke producten experimenteel bepaald teneinde de ligninemonomeren kwantitatief te bepalen. Nadien werd van deze producten een ijklijn gemaakt om de responsfactoren van de mogelijke producten te bekomen. Die ijklijn kon enkel gemaakt worden

indien de component commercieel beschikbaar was. Andere responsfactoren werden bekomen door interpolatie van reeds gekende componenten. In deze methode werd rekening gehouden met (i) responsfactoren van analoge componenten en (ii) het aantal koolstofatomen. De responsfactoren en retentietijden voor de belangrijkste lignine-afgeleide componenten staan in Bijlage A: Tabel 3. Het aantal mol van een verkregen component werd bepaald met de formule:

$$n_{\text{component}} (\text{mol}) = \frac{\text{Oppervlakte}_{\text{component}} * n_{\text{externe standaard}}}{\text{Oppervlakte}_{\text{externe standaard}} * \text{responsfactor}}$$

Voor de analyse van de waterfractie werd 3 mL van de waterfase overgebracht in een *vial*. Deze werd gedroogd met stikstof totdat al het solvent geëvaporeerd was. De overgebleven suikerfractie werd opgelost in 0,5 mL pyrdine, hetgeen 5 g/L hydroxylamine bevatte. Daarna werd deze in een oven van 80 °C geplaatst gedurende 20 minuten gevolgd door toevoeging van *N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (MSTFA). Hierna werd het mengsel gedurende 20 minuten in een oven van 80 °C geplaatst. Deze trimethylsilylatie zorgde voor een volatieler mengsel, wat geanalyseerd kon worden met GC-FID. De analyse van dit gederivatiseerde staal gebeurde volgens dezelfde procedure als de lignine-olie (*vide supra*). De responsfactoren en retentietijden voor de belangrijkste suikerafgeleide componenten staan in Bijlage A: Tabel 4.

## 9.2 Gaschromatografie - massaspectrometrie (GC-MS)

De identificatie van onbekende signalen gebeurde met behulp van een GC-MS. De GC-MS werd enkel gebruikt voor identificatie en niet voor kwantificatie van componenten. Deze analyses werden uitgevoerd op een *Agilent 6890 Series* gaschromatograaf, waaraan een *Agilent 5973 series Mass Spectroscopy Detector* was gekoppeld. De scheiding gebeurde met een HP1-MS capillaire kolom. Hierop werd een staal van 1 µl geïnjecteerd en werd de splitratio aangepast naargelang de concentratie in het staal. De injectietemperatuur bedroeg 250 °C. De starttemperatuur van de kolom was 55 °C wat gedurende 2 minuten werd aangehouden. Hierna werd de kolom verwarmd met 10 °C/min tot 280 °C. De temperatuur in de detector was 320 °C.

## 9.3 Gelpermeatiechromatografie (GPC)

Met GPC zijn ook niet- of minder vluchtige componenten, zoals ligninedimeren of -trimeren, te karakteriseren. GPC of *size exclusion chromatography* scheidt de componenten op basis van hun moleculair gewicht. De eerder genomen stalen werden gedroogd aan de stikstoflijn om het solvent volledig te verdampen. De resterende olie werd opgelost in ~0,4 mL tetrahydrofuran (THF). Alvorens de injectie op de kolom werd het staal door een 0,45 µm PTFE membraanfilter gestuurd. Deze stap voorkomt dat grote partikels de kolom verstoppen. De scheiding op de GPC gebeurde met een *Waters*

*E2695 separation module* met een M-gel (3  $\mu\text{m}$ ) kolom op 40 °C. THF (1 mL/min) werd gebruikt als eluens en de UV-detectie werd uitgevoerd door een *Waters 2988 Photodiode array detector* op een golflengte van 280 nm.

#### **9.4 High pressure liquid chromatografie (HPLC)**

Een niet-gederivatiseerd waterstaal werd geanalyseerd door HPLC, gebruik makende van een *Agilent 1200 Series HPLC*. De gebruikte kolom was een *Varian Metacarb 67C* kolom (300 x 6,55 mm) op 85 °C, in combinatie met een brekingsindex detector (RI-detector). Voor de injectie werden de stalen gefilterd door een 0,45  $\mu\text{m}$  PES-membraan om eventuele vaste partikels te verwijderen. Water werd gebruikt als eluens (0,5 mL/min).

#### **9.5 Nuclear Magnetic Resonance (NMR)**

NMR van de lignine-olie werd uitgevoerd op een *Bruker Avance 400 MHz* spectrometer. Een staal van de lignine-olie (100 mg) werd opgelost in 0,7 mL gedeuteerd DMSO (dimethylsulfoxide). HSQC-experimenten werden uitgevoerd met de volgende parameters: standaard *Bruker* pulssequentie 'hsqcetgp'. Deze sequentie had een spectrale breedte van 20 ppm in  $^1\text{H}$ -dimensie (2048 datapunten) en 219 ppm in  $^{13}\text{C}$ -dimensie.

## **Hoofdstuk 10: Karakterisatie van de verkregen pulp**

### **10.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)**

De overgebleven pulp werd geanalyseerd door *scanning electron microscopy* (SEM) om een idee te krijgen van de structuur en de morfologie van de resterende pulp. De stalen werden eerst bedekt met een goudlaagje (*Auto Fine Coater JFC-1300*, JEOL USA) en nadien geanalyseerd met het SEM *JSM-6010LV* (JEOL, USA)-toestel. Secundaire electron afbeeldingen (SEI) werden gemaakt door elektronen te versnellen met een spanningsverschil van 5 kV.

### **10.2 Bepaling samenstelling pulp**

De suikerinhoud en de samenstelling van de overgebleven pulp na hydrogenolyse werden bepaald door een standaard suikerbepalingsprocedure. Deze procedure werd aangepast voor een celluloserijk substraat. Stalen van 10 mg werden gedurende twee uur gehydrolyseerd in 1 mL van een 13 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oplossing op kamertemperatuur. Vervolgens werd het staal gedurende twee uur gehydrolyseerd in 6,5 mL van een verdunde 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oplossing op 100 °C. De gevormde monosacchariden werden gereduceerd tot polyolen en nadien geacetylerd om de vluchtigheid te verhogen. Hierdoor werden de componenten geschikt voor GC-analyse. Voorafgaand aan deze acetylering werd een interne standaard (1 mL van een 1 mg/L  $\beta$ -D-allose oplossing in

benzoëzuur/water oplossing) toegevoegd aan 3 mL van het staal. Om het schuimen te minimaliseren werden enkele druppels 2-octanol toegevoegd alsook 1,5 mL van NH<sub>3</sub> (25% in water). Nadien werd een reductie uitgevoerd met NaBH<sub>4</sub> (0,2 mL van een 200 mg NaBH<sub>4</sub> /mL 2M NH<sub>3</sub> oplossing) gedurende een halfuur op 40 °C. Hierna werd de reductie stopgezet door de toevoegen van 0,4 mL azijnzuur. De reactie werd vervolgens overnacht gekoeld, gevolgd door een toevoeging van 0,5 mL 1-methylimidazool aan 0,5 mL van het gereduceerde staal voor de omzetting in geacetyeerde suikers na de toevoeging van azijnzuuranhydride (5 mL). Na 1 minuut werd 1 mL ethanol toegevoegd en vijf minuten later werd 10 mL water toegevoegd om de reactie te stoppen. De stalen werden in een ijsbad geplaatst en broomfenolblauw (0,5 mL uit een 0,4 g/L waterige oplossing) alsook KOH (2 maal 5 mL van een 7,5 M oplossing) werden toegevoegd om de waterfase blauw te kleuren. De gele ethylacetaatfase, die de geacetyeerde suikers bevatte, kon vervolgens eenvoudig gescheiden worden met een Pasteur-pipet. Deze werd gedroogd met watervrij Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, alvorens het over te brengen in een vial. De GC-analyse werd uitgevoerd op een Supelco SP-2380-kolom met helium als draaggas in een Agilent 6890 series chromatograaf. Deze was uitgerust met een *autosampler*, *splitter injection port* (split verhouding 1/20) en een vlammenionisatiedetector (FID). De scheiding werd uitgevoerd bij 225 °C met injectie- en detectietemperaturen bij 270 °C. Enkele kalibratiestalen bevatten bekende hoeveelheden van de verwachte monosacchariden en werden in elke analyse opgenomen. Om het suikergehalte in de geanalyseerde monsters te berekenen, werd een correctiefactor gebruikt ter compensatie van de additie van water tijdens de hydrolyse. Elk substraat werd driemaal geanalyseerd en de gemiddelde waarden werden gebruikt bij de berekening van de suikerretentie.

# Doelstelling

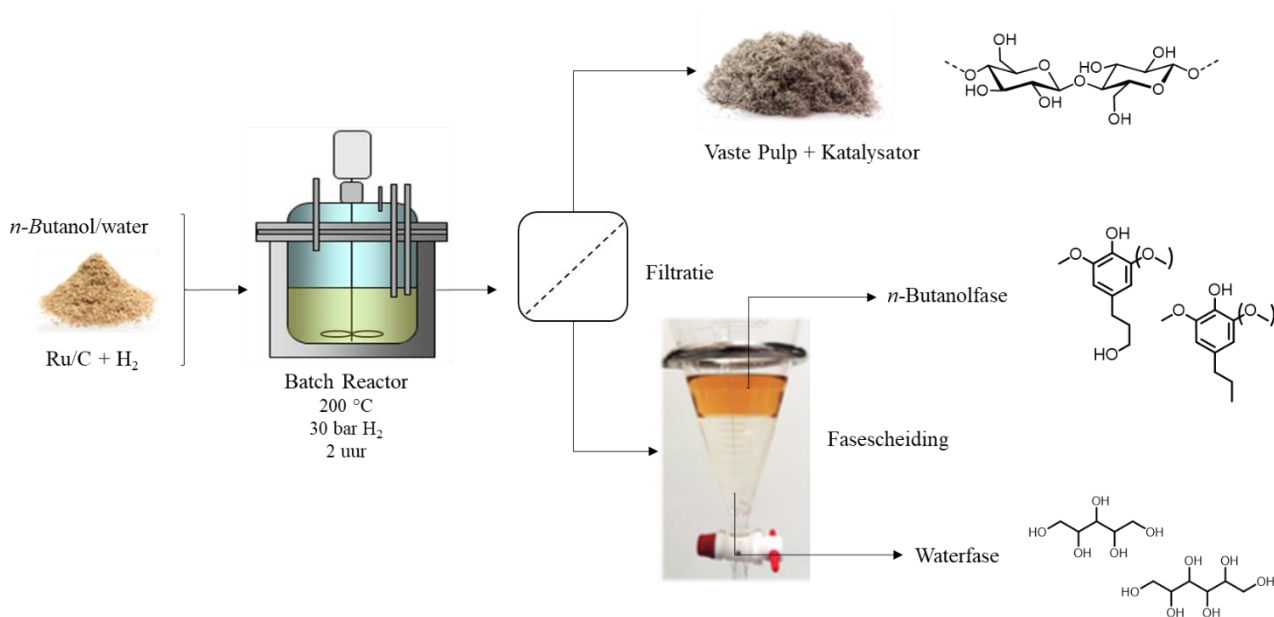
Deze masterproef focust op een alternatief katalytisch bioraffinageconcept. Dit concept is gericht op de omzetting van de lignocellulose biomassa in drie productstromen in één RCF-stap. De drie gevormde productstromen zijn (i) lignine-afgeleide fenolen, (ii) hemicellulose-afgeleide polyolen en (iii) een celluloserijke pulp. Het innovatieve aspect ligt voornamelijk in (i) de keuze van het solventmengsel en (ii) de gelijktijdige stabilisatie van opgeloste suikers door middel van hydrogenatie. De opgeloste productstromen worden gescheiden door het uitvoeren van de reactie in een solventmengsel met een gelijk volume aan water en *n*-butanol. De beperkte oplosbaarheid van beide solventen resulteert na de reactie in een fasescheiding, waarbij de lignine-afgeleide fenolen preferentieel in de *n*-butanolfase vertoeven en de hemicellulose-afgeleide polyolen zich voornamelijk in de waterfase begeven. De geïntegreerde scheiding zorgt voor een efficiëntere verwerking van de producten.

In hoofdstuk 12 van deze masterproef wordt allereerst getracht een *proof-of-concept* te leveren van het hierboven beschreven bioraffinageconcept. In hoofdstuk 3 en hoofdstuk 4 werd reeds beschreven dat verschillende reactieparameters invloed hebben op zowel de fractionatie van de lignocellulose biomassa als de depolymerisatie van de verschillende biopolymeren. Om inzicht te krijgen in het effect van de verschillende parameters werd de RCF-reactie uitgevoerd op verschillende condities. Op basis van de verkregen inzichten zal worden gezocht naar een zo optimaal mogelijk systeem. Het ultieme doel van deze masterproef bestaat in het verkrijgen van een zo groot mogelijke ligninemonomeeropbrengst en een zo goed mogelijke hydrolyse van de hemicellulosefractie, terwijl de celluloseretentie in de pulp zo hoog mogelijk blijft. Zoals eerder beschreven in hoofdstuk 5 kan de implementatie van zure additieven voordelig zijn wanneer zowel de conversie van lignine als van hemicellulose wordt beoogd. Daarom wordt in hoofdstuk 14 onderzocht of de toevoeging van kleine hoeveelheden HCl aan het reactiemedium de omzetting van beide biopolymeren kan bevorderen. Ten slotte wordt in hoofdstuk 15 de opschaalbaarheid van het proces getest door het concept uit te voeren in een 2 L Parr reactor.

# Deel III Resultaten & discussie

## Hoofdstuk 11: Bespreking van het *n*-butanol/water RCF-concept

In deze masterproef wordt een innovatief katalytisch bioraffinageconcept beschreven, waarbij de lignocellulose biomassa, in één RCF-stap, wordt omgezet in drie productstromen. De RCF-stap bestaat uit de reactie van eucalyptus met Ru/C als redoxkatalysator gedurende twee uur op 200 °C. De reactie wordt uitgevoerd in een solventmengsel met een gelijk volume aan *n*-butanol en water. In deze reactie wordt getracht de ligninefractie zo volledig mogelijk om te zetten in fenolische monomeren door de etherbindingen te breken in het ligninepolymeer. Hiernaast wordt de maximale hydrolyse van de hemicellulosefractie naar monomerische suikers beoogd. Deze monomerische suikers worden vervolgens gestabiliseerd *via* hydrogenatie naar de respectievelijke polyolen. Het streven naar de maximale omzetting van lignine in monomeren en van hemicellulose in stabiele polyolen resulteert in een cellulose rijke pulp (Figuur 22).



Figuur 22: Een algemeen schema van het *n*-butanol/water RCF-experiment. De RCF-reactie wordt uitgevoerd met 2 g eucalyptus als substraat en met 0,2 g Ru/C als redoxkatalysator. Het gebruikte solventmengsel bestaat uit 20 mL water en 20 mL *n*-butanol. De reductieve katalytische fractionatie wordt uitgevoerd op 200 °C en 30 bar H<sub>2</sub> (op kamertemperatuur) en deze condities worden gedurende twee uur aangehouden. Het reactiemengsel wordt gedurende de reactie gemengd aan 750 rpm.

Dit RCF-systeem zorgt voor een efficiënte scheiding van de verschillende verkregen productstromen. De pulp kan samen met de katalysator worden afgescheiden van de vloeibare producten door middel van een filtratiestap. Na de filtratie wordt de lage oplosbaarheid van *n*-butanol en water gebruikt om de lignine-afgeleide fenolische componenten te scheiden van de polyolen die afkomstig zijn van de hemicellulosefractie. De lage oplosbaarheid van beide solvents resulteert in fasescheiding van het

mengsel op kamertemperatuur. Deze efficiënte scheiding van de producten is gebaseerd op de preferentiële oplosbaarheid van de fenolische producten in de *n*-butanolfase en de preferentiële oplosbaarheid van de meer polaire polyolen in de waterfase.

Een opmerkelijk fenomeen bij het gebruik van dit solventsysteem heeft te maken met de *upper critical solution temperature* (UCTS) van het mengsel. Deze beschrijft namelijk de maximale temperatuur waarboven een mengsel eenfasig wordt. Voor het *n*-butanol/water-mengsel is deze temperatuur 125 °C.<sup>128</sup> Dit impliceert dat het mengsel bij typische RCF-condities ( $\geq 160$  °C) eenfasig is, zodat eventuele fysische transportproblemen van een bifasisch solventsysteem teniet worden gedaan. Hierdoor wordt de complexiteit van een bifasisch systeem tijdens de reactie omzeild terwijl geïntegreerde productscheiding na de reactie mogelijk is.

## Hoofdstuk 12: *Proof-of-concept*

### 12.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt de *proof-of-concept* geleverd van het nieuwe RCF-systeem. Dit RCF-experiment zal op verschillende wijzen geanalyseerd worden door diverse complementaire analysemethoden. Zo wordt de *n*-butanol fase geanalyseerd *via* GC, GPC en NMR. De waterfase die de suikers en polyolen bevat, wordt geanalyseerd *via* GC en HPLC. Ten slotte wordt de resterende pulpsamenstelling geanalyseerd, zodat een massabalans van het RCF-experiment kan worden opgesteld.

### 12.2 Standaardreactie

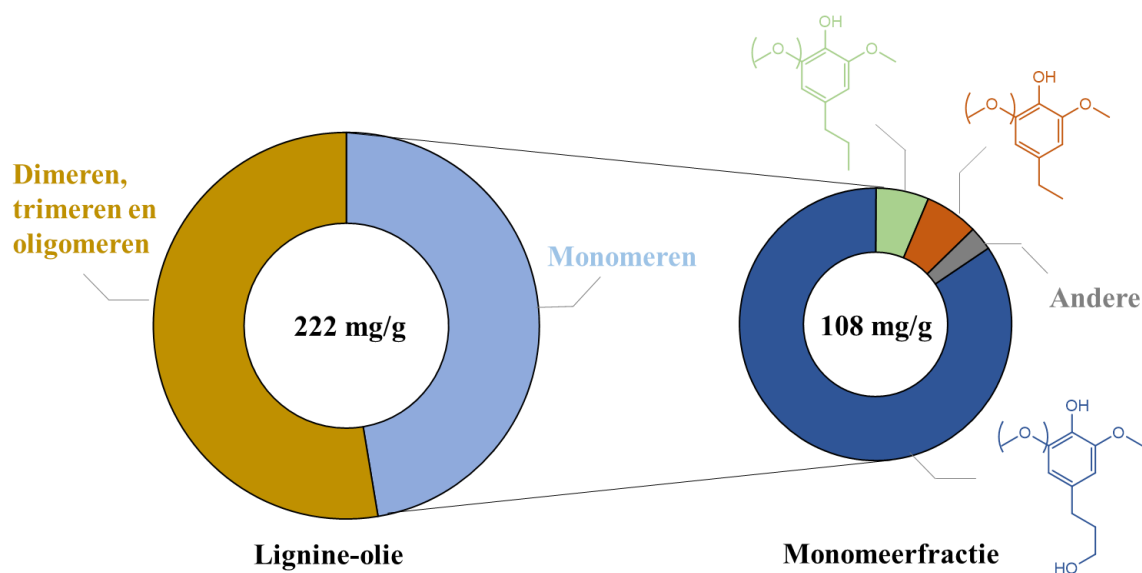
Voor het leveren van een *proof-of-concept* werden 20 mL water, 20 mL *n*-butanol, 0,2 g redoxkatalysator (5 wt% ruthenium op actieve kool) en 2 g geëxtraheerd eucalyptuszaagsel in de *batch* reactor geplaatst. De reactie werd uitgevoerd op een verhoogde temperatuur (200 °C) en bij een waterstofdruk van 30 bar (op kamertemperatuur). Deze condities werden gedurende twee uur aangehouden. De druk op de reactor tijdens de reactie bedroeg 56 bar.

Het gebruikte substraat (eucalyptus) behoort tot *hardwoods*, wat wil zeggen dat er een relatief groot aandeel van het ligninepolymeer uit S-eenheden bestaat. Dit resulteert in een aanzienlijke hoeveelheid aan etherbindingen tussen de ligninemonomeren. Deze etherbindingen worden gebroken in de RCF-condities en de gevormde reactieve monomeren worden gestabiliseerd *via* een katalytische reductie door middel van waterstofgas en de redoxkatalysator. De verkregen monomeeropbrengsten en lignine-olieopbrengsten worden uitgedrukt ten opzichte van de totale initiële hoeveelheid lignine van het substraat (inclusief zuur oplosbare lignine). De samenstelling van het gebruikte substraat wordt weergegeven in Tabel 5.

De RCF-reactie zorgt voor een houtconversie van 49,6 wt% waarbij de resterende pulp voornamelijk bestaat uit cellulose. Dit wordt bevestigd door een celluloseretentie van 96,5 wt% terwijl het grootste deel van de hemicellulosefractie uit de pulp verwijderd is (85,2 wt% solubilisatie). De evaporatie van de verkregen *n*-butanolfase resulteert in een lignine-olie die 22,2 wt% van de initiële biomassa bevat. Het gewicht van deze lignine-olie leunt sterk aan bij de totale lignine-inhoud van het substraat (22,9 wt%). De lignine-olie kan naast lignineproducten ook een minimale hoeveelheid aan opgeloste (suiker)producten of andere RCF-producten bevatten. Met de aanname dat de lignine-olie voornamelijk uit lignineproducten bestaat, wijst dit erop dat deze RCF-reactie zeer goed in staat is het ligninepolymeer te extraheren uit de biomassa (96,9 wt%).



De totale ligninefractie wordt met een selectiviteit van 48,8% omgezet in fenolische ligninemonomeren. Dit komt overeen met een opbrengst van 108 mg/g biomassa. De resterende massa van de lignine-olie bestaat hoofdzakelijk uit dimeren, trimeren en oligomeren. Uit HSQC NMR-spectra van de olie kan worden opgemaakt dat een kleine hoeveelheid aan polyolen, die mee geëxtraheerd zijn, aanwezig is in de olie (Bijlage A: Figuur A1). Deze hoeveelheid is echter verwaarloosbaar klein (< 10 mg). Aanvullend toont HSQC NMR aan dat alle etherbindingen tussen de monomeren zijn gebroken. Om de monomeeropbrengst in perspectief te plaatsen kan deze worden vergeleken met de theoretisch maximale monomeeropbrengst. De theoretische maximale opbrengst hangt af van het aantal etherbindingen in de ligninefractie. Deze waarde is typisch het kwadraat van de fractie aan etherbindingen. Algemeen is deze maximale opbrengst *circa* 50 wt% voor *hardwoods*.<sup>25,96</sup>

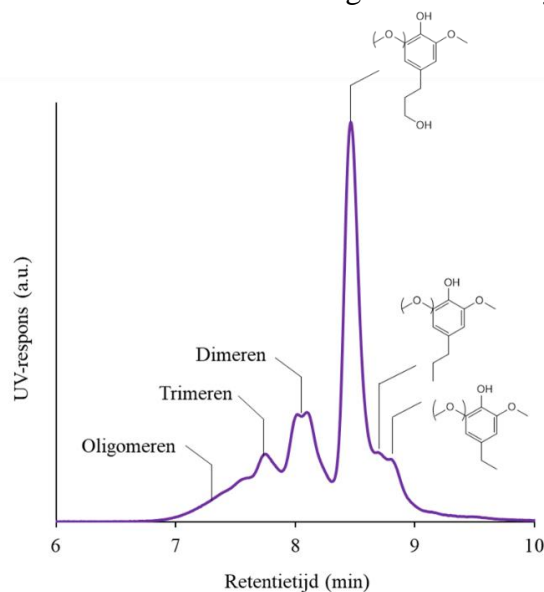


Figuur 23: Het lot van de lignine van eucalyptus na de standaardreactie. De opbrengsten worden uitgedrukt als  $\text{mg}_{\text{olie}}$  (links) of  $\text{mg}_{\text{monomeer}}$  (rechts) per  $\text{g}_{\text{biomassa}}$

De monomeeropbrengst is bepaald met GC-FID en bestaat voornamelijk uit propanol-gesubstitueerde syringol en guaiacol (selectiviteit: 84,5%). De belangrijkste resterende producten zijn propyl-S/G (selectiviteit: 6,3%) en ethyl-S/G (selectiviteit: 6,4%) (Figuur 23). De kleine fractie aan andere producten bestaat uit een resem van gesubstitueerde monomerische fenolen. De hoge selectiviteit naar propanol-gesubstitueerde methoxyfenolen is niet altijd typerend voor de gebruikte katalysator (*vide infra*).<sup>85,129</sup> De monomeerproducten bestaan voornamelijk uit gesubstitueerde S-eenheden (84,2 wt% van de monomeeropbrengst) en in mindere mate uit gesubstitueerde G-eenheden (15,8 wt% van de monomeeropbrengst). De S/G-verhouding van de monomeerfractie is altijd hoger dan de S/G-verhouding van de totale lignine. Dit komt doordat G-eenheden relatief meer C-C bindingen vormen, hetgeen resulteert in meer di- en oligomeren (*vide supra*).<sup>130,131</sup> De hoge

S/G-verhouding toont aan dat de S/G-verhouding in het substraat eveneens hoog is, hetgeen voordelig is voor RCF.

Complementair aan GC-FID werd GPC uitgevoerd op de lignine-olie. Deze analysemethode toont aan dat naast de monomeerfractie ook producten worden gevormd met een groter moleculair gewicht, waaronder dimeren, trimeren en (kleine) oligomeren. Deze zwaardere fractie is zichtbaar bij lagere retentietijden op het chromatogram (Figuur 24). Analooq aan GC-FID toont ook GPC dat de standaardreactie voornamelijk propanol-S/G synthetiseert en ethyl-S/G en propyl-S/G in mindere mate worden verkregen. Algemeen bevestigt GPC dat de ligninefractie efficiënt wordt gedepolymeriseerd tot stabiele monomeren in het voorgestelde RCF-systeem.

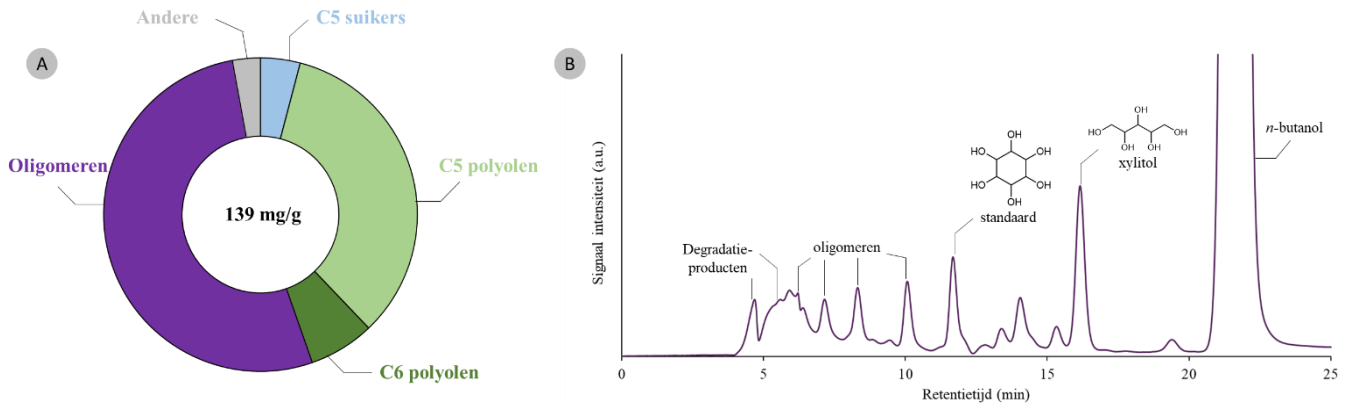


Figuur 24: GPC-analyse van de n-butanolfase na de standaardreactie.

Naast het lot van de lignineproducten werd ook de waterfase geanalyseerd met GC-FID en HPLC. GC-FID analyseert de meer volatiele monomeren, terwijl HPLC wordt gebruikt om de eerder niet-vluchtige oligomeren te kwantificeren. De belangrijkste suikerproducten zijn C5 polyolen (47,0 mg/g biomassa), C6 polyolen (9,40 mg/g biomassa) en oligomeren (73,0 mg/g biomassa). In mindere mate werden niet-gereduceerde C5/C6 suikers, C4 polyolen en diolen gevormd (Figuur 25). De suikerproducten vertegenwoordigen 13,9 wt% van de originele biomassa.

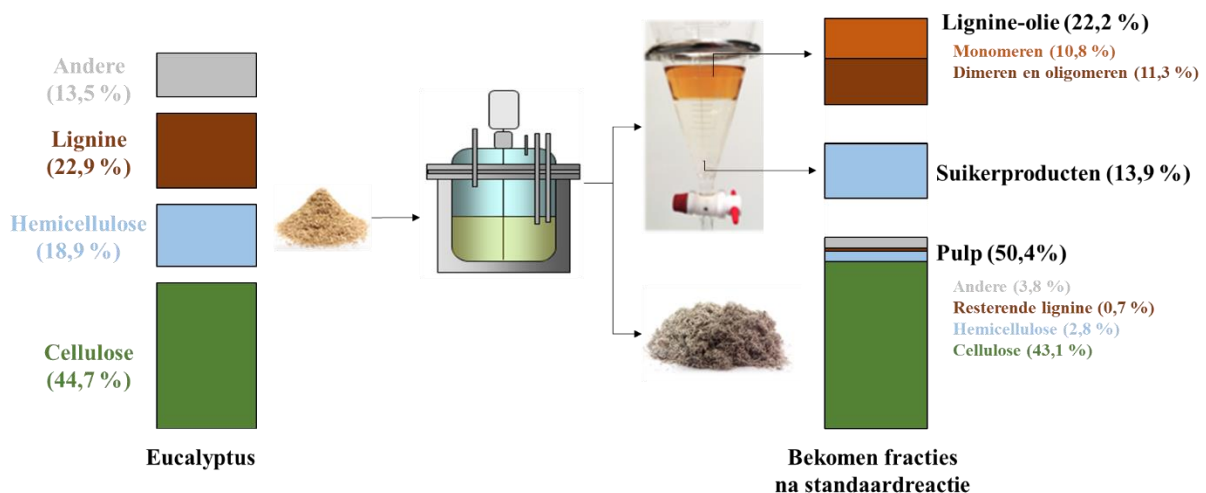
De oorsprong van enkele suikerproducten (e.g. oligomeren, C6 suikers en C6 polyolen) is moeilijk te achterhalen. De hoge celluloseretentie (96,5 wt%) in de pulp toont echter wel aan dat de suikerproducten voornamelijk uit de hemicellulosefractie komen en niet afkomstig zijn van de cellulosefractie. De C5 producten komen tevens uitsluitend uit de hemicellulosefractie, meer bepaald uit de xyiaanfractie. Uit de pulpanalyse blijkt dat deze xyiaanfractie 15,9 wt% van het originele substraat omvat. Met de aanname dat de oligomeren voornamelijk uit de hemicellulosefractie komen

en bijgevolg hoofdzakelijk uit C5 bouwblokken bestaan, kan er een massabalans voor de C5 fractie worden opgesteld. De C5 producten staan in voor een massa van 125,7 mg/g originele biomassa, hetgeen overeenkomt met 74,0 wt% van de originele xyloaanfractie.



Figuur 25: A) GC-analyse van de waterfase na de standaardreactie. B) HPLC-analyse van de waterfase na de standaardreactie.

Met behulp van de beschreven resultaten is het mogelijk een massabalans van de RCF-reactie op te stellen (Figuur 26). Een belangrijke aanname hiervoor is dat de lignine-olie uitsluitend bestaat uit lignineproducten (monomeren, dimeren en oligomeren) en niet uit andere opgeloste RCF-producten. Dit wil zeggen dat de massa van de lignine-olie exclusief wordt toegeschreven aan producten afkomstig van de initiële lignine in het substraat en dus niet aan eventuele geëxtraheerde suikerproducten. Na de reactie vertegenwoordigt de resterende pulp 50,4 wt% van de initiële biomassa (SEM-foto van resterende pulp is te vinden in Bijlage A: Figuur A2). Deze pulp bevat nog 0,7 wt% residuele lignine door onvolledige lignineconversie. Naast een kleine fractie hemicellulose (2,8 wt%) bestaat de pulp voornamelijk uit cellulose (43,1 wt%). De gevormde suikerproducten vormen 13,9 wt% van de originele biomassa (*vide supra*). Ten laatste vertegenwoordigt de



Figuur 26: Overzicht van de bekomen fracties na de standaardreactie (rechts) ten opzichte van de samenstelling van de biomassa (links). De waarden zijn gegeven in wt% ten opzichte van de originele massa van het substraat.

lignine-olie nog 22,2 wt% van het originele substraat (*vide supra*). Dit alles zorgt voor een recuperatie van 86,5 wt% van de initiële biomassa.

Met deze informatie kan de *lignin-first fractionation efficiency* of LFFE berekend worden. Deze toont aan in welke mate er delignificatie (lignineconversie) optreedt en er hydrolyse van de hemicellulosefractie gebeurt terwijl de cellulose in de pulp behouden blijft. In dit proces wordt gepoogd de verschillende fracties van het substraat zo goed mogelijk te scheiden en is het dus aangewezen om een grote LFFE te hebben. Deze LFFE-waarde wordt gegeven door:

$$\begin{aligned} LFFE(\%) &= \text{delignificatie} * \text{hemicelluloseverwijdering} * \text{celluloseretentie} \\ &= 0.9704 * (1 - 0.148) * 0.9652 = 79,8\% \end{aligned}$$

Bemerk dat een hoge waarde voor de LFFE niet garant staat voor een optimale RCF-reactie. Dit wordt namelijk enkel bereikt indien een hoge LFFE verkregen wordt, terwijl de reactieve species van zowel hemicellulose als lignine efficiënt gestabiliseerd worden.

### 12.3 Conclusie

In dit hoofdstuk werd een *proof-of-concept* geleverd voor een innovatief RCF-concept. De RCF-reactie in *n*-butanol/water slaagt er in een hoge delignificatie te koppelen aan een grote hemicelluloseverwijdering terwijl de celluloseretentie in de pulp hoog blijft. De reactie is tevens zeer selectief naar propanol-S/G voor de ligninemonomeren en C5 polyolen voor de suikermonomeren. Dit concept lijkt een zeer efficiënt proces teneinde eucalyptus om te zetten in drie makkelijk te scheiden productstromen. De massabalans van 86,5 wt% toont aan dat de reactie een minimale hoeveelheid aan ongewenste producten oplevert. Deze ongewenste producten betreffen mogelijks gasvormige producten en humines (degradatieproduct van suikers). Deze reactie zal verder worden gebruikt als standaardreactie van het nieuwe RCF-concept. Een mogelijke verbetering op het systeem bestaat in het induceren van een meer volledige hydrolyse van hemicellulose zonder de lignineomzetting en celluloseretentie negatief te beïnvloeden (hoofdstuk 14).

## Hoofdstuk 13: Invloed van reactieparameters

### 13.1 Inleiding

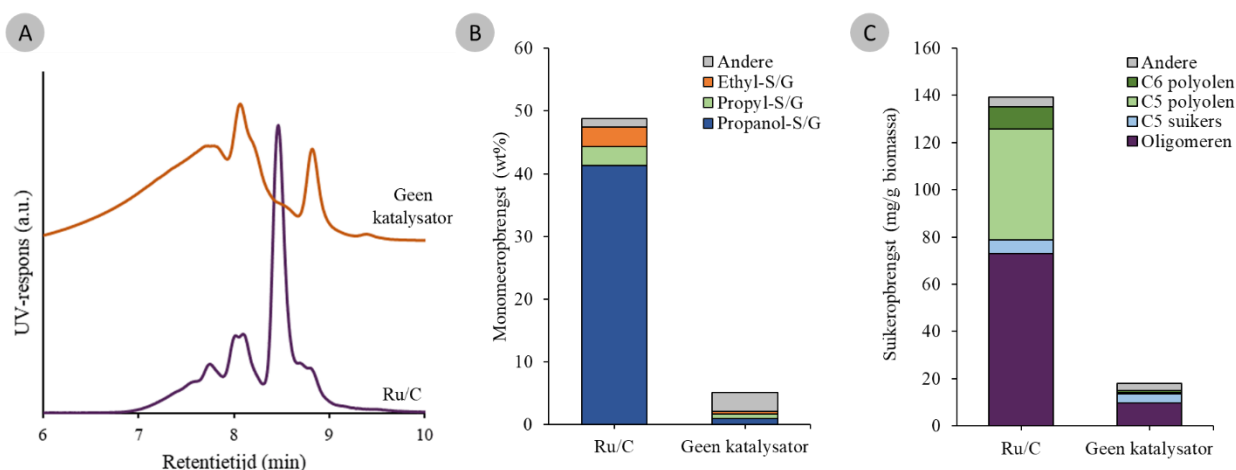
In dit hoofdstuk worden de effecten van enkele belangrijke reactieparameters onder de loep genomen. Voor alle parameters wordt zowel de invloed op de selectiviteit als de invloed op de totale opbrengst van ligninemonomeren en suikermonomeren geanalyseerd *via* complementaire methodes. Allereerst worden verschillende katalysatoren getest voor de mogelijke optimalisatie van de ligninemonomeeropbrengst en polyolopbrengst. Hierna wordt de invloed van waterstofdruk op de reactie getest. Vervolgens wordt aangetoond welke verhouding van het solventmengsel (*n*-butanol/water) de meest efficiënte RCF-reactie verkrijgt. Ten slotte wordt ook de invloed van de reactietemperatuur en de reactietijd geanalyseerd. Deze reacties en analyses geven een duidelijk beeld van de consequenties van de verschillende reactieparameters op de selectiviteit en opbrengst van de producten.

### 13.2 Invloed van de katalysator

Het belang van een redoxkatalysator werd allereerst aangetoond door de RCF-reactie uit te voeren zonder katalysator en te vergelijken met de standaardreactie (hoofdstuk 12). De houtconversie voor beide reacties bedraagt ongeveer 50 wt%, wat aantoont dat de conversie voornamelijk afhangt van de solvolysereactie van de biopolymeren en dus niet wordt bepaald door de katalysator. Deze solvolysereactie is hoofdzakelijk afhankelijk van het solventsysteem en de reactietemperatuur. De katalysator speelt daarentegen wel een belangrijke rol in de stabilisatie van de gevormde reactieve monomeren. De reactieve ligninemonomeren (coniferyl- en sinapylalcohol) bevatten een onverzadigde binding die kan instaan voor eventuele repolymerisatiereacties.<sup>32,104,132</sup> Deze repolymerisatie kan vermeden worden door deze onverzadiging spoedig te hydrogeneren en dus te stabiliseren. Ook de reactieve suikermonomeren zijn gevoelig aan degradatiereacties. Tevens kan dit vermeden worden door de suikers te reduceren naar stabiele C5 en C6 polyolen.

Bij de analyse van de lignine-olie toont de GPC-analyse dat de reactie zonder katalysator vooral oligomeren of grotere fragmenten oplevert (Figuur 27A). Deze grotere ligninefragmenten worden geobserveerd bij een lagere retentietijd in het GPC-chromatogram. Dit fenomeen wordt bevestigd door de verkregen ligninemonomeeropbrengst, welke beduidend lager is voor de reactie zonder katalysator. De lignine-afgeleide monomeeropbrengst voor deze reactie is namelijk 5 wt% van de initiële lignine-inhoud van het substraat hetgeen aanzienlijk lager is dan de monomeeropbrengst van de standaardreactie (Figuur 27B). Naast de lage opbrengst ligt de selectiviteit voor propanol-S/G in de reactie zonder redoxkatalysator laag (18,2%). Tevens is de opbrengst aan suikerproducten laag bij

de reactie zonder katalysator (18,1 mg/g biomassa) ten opzichte van de standaardreactie (139 mg/g biomassa). Gereduceerde polyolen worden echter in kleine mate gevormd (1,36 mg/g biomassa). Deze analyse toont aan dat de suikerproducten na de reactie zonder katalysator voornamelijk uit niet-gereduceerde suikers en oligomeren bestaan (Figuur 27C).

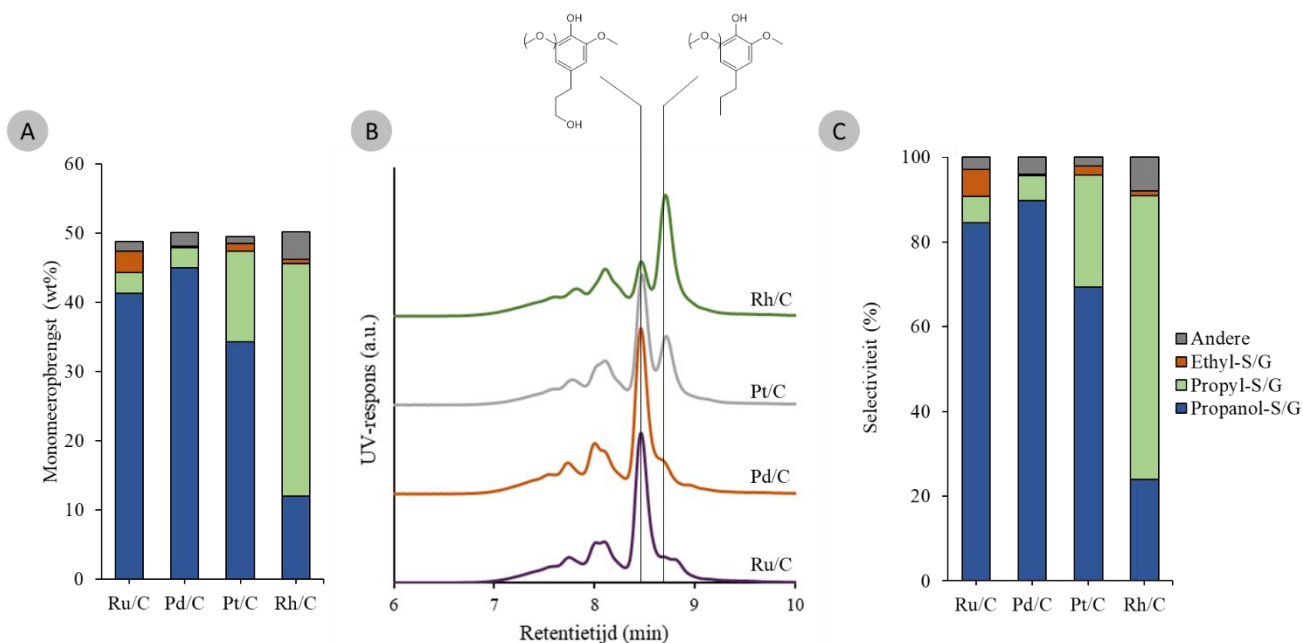


Figuur 27: A) GPC-analyse van de *n*-butanolfase van de standaardreactie en de reactie zonder katalysator. B) GC-analyse van de *n*-butanolfase van de standaardreactie en de reactie zonder katalysator. C) GC- en HPLC-analyse van de waterfase van de standaardreactie en de reactie zonder katalysator

Nadat de nood aan een redoxmetaal in de RCF-reactie was aangetoond, werd de invloed van verschillende edelmetalkatalysatoren gecontroleerd. Naast Ru/C werden ook Pd/C, Pt/C en Rh/C (5 wt% belading) getest onder identieke condities als de standaardreactie. Deze analoge reacties geven een gelijkaardige houtconversie (49-52 wt%) en lignine-olieopbrengst (97-106 wt% ten opzichte van de initiële lignine inhoud). Het fenomeen dat de lignine-olieopbrengst een grotere massa heeft dan de totale lignine van de biomassa, ontstaat mogelijks doordat suiker-afgeleide RCF-producten in de lignine-olie zijn opgelost.

Alle katalysatoren geven gelijkaardige ligninemonomeeropbrengsten (49-50 wt%) ten opzichte van de initiële lignine-inhoud. Opmerkelijk is het verschil in selectiviteit naar de gevormde producten. De selectiviteit naar propanol-gesubstitueerde methoxyfenolen daalt in volgorde van Ru/C  $\cong$  Pd/C > Pt /C  $\gg$  Rh/C (Figuur 28A en C). Deze verschuiving in selectiviteit wordt ook bevestigd door GPC-analyse (Figuur 28B). De verkregen selectiviteit en opbrengst voor de lignineproducten in dit systeem staan in contrast met eerder onderzoek van Van den Bosch *et al.* Dit onderzoek beschreef een RCF-reactie met berk als substraat in methanol waarbij Ru/C en Pd/C als katalysatoren werden gebruikt. Beide reacties brachten gelijkwaardige monomeeropbrengsten (48 wt%) op. Echter resulteerde de reactie met Ru/C in een hoge selectiviteit (75%) voor propyl-S/G terwijl bij de reactie met Pd/C eerder propanol-S/G (selectiviteit: 91%) verkregen werd.<sup>85</sup> De

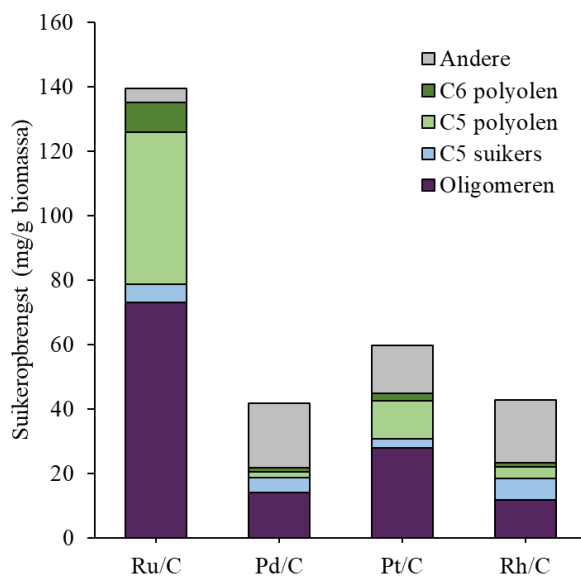
bevindingen in het *n*-butanol/water RCF-systeem komen overeen met een studie van Yan *et al.* Hierin werd een RCF-reactie beschreven in een eenfasig dioxaan/water mengsel met berk als substraat en Rh/C als katalysator. De reactie werd uitgevoerd met een katalytische hoeveelheid aan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en verkreeg hoge monomeeropbrengsten (45,5 wt%). Het belangrijkste monomerische product van deze reactie was propyl-S/G. De analoge reactie met Pd/C in water resulteerde voornamelijk in propanol-S/G en de reactie met Pt/C in dioxaan/water resulteert tevens in een mengsel van propyl- en propanol-S/G.<sup>96</sup> Dit laatste onderzoek beschrijft dus analoge selectiviteiten aan het *n*-butanol/water RCF-systeem. De tegenstrijdigheden in de literatuur tonen aan dat de monomeeropbrengst en -selectiviteit niet alleen een functie zijn van de katalysator maar ook van het solventsysteem, het substraat en de reactiecondities. Ook binnen eenzelfde solventsysteem kan bijgevolg de selectiviteit van de reactie sterk verschillen naargelang de gebruikte condities. In het algemeen resulteren strengere condities in een daling in de selectiviteit voor propanol-S/G in het *n*-butanol/water RCF-concept (*vide infra*).



Figuur 28: A) GC-analyse van de *n*-butanolfase na de reacties met verschillende katalysatoren. B) GPC-analyse van de *n*-butanolfase na de reacties met verschillende katalysatoren. C) De selectiviteit van de monomeerproducten na de reacties met verschillende katalysatoren.

Overeenkomstig aan de ligninemonomeeropbrengsten werden de samenstellingen van de waterfracties met elkaar vergeleken. De standaardreactie met Ru/C als katalysator leidt tot een opbrengst van 139 mg/g biomassa waarvan de C5 polyolen (47,0 mg/g biomassa) en oligomeren (73,0 mg/g biomassa) de belangrijkste producten zijn (*vide supra*). De andere katalysatoren resulteren in beduidend lagere opbrengsten (52-59 mg/g biomassa) waarbij vooral de oligomeren de belangrijkste producten zijn (Figuur 29). Opvallend is de lagere opbrengst aan polyolen bij de verschillende redoxkatalysatoren (uitgezonderd Ru/C). Dit fenomeen is in overeenstemming met de

literatuur waarin Ru/C bekendstaat voor zijn superieure activiteit en selectiviteit in de hydrogenatie van suikers.<sup>118,133,134</sup>

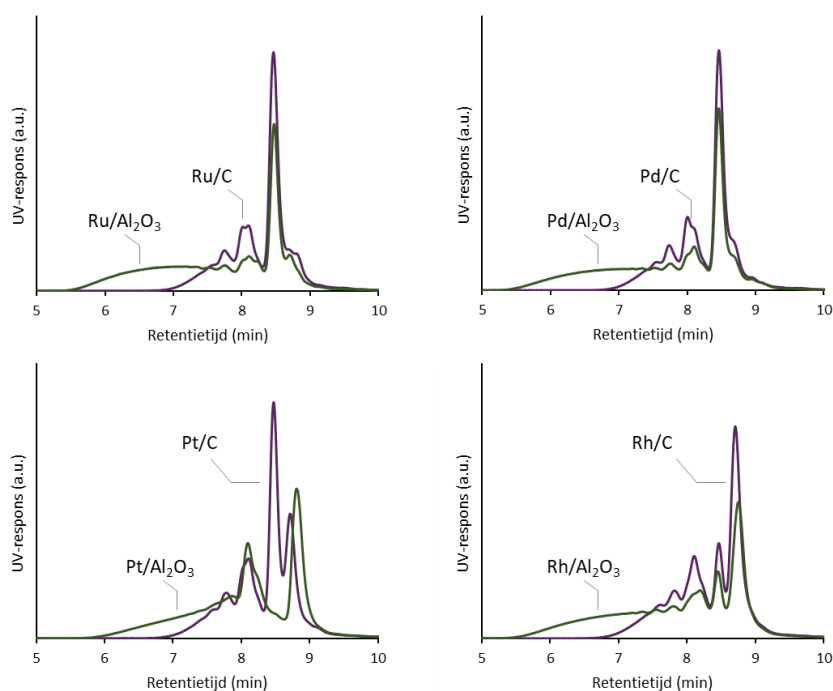


Figuur 29: GC-analyse van de waterfase na de reacties met verschillende katalysatoren.

De bovenstaande resultaten tonen aan dat alle edelmetalen gelijk presteren in de ligninemonomeeropbrengsten, maar dat er verschillen in selectiviteit bestaan. Voor verdere *upgrading* is het vaak efficiënter om een mengsel te hebben dat voornamelijk uit één product bestaat. Voor de lignineproducten zijn Ru/C en Pd/C de meest selectieve katalysatoren naar propanol-S/G terwijl Rh/C een selectieve reactie naar propyl-S/G induceert. Pt/C katalyseert een eerder aselectief proces. Aanvullend is het aangetoond dat Ru/C superieur is ten opzichte van de andere katalysatoren in kader van de polyolopbrengst.

Naast de invloed van het edelmetaal werden er reacties uitgevoerd met een verschillende drager voor de edelmetalen. Deze werden uitgevoerd met aluminagedragen edelmetaalkatalysatoren (5 wt% metaalbelading). Alle reacties met de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gedragen redoxmetalen resulteren in een lagere ligninemonomeeropbrengst (19-36 wt%) ten opzichte van de reacties met een koolstofgedragen katalysator (49-50 wt%). Voor de reactie met platina is de daling in opbrengst van 49 wt% tot 19 wt% zeer sterk. De totale lignine-olieopbrengst is wel constant tussen de katalysatoren met verschillende dragers wat opnieuw aantoont dat de delignificatie enkel afhankelijk is van de solvolysereactie. Bijkomend wil dit zeggen dat de lignine-olie is aangevuld met producten die niet monomerisch zijn. Dit fenomeen wordt bevestigd door GPC-analyse dat een substantiële fractie aan producten met een groot moleculair gewicht aantoont, bij de reacties met de aluminagedragen katalysatoren (Figuur 30). Deze zwaardere fractie kan te verklaren zijn door een minder efficiënte stabilisatie van de monomeren en bijgevolg verhoogde repolymerisatie ten opzichte van de koolstofgedragen katalysatoren.





Figuur 30: GPC-analyse van de *n*-butanolfase na de reacties met de aluminagedragen katalysatoren in vergelijking met de koolstofgedragen katalysatoren.

Bij de aluminagedragen ruthenium, palladium en rhodium is er een lichte daling in de selectiviteit naar het hoofdproduct (propanol-S/G voor Ru/C en Pd/C en propyl-S/G voor Rh/C) in vergelijking met de koolstofgedragen katalysatoren. De reactie met Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zorgt voor een volledige verschuiving van de selectiviteit naar onverzadigde bijproducten (*e.g.* allylsyringol). Ook de verschuiving in de selectiviteit kan mogelijks verklaard worden door een potentiële onvolledige stabilisatie, wat gepaard gaat met een onvolledige omzetting naar de gewenste producten.

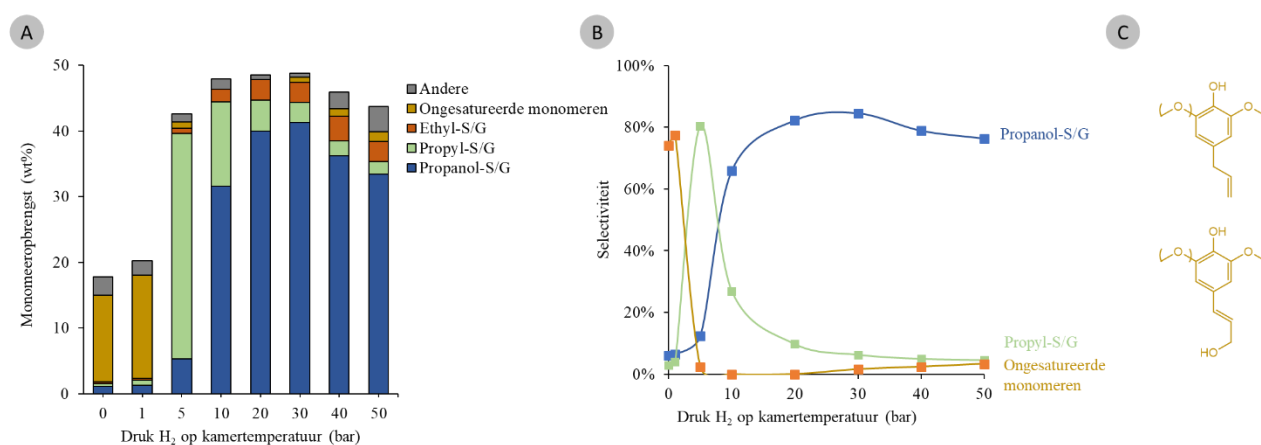
Naast de lignineproducten in het systeem werd tevens de waterfractie bestudeerd (Figuur 31). Uit deze analyse blijkt dat de aluminagedragen katalysatoren resulteren in lagere suikeropbrengsten. Ruthenium is opnieuw de katalysator met de hoogste suikermonomeeropbrengst (43,7 mg/g biomassa), maar de opbrengst ligt beduidend lager dan deze van de koolstofgedragen variant (66 mg/g biomassa). Bemerkt dat eventueel gevormde oligomeren niet in rekening zijn gebracht. De andere edelmetalen behalen gelijkaardige suikermonomeeropbrengsten als hun koolstofgedragen varianten (27-30 mg/g biomassa).

Een volledige vergelijking van de ligninemonomeeropbrengsten en suikeropbrengsten van alle geteste katalysatoren is te vinden in Bijlage A (Figuur A3 & A4). Deze experimenten hebben aangetoond dat de koolstofgedragen edelmetalen superieur zijn aan de aluminagedragen varianten in dit RCF-systeem. Dit manifesteert zich in zowel een hogere ligninemonomeeropbrengst als een hogere suikeropbrengst. Bij de koolstofgedragen edelmetalen is de ligninemonomeeropbrengst

relatief constant ondanks enkele verschillen in selectiviteit. Deze verschillen zijn sterk afhankelijk van het gebruikte edelmetaal. Voor de suikeropbrengst overtreft ruthenium de andere edelmetalen. Daarom zal de Ru/C-katalysator in het vervolg van deze masterproef steeds gebruikt worden.

### 13.3 Invloed van de waterstofdruk

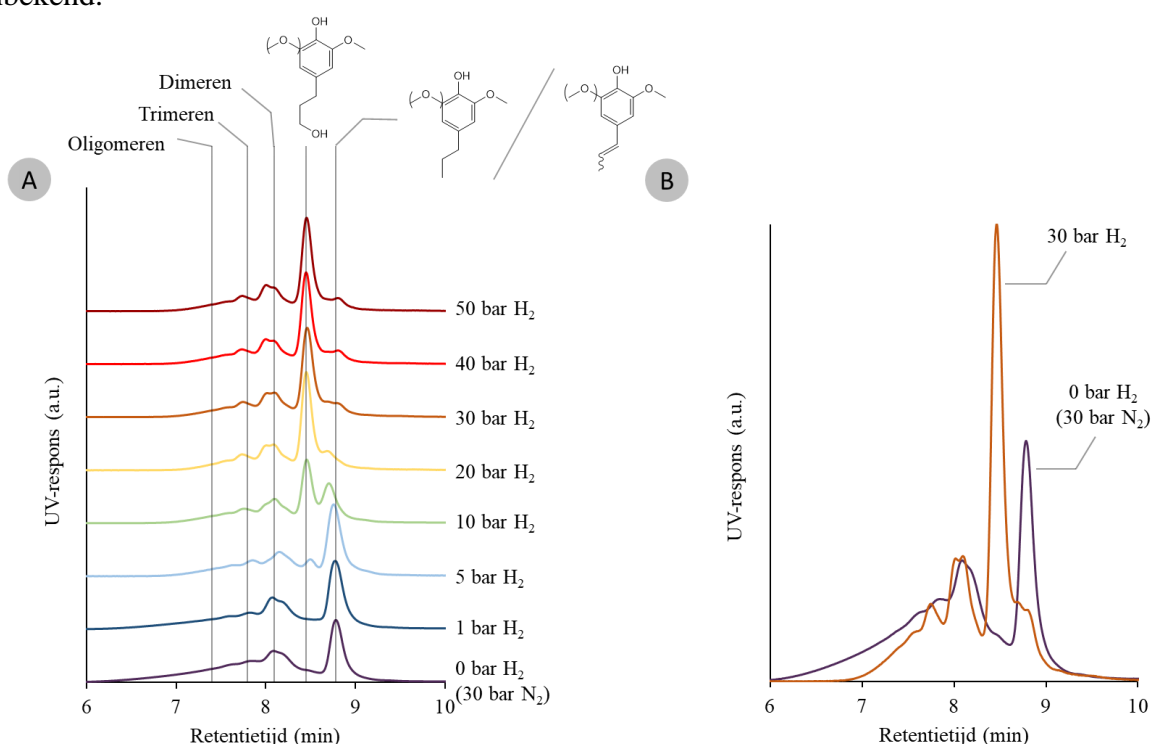
Als aanvulling bij de redoxkatalysator werd de invloed van de partiële druk van waterstofgas onderzocht. Om die impact op het systeem vast te stellen, werden varianten op de standaardreactie (200 °C, 2 uur, Ru/C als katalysator) uitgevoerd op verschillende waterstofdrukken. De druk varieerde, gaande van 0 bar H<sub>2</sub> (30 bar N<sub>2</sub>) tot 50 bar H<sub>2</sub>. Deze druk betreft de waterstofdruk bij kamertemperatuur.



Figuur 31: A) GC-analyse van de *n*-butanolfase na de reactie in functie van de H<sub>2</sub>-druk. B) Selectiviteit naar de belangrijkste lignine-afgeleide producten in functie van de H<sub>2</sub>-druk. C) De belangrijkste onverzadigde monomeren: allyl-S/G (boven) en coniferyl-/sinapylalcohol (onder).

Alle reacties met verschillende drukken brengen gelijkaardige houtconversies tot stand. Bij een lage waterstofdruk (0 bar en 1 bar) vertoont de reactie lage ligninemonomeeropbrengsten (< 21 wt%) en zijn de gevormde monomeren voornamelijk onverzadigde species (selectiviteit tussen 74-77%). Deze onverzadigde species zijn hoofdzakelijk allyl-S/G en in mindere mate coniferyl-/sinapylalcohol (Figuur 33C). Dit toont aan dat de katalysator bij lage waterstofdruk onvoldoende in staat is om de reactieve, ongesatureerde species te stabiliseren. Complementair geeft de GPC-analyse een significante fractie aan zwaardere ligninecomponenten weer bij lage drukken (Figuur 34). Indien de H<sub>2</sub>-druk wordt verhoogd naar 5 bar neemt de monomeeropbrengst substantieel toe tot 42,6 wt% (Figuur 33A). Deze monomeeropbrengst leunt sterk aan bij de maximale monomeeropbrengst (~50 wt%). In tegenstelling tot de reacties op lage waterstofdruk zijn er amper ongesatureerde species gevormd (< 1 wt%) en wordt er voornamelijk propyl-S/G verkregen met een hoge selectiviteit (81%) (Figuur 33B).

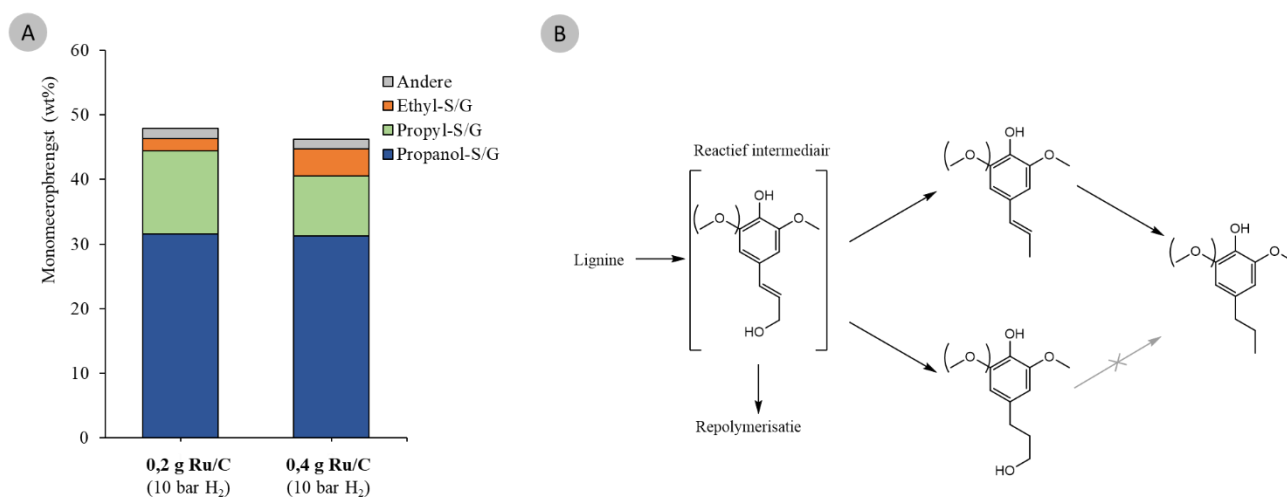
Een hoge ligninemonomeeropbrengst wordt bereikt bij drukken tussen 10 en 30 bar H<sub>2</sub>, waarbij de hoogste opbrengst wordt verkregen bij de reactie op 30 bar H<sub>2</sub> (48,8 wt%). Indien de reactie op deze hogere drukken wordt uitgevoerd verschuift de selectiviteit van de monomeren naar propanol-S/G (66-85%). Bij drukken hoger dan 30 bar H<sub>2</sub> daalt de monomeeropbrengst geleidelijk tot 43,7 wt%, terwijl de hoge selectiviteit naar propanol-S/G behouden blijft (Figuur 33B). De daling van de ligninemonomeeropbrengst bij hoge H<sub>2</sub>-drukken werd reeds geobserveerd door Zhai *et al.* In dit onderzoek werd een geïsoleerde ligninefractie reductief gedepolymeriseerd met een nikkel-ijzer katalysator in methanol. Drukken hoger dan 20 bar H<sub>2</sub> resulteerden in een daling van de monomeeropbrengst van 20 wt% (op 20 bar) tot 14 wt% (op 40 bar). De oorzaak van dit fenomeen is onbekend.<sup>136</sup>



Figuur 32: A) GPC-analyse van de *n*-butanolfase in functie van de H<sub>2</sub>-druk. B) GPC-analyse van de *n*-butanolfase na de reactie zonder waterstofdruk en na de standaardreactie.

Op basis van de ligninemonomeeropbrengsten kan een reactieschema worden opgesteld voor de vorming van de belangrijkste monomeerproducten, namelijk propanol-S/G en propyl-S/G. Het uitgangspunt voor deze producten zijn de reactieve monomere species die gevormd worden voor de stabilisatiereactie. Deze reactieve species werden recent beschreven als coniferyl- en sinapylalcohol (Figuur 33C).<sup>32,104,132</sup> Deze reactieve species kunnen solvolytisch in het RCF-systeem gevormd worden zonder de noodzaak van een redoxkatalysator. Deze species zijn in staat repolymerisatiereacties te ondergaan door hun onverzadigde binding, hetgeen resulteert in oligomeren (*vide supra*). Indien de reactie wordt uitgevoerd met een redoxkatalysator, kunnen de reactieve species gestabiliseerd worden tot propanol-S/G of propyl-S/G (Figuur 35B). De eerste

stabilisatieroute naar propanol-S/G gebeurt *via* de hydrogenatie van de onverzadigde binding van coniferyl- of sinapylalcohol tot propanol-S/G. De tweede stabilisatieroute bestaat uit de vorming van propyl-S/G. Deze kan potentieel worden verkregen *via* de hydrogenolyse van de eindstandige hydroxylgroep van coniferyl- of sinapylalcohol tot propenyl-S/G. Vervolgens wordt propenyl-S/G gehydrogeneerd tot propyl-S/G (Figuur 35B, bovenste route). Een ander mogelijke syntheseroute voor propyl-S/G betreft de hydrogenatie van coniferyl- of sinapylalcohol tot propanol-S/G waarna hydrogenolyse tot propyl-S/G kan optreden (Figuur 35B, onderste route). Rinaldi *et al.* bewezen eerder dat de vorming van propyl-S/G *via* de hydrogenolyse van propanol-S/G mogelijk is. Deze route werd vastgesteld tijdens een reductieve omzetting van 4-propanolfenol (een modelcomponent) in 2-propanol met een Raneynikkelkatalysator.<sup>129</sup>



Figuur 33: A) GC-analyse van de *n*-butanolfase na de reactie bij verschillende katalysatorbeladingen. B) Het voorgestelde reactieschema voor de vorming van propanol-S/G en propyl-S/G in het *n*-butanol/water RCF-systeem.

Bij een lage druk nemen de repolymerisatiereactie en hydrogenolysereactie de overhand ter vorming van oligomeren en propenyl-S/G (Figuur 34A). Murzin *et al.* beschreven dat de hydrogenolysereactie van polyfenolen een negatieve orde heeft in waterstofdruk.<sup>137</sup> Dit toont aan waarom de hydrogenolysereactie voornamelijk optreedt bij lage H<sub>2</sub>-drukken. Voor de hydrogenolysereactie is er echter nood aan een reducerend agens. In de afwezigheid van waterstofgas zullen het solvent of de opgeloste suikers wellicht dienen als reductans.<sup>84,93,138</sup> Dit kan eveneens een mogelijke reden zijn voor de lage opbrengst aan gereduceerde suikers bij lage H<sub>2</sub>-drukken (*vide infra*).

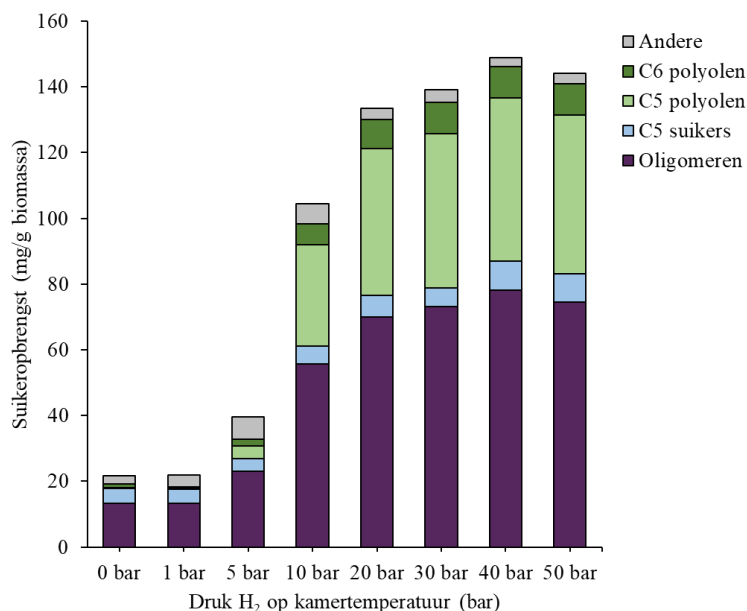
Bij de reactie met een intermediaire druk aan H<sub>2</sub> (5 bar) wordt voornamelijk propyl-S/G verkregen. De lage opbrengst aan propanol-S/G verklaart dat allereerst weinig hydrogenatie van het intermediair zal optreden en eerder een snelle hydrogenolysereactie zal plaatsvinden tot propenyl-S/G. Hierna wordt deze component traag gehydrogeneerd tot propyl-S/G. Dit wordt mede verklaard door de negatieve orde in waterstofdruk van de hydrogenolysereactie. Op deze intermediaire druk is deze nog

laag genoeg om de directe hydrogenatie van coniferyl-/sinapylalcohol tot propanol-S/G te onderdrukken.

Bij een hoge druk aan H<sub>2</sub> daarentegen lijkt de directe hydrogenatie van coniferyl- of sinapylalcohol naar propanol-S/G de dominante reactie. Een manier om na te gaan of de synthese van propyl-S/G mogelijk is door de hydrogenolyse van propanol-S/G, is door de contacttijd van de ligninemonomeren te verhogen met de katalysator. Een verhoogde contacttijd zorgt ervoor dat propanol-S/G relatief meer kans heeft om *via* hydrogenolyse in propyl-S/G te worden omgezet. Een hogere contacttijd kan enerzijds bestudeerd worden door de reactie langer te laten opgaan, of anderzijds door de katalysatorbelading van de reactie te verhogen bij eenzelfde reactietijd. Het is aangewezen de reactie uit te voeren bij een dubbele katalysatorbelading in plaats van een langere reactietijd aangezien de langere reactietijd een verschil in houtconversie induceert (*vide infra*). Dit laatste zorgt ervoor dat de gegevens van de experimenten moeilijk met elkaar te vergelijken zijn. Daarom wordt de reactie uitgevoerd met een dubbele katalysatorbelading bij een lage druk (10 bar H<sub>2</sub>). Op deze H<sub>2</sub>-druk is er voldoende propanol-S/G gevormd die mogelijks kan worden omgezet in propyl-S/G *via* hydrogenolyse (Figuur 33A). Op deze lage druk is reeds aangetoond dat de vorming van propyl-S/G opgaat (*vide supra*). De reactie met de dubbele katalysatorbelading resulteert in een gelijkaardige monomeeropbrengst (46 wt%) met een gelijke hoeveelheid aan propanol-S/G (31 wt%) en zonder de stijging in de opbrengst van propyl-S/G (Figuur 35A). Deze constante opbrengst van propyl-S/G toont aan dat bij een hogere contacttijd (*i.e.* een hogere katalysatorbelading) propanol-S/G niet wordt omgezet in propyl-S/G. Daarom suggereert dit experiment dat de vorming van propyl-S/G in het *n*-butanol/water RCF-systeem uitsluitend voorkomt door eerst hydrogenolyse van coniferyl- of sinapylalcohol naar propenyl-S/G, alvorens deze te hydrogeneren naar propyl-S/G (Figuur 35B: bovenste route).

De invloed van de H<sub>2</sub>-partieeldruk op de producten in de waterfase werd eveneens geanalyseerd. Bij een lage H<sub>2</sub>-druk is de opbrengst aan suikermonomeren en oligomeren laag (<10 mg/g biomassa). Dit kan verklaard worden doordat de suikermonomeren worden omgezet door middel van degradatiereacties. Deze reacties zijn typerend voor suikermoleculen die niet gestabiliseerd kunnen worden in een waterig milieu en op hoge temperatuur. Een goede indicatie voor dit fenomeen is de gele verkleuring van de waterfase in een gele schijn. Hoe hoger de H<sub>2</sub>-druk waarbij de reactie is uitgevoerd, hoe meer kleurloos de waterfase is en dus hoe minder degradatiereacties optreden. De reacties die uitgevoerd zijn met een hoge druk ( $\geq 20$  bar) hebben deze verkleuring van de waterfase niet. Dit wordt bevestigd door GC en HPLC die aantonen dat bij hogere drukken zowel de

suikermonomeeropbrengsten als de oligomeeropbrengsten stijgen (Figuur 36). Vanaf 20 bar H<sub>2</sub> lijkt een plateau bereikt voor de totale suikeropbrengst. Deze bestaat voornamelijk uit C5 polyolen (44,7-49,6 mg/g biomassa) en oligomeren (69-78 mg/g biomassa). Bemerkt dat er hogere drukken nodig zijn voor de stabilisatie van de suikerproducten dan voor de stabilisatie van de lignineproducten. De maximale opbrengst van de suikerproducten wordt verkregen bij drukken hoger



Figuur 34: GC-analyse van de waterfase in functie van de H<sub>2</sub>-druk.

dan 20 bar H<sub>2</sub>, terwijl de maximale ligninemonomeeropbrengst reeds wordt bereikt bij 10 bar H<sub>2</sub>. Analooft wordt in de literatuur de reductie van suikers tot polyolen typisch uitgevoerd op hoge H<sub>2</sub>-drukken om volledige conversies te realiseren ( $\geq 50$  bar).<sup>117,118,139</sup>

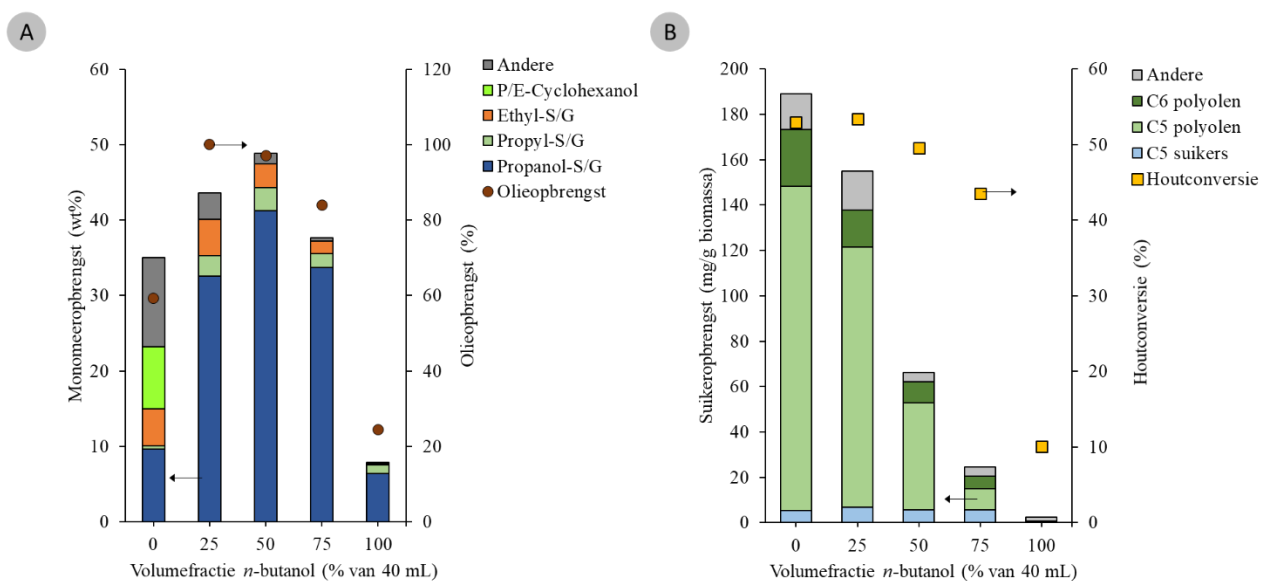
Samenvattend hebben de reactieve suikerproducten, in tegenstelling tot de ligninemonomeren, een hogere druk nodig om gestabiliseerd te worden. Op lage H<sub>2</sub>-druk kan het reactieve product van lignine-depolymerisatie namelijk worden omgezet *via* hydrogenolyse. Ideaal wordt er een druk van 20-30 bar H<sub>2</sub> gebruikt voor een goede stabilisatie van zowel de ligninefractie als de hemicellulosefractie in de gewenste producten. Bij deze druk worden zowel de maximale ligninemonomeeropbrengst bereikt met een hoge selectiviteit naar propanol-S/G, als de maximale suikeropbrengst met voornamelijk C5 polyolen en oligomeren als hoofdproducten.

### 13.4 Invloed van het solvent(mengsel)

Het solvent(mengsel) is een parameter die voornamelijk invloed heeft op de depolymerisatie (ofwel solvolyse) van zowel de ligninefractie als de hemicellulosefractie. Teneinde de invloed van deze reactieparameter in te schatten op de opbrengst en selectiviteit van zowel de ligninemonomeren als de suikerproducten werden verschillende reacties uitgevoerd met een variërend solventmengsel. De

reactie werd steeds uitgevoerd met 40 mL solvent, maar de volumefractie van *n*-butanol van dit mengsel werd aangepast. Reacties met puur water (0 V% *n*-butanol), 25, 50 en 75 V% *n*-butanol zijn uitgevoerd alsook een reactie met puur *n*-butanol als solvent (100 V% *n*-butanol).

De RCF-reactie in puur *n*-butanol resulteert in een lage houtconversie (10,1 wt%) en een lage lignine-olieopbrengst (24,5 wt% van de totale lignine-inhoud). Deze lage omzetting wordt bevestigd door een lage ligninemonomeeropbrengst (7,86 wt% van totale lignine-inhoud van het substraat) en een lage suikeropbrengst (5,12 mg/g biomassa). Dit toont aan dat de reactie in puur *n*-butanol niet in staat is zowel de ligninefractie als de hemicellulosefractie efficiënt vrij te zetten uit de biomassa (Figuur 37A & 37B).



Figuur 35: A) GC-analyse van de *n*-butanolfase en olieopbrengst in functie van de solventsamenstelling. B) GC-analyse van de waterfase en houtconversie in functie van de solventsamenstelling.

De RCF-reactie uitgevoerd in puur water induceert een hogere houtconversie (52,9%), een hogere ligninemonomeeropbrengst (35,0 wt%) en een hogere lignine-olieopbrengst (59,3 wt%) in vergelijking met de RCF-reactie in puur *n*-butanol. De hoge houtconversie en de hoge opbrengst aan lignine-afgeleide producten tonen aan dat puur water beter in staat is de verschillende fracties vrij te zetten uit het substraat dan puur *n*-butanol. De reactie met puur water resulteert in een eerder complex mengsel van ligninemonomeren. Opvallend is dat een significante fractie van de ligninemonomeren bestaat uit propyl-cyclohexanol (P-cyclohexanol) en ethyl-cyclohexanol (E-cyclohexanol). Deze producten worden niet gevormd in de reacties waar *n*-butanol deel uitmaakt van het solventmengsel. Voor de omzetting van aromatische ligninecomponenten tot cyclohexanolen is naast de volledige hydrogenatie van de aromatische ring tevens demethoxylatie nodig. Lercher *et al.* toonden aan dat de hydrogenatie van fenolen door waterstof met Pd/C als katalysator sneller verloopt in water dan in methanol. Een mogelijke verklaring is een verschil in oplosbaarheid van H<sub>2</sub> in beide solventen, maar

ook de interactie van de solventen met de producten. Methanol is in staat de fenolen sterker te solvateren waardoor de interactie met het redoxmetaal gehinderd wordt. Analooft lijkt *n*-butanol nodig ter bescherming van de aromatische ring voor de volledige hydrogenatie in de RCF-reactie met Ru/C als katalysator.<sup>140</sup>

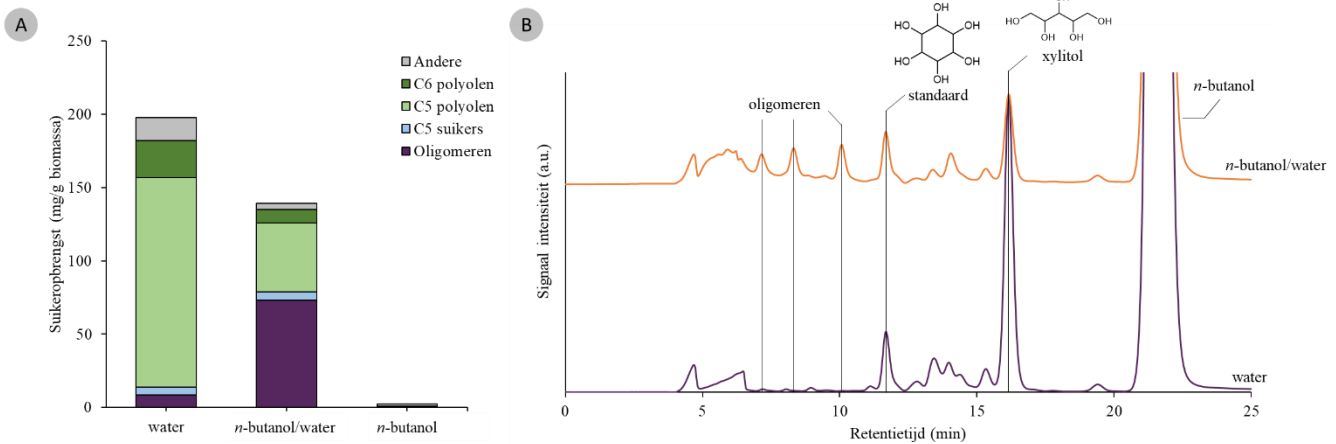
De maximale ligninemonomeeropbrengst wordt verkregen bij een mengsel met een gelijk volume aan *n*-butanol en water, namelijk de standaardreactie. Deze hoge monomeeropbrengst wijst niet noodzakelijk op de meest optimale delignificatie. Dit wordt aangetoond doordat de reactie met 75 V% water eveneens een hoge lignineconversie met zich mee brengt. Dit gegeven ligt in lijn met een studie van Renders *et al.* waarin RCF-reacties op populier werden uitgevoerd in een variërend solvent(mengsel) (methanol/water en ethanol/water) met Pd/C als redoxkatalysator. Deze studie toont aan dat de lignineomzetting (delignificatie) steeds een maximum bereikt met een reactie in een mengsel met 30 tot 70 V% aan water. Dit komt doordat er een balans gevonden moet worden tussen (i) de extractie en fragmentatie van lignine en (ii) de oplosbaarheid van lignine in het solvent(mengsel).<sup>98</sup> Analooft aan de beschreven studie lijkt dat de maximale lignineconversie bereikt kan worden bij verschillende samenstellingen van het solventmengsel. De maximale lignineconversie in het *n*-butanol/water RCF-systeem wordt bereikt wanneer het solvent voor 50-75 V% uit water bestaat. De stabilisatie van de geëxtraheerde lignine tot monomeren is echter wel maximaal bij het equivolumetrisch mengsel. Dit toont aan dat een hoge delignificatie niet meteen garant staat voor een goede stabilisatie en dus een hoge ligninemonomeeropbrengst (Figuur 37A)

Uit de houtconversie in functie van de volumefractie *n*-butanol kan worden geconcludeerd dat toevoeging van water aan het mengsel resulteert in een stijging van de omzetting van het substraat. Deze stijging doet zich voor tot een plateau wordt bereikt bij een hoge polariteit van het mengsel (Figuur 37B). Dit gebeurt terwijl de lignineconversie een plateau bereikt bij de reacties met een hoog gehalte aan water. Deze constante houtconversie kan dus mogelijk gefaciliteerd worden door een hogere omzetting van de hemicellulosefractie, maar kan ook te verklaren zijn door een mogelijke daling van de celluloseretentie.

Bij een hoge polariteit van het solventmengsel neemt de hydrolyse van de hemicellulosefractie toe. Dit wordt aangetoond door GC-FID van de waterfractie. Hierop is te merken dat hoe polairder het solvent, hoe hoger de suikermoneeropbrengst (Figuur 37B). Opmerkelijk geeft de RCF-reactie met puur water een lagere suikeroligomeeropbrengst (8,6 mg/g biomassa) en hogere C5 polyolopbrengst (142,9 mg/g biomassa) in vergelijking met de reactie met een gelijk volume aan



*n*-butanol en water. Dit toont aan dat puur water, hetgeen meer polair is dan het mengsel met *n*-butanol, in staat is *quasi* volledige hydrolyse van de hemicellulosefractie te faciliteren (Figuur 38).

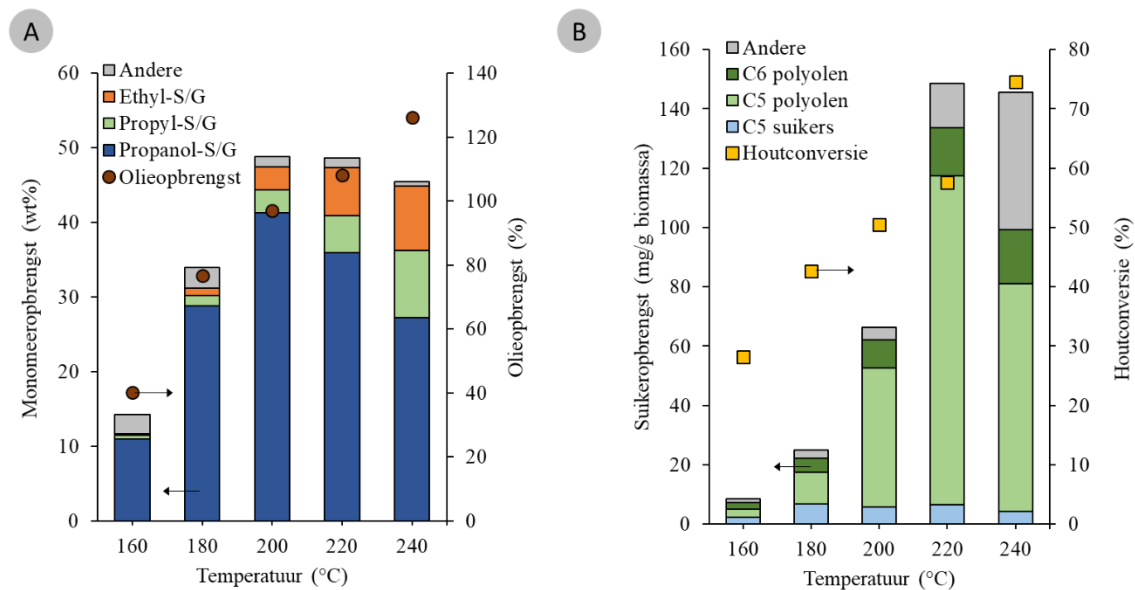


Figuur 36: A) GC-analyse van de waterfase in functie van de solventsamenstelling. B) HPLC-analyse van de waterfractie na de reactie in puur water en van de standaardreactie.

Deze experimenten tonen enerzijds aan dat voor de optimale omzetting van lignine naar monomeren er dus een equivolumetrisch solventmengsel aan *n*-butanol en water noodzakelijk is. Een maximale delignificatie kan echter bereikt worden met verschillende samenstellingen van het solvent mengsel. Anderzijds wordt voor de optimale hemicellulosehydrolyse best een zo polair mogelijk solvent (puur water) gebruikt (Figuur 38).

### 13.5 Invloed van de reactietemperatuur

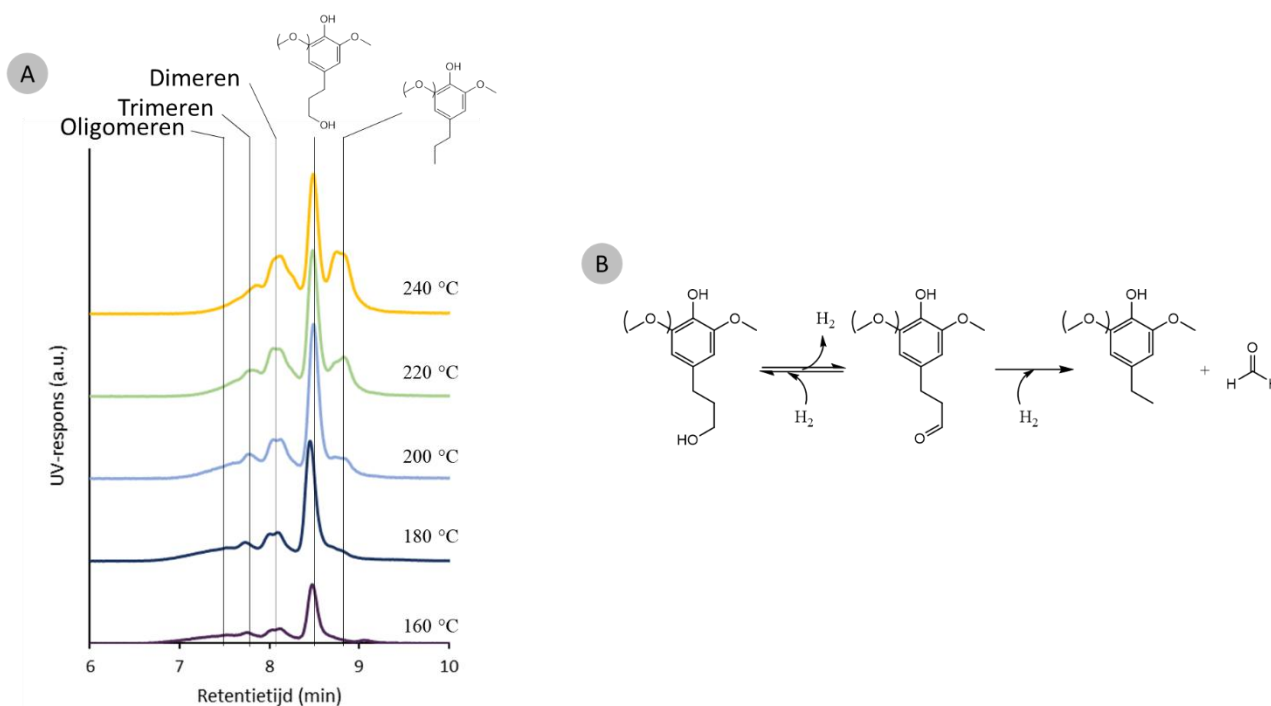
In dit deel werd de invloed van de temperatuur op de opbrengsten en de selectiviteit van zowel de ligninemonomeren als de suikerproducten onderzocht. De reacties werden uitgevoerd met Ru/C als



Figuur 37: A) GC-analyse van de *n*-butanolfase en de olieopbrengst in functie van de reactietemperatuur. B) GC-analyse van de waterfase en de houtconversie in functie van de reactietemperatuur.

redoxkatalysator en een gelijk volume aan *n*-butanol/water in het solventmengsel, waarbij de reactiecondities gedurende twee uur werden aangehouden.

Zowel de houtconversie als de lignine-olieopbrengst stijgen in functie van de reactietemperatuur (Figuur 39). De ligninemonomeeropbrengst is laag bij de reactie op 160 °C (14,3 wt% van de initiële lignine-inhoud), waarna deze gradueel stijgt tot 48,8 wt% bij 200 °C. De monomeeropbrengst daalt bij hogere temperaturen (240 °C), wat verklaard kan worden door de vorming van kleinere monomeren (ethyl-S/G en propyl-S/G). De vorming van deze monomeren gaat gepaard met het verlies van enkele koolstofatomen en daardoor met een daling in het gewicht van de ligninemonomeeropbrengst (Figuur 39A). Algemeen kan worden gesteld dat een hogere temperatuur minder selectieve processen induceert en dus de selectiviteit naar propanol-S/G daalt. Bemerkt hierbij ook de stijgende opbrengst van ethyl-S/G bij hogere reactietemperaturen. Rinaldi *et al.* toonden eerder aan in een studie naar de omzetting van propanol-S/G in 2-propanol dat de vorming van ethyl-S/G *via* dehydrogenatie en vrijgave van formaldehyde uit propanol-S/G mogelijk is (Figuur 40B). De gebruikte katalysator in dit proces was een Raneynikkelkatalysator.<sup>129</sup>



Figuur 38: A) GPC-analyse van de *n*-butanolfase in functie van de reactietemperatuur. B) Een mogelijk mechanisme voor de vorming van ethyl-S/G.

Analoog aan de ligninemonomeren stijgt de suikermonomeeropbrengst in functie van de temperatuur alvorens een plateau wordt bereikt (Figuur 39B). De RCF-reactie op 160 °C resulteert in een lage suikeropbrengst (8,6 mg/g biomassa) die geleidelijk stijgt tot een plateau bereikt wordt bij 220 °C. De standaardreactie (200 °C) heeft een suikermonomeeropbrengst van 66,3 mg/g biomassa met een

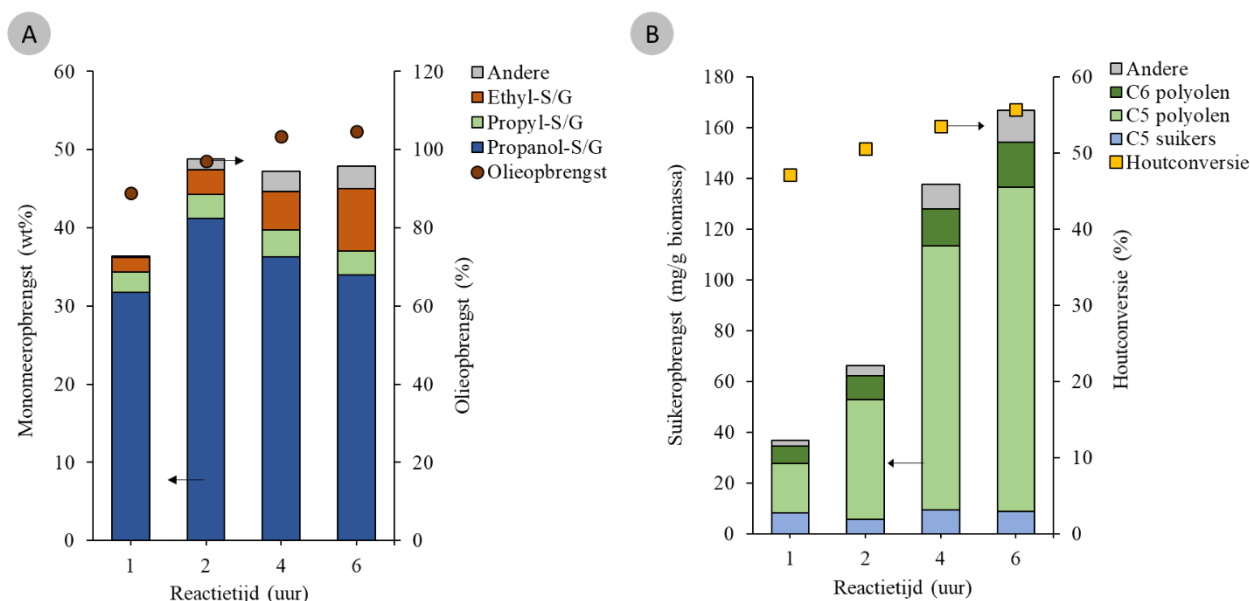
selectiviteit voor C5 polyolen van 70,9%. Bij de reactie op 220 °C stijgt de suikermoneeropbrengst tot 148,5 mg/g biomassa met een selectiviteit naar C5 polyolen van 74,6%. Deze opbrengst komt overeen met 65,3 wt% van de originele xyloaanfractie in het substraat. Op hogere temperatuur kan dus een hogere suikeropbrengst bereikt worden met eenzelfde of hogere selectiviteit naar C5 polyolen. De reactie op 240 °C zorgt voor een dalende suikermoneeropbrengst en tevens een daling in de selectiviteit naar C5 polyolen. De daling van de opbrengst kan verklaard worden door eventuele degradatiereacties. Een mogelijk degradatieproduct is humine, welke na de reactie voornamelijk in de *n*-butanolfase zullen vertoeven. De oplossing van dit hemicellulose-afgeleide product in de *n*-butanolfase geeft een verklaring voor de hoge lignine-olieopbrengst bij deze temperatuur. De daling in selectiviteit kan eveneens verklaard worden door een substantiële omzetting van cellulose uit het substraat. De houtconversie in functie van de temperatuur toont aan dat bij hogere temperaturen, hogere houtconversies (tot 74,6 wt% bij 240 °C) worden bereikt. Aangezien het substraat voor 44,7 wt% uit cellulose bestaat (Bijlage A: Tabel 5), bewijst dit dat bij deze temperatuur een aanzienlijke fractie is omgezet ter vorming van suikerproducten. Door de partiële hydrolyse van cellulose wordt een stijging in de C6 producten verwacht. GC-FID toont echter een stijging in kleinere producten aan wat bewijst dat bij deze hoge temperatuur eerder consecutieve en parallelle degradatiereacties tot ongewenste producten optreden. Dit gegeven verklaart de lagere selectiviteit naar C5 polyolen op hogere temperatuur door een stijging van ongewenste producten en gekoppelde daling van C5 producten. Voor het beoogde RCF-concept is de cellulosehydrolyse echter ongewenst. Het ultieme doel bestaat er namelijk in na de RCF-reactie een celluloserijke pulp over te houden.

Deze experimenten hebben aangetoond dat de uitvoering van de reactie op een hogere temperatuur een mogelijke manier is om de houtconversie te verhogen. Deze stijging van de houtconversie op hoge temperaturen wordt voornamelijk verklaard door de toegenomen hydrolyse van hemicellulose. De uitvoering van de reactie op een hoge temperatuur gaat echter gepaard met een daling in selectiviteit voor lignine-afgeleide propanol-S/G en voor suikerafgeleide C5 polyolen (vanaf 220 °C). Bovendien daalt ook de pulpopbrengst (en dus de celluloseretentie) met een stijgende temperatuur. Een bijkomend probleem voor de reactie bij hogere temperaturen is de hoge drukopbouw in de reactor. Zo zorgt de reactie op 240 °C voor een druk van 76 bar terwijl deze van de standaardreactie (200 °C) 60 bar bedraagt. Bij een reactietemperatuur van 200 °C wordt een goede balans tussen de lignineconversie en de hemicelluloseomzetting verkregen terwijl de cellulose maximaal in de pulp behouden. De druk op de reactor blijft bij deze temperatuur eveneens acceptabel.

## 13.6 Invloed van de reactietijd

Ten laatste werd de invloed van de reactietijd op de selectiviteit en de opbrengst van ligninemonomeren en suikermonomeren geanalyseerd. De reacties werden uitgevoerd op 200 °C met Ru/C als katalysator en eucalyptus als het substraat op 30 bar H<sub>2</sub>. Deze condities werden zowel één, twee, vier als zes uur aangehouden.

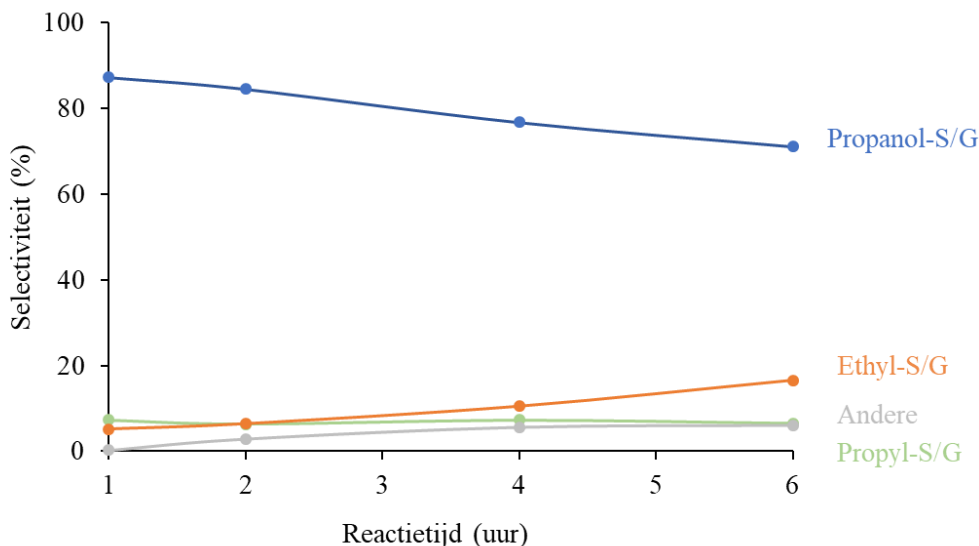
De houtconversie volgt een stijgende trend in functie van de reactietijd. Een hogere reactietijd zorgt dus voor een hogere conversie van het substraat. De reacties die zes uur duurt, vertoont een hogere houtconversie dan 55,7 wt%. Dit brengt opnieuw met zich mee dat er mogelijk een klein deel van de cellulosefractie wordt omgezet. De stijging van deze houtconversie is echter niet zo substantieel als de stijging van de houtconversie door de temperatuur. De lignine-olieopbrengst stijgt bij hogere reactietijden, waarna een plateau wordt bereikt vanaf de twee uur durende reactie. Dit toont aan dat er een reactie nodig is die langer duurt dan één uur om een volledige lignineconversie te faciliteren (Figuur 41A).



Figuur 39: A) GC-analyse van de n-butanolfase en de olieopbrengst in functie van reactietijd. B) GC-analyse van de waterfase en de houtconversie in functie van reactietijd.

Dit wordt bevestigd door GC-FID waarbij de reactie die één uur duurt een lage ligninemonomeeropbrengst (36,3 wt%) oplevert. Analooq aan de lignine-olieopbrengst zorgen de reacties die langer dan twee uur duren voor een plateau in de ligninemonomeeropbrengst (47,2-48,8 wt%). De selectiviteit naar propanol-S/G daalt in functie van de tijd terwijl de selectiviteit naar propyl-S/G constant blijft (Figuur 42). Dit gegeven toont eveneens aan dat propanol-S/G niet wordt omgezet naar propyl-S/G maar eerder naar ethyl-S/G. Dit gegeven bevestigd dus dat ethyl-S/G wordt gevormd door een consecutieve reactie uit propanol-S/G (*vide supra*).

Analoog geldt voor de suikermonomeren een lage opbrengst (36,9 mg/g biomassa) bij een lage reactietijd. Deze opbrengst stijgt in functie van de reactietijd en bereikt een maximale opbrengst van C5 polyolen (127,7 mg/g biomassa) na een reactie van zes uur (Figuur 41B). Deze opbrengst betekent dat 75,2 wt% van de originele xyloaanfractie is omgezet in C5 polyolen.



Figuur 40: Selectiviteit naar de belangrijkste RCF-lignineproducten in functie van de reactietijd.

Deze resultaten tonen aan dat er snel een plateau van de monomeeropbrengst wordt bereikt vanaf twee uur durende reacties. De reacties met deze duur resulteren eveneens in de volledige lignineconversie van het substraat. Bij langere reacties gebeuren echter ongewenste nevenreacties die een negatief effect hebben op de selectiviteit. De C5 polyolopbrengst stijgt daarentegen gradueel in functie van de tijd en bereikt een maximale opbrengst op zes uur (75,2 wt% van de originele xyloaanfractie). Echter hebben reacties met een langere duur een negatief effect op het economische aspect van de reactie. Een korte reactietijd is doorgaans gewenst voor industriële processen. Afhankelijk van de gewenste balans tussen selectiviteit, opbrengst van de producten en de productiviteit kan een ideale reactietijd gekozen worden.

### 13.7 Conclusie

In dit hoofdstuk wordt de invloed van verschillende reactieparameters op het *n*-butanol/water RCF-experiment getest. De uiteindelijke doelstellingen van dit proces zijn het verkrijgen van (i) een zo hoog mogelijke delignificatie, waarbij de ligninefractie zo selectief mogelijk wordt omgezet naar fenolische monomeren, (ii) een zo hoog mogelijke extractie van hemicellulose, waarbij het zo selectief mogelijk wordt omgezet naar C5 polyolen en (iii) een maximale retentie van cellulose in de pulp, hetgeen kan worden afgeleid uit de houtconversie.

De extractie en omzetting van lignine tot fenolen worden allereerst beïnvloed door de gebruikte redoxkatalysatoren. De verschillende koolstofgedragen katalysatoren resulteren in gelijkaardige monomeer- en olieopbrengsten en presteren beter in vergelijking met aluminagedragen katalysatoren. De selectiviteit naar het hoofdproduct, namelijk propanol-S/G (Ru/C en Pd/C) of propyl-S/G (Rh/C), hangt sterk af van het metaal. Bij een lage H<sub>2</sub>-druk wordt eerder een lage monomeeropbrengst met voornamelijk onverzadigde species verkregen (0-1 bar H<sub>2</sub>). De stijging van de druk ( $\geq 5$  bar) resulteert echter in een (bijna)-maximale monomeeropbrengst. Bij een intermediaire druk (5 bar) wordt de hydrogenolysereactie bevoordeeld wat leidt tot selectieve synthese van propyl-S/G. Hogere drukken bevoordelen daarentegen eerder de hydrogenatiereactie met de selectieve synthese van propanol-S/G tot gevolg. Voor de optimale extractie van lignine en aansluitende stabilisatie tot monomeren is een equivolumetrisch mengsel nodig van *n*-butanol en water. Bij deze samenstelling is er een goede balans tussen (i) de extractie en fragmentatie van lignine en (ii) de oplosbaarheid van lignine in het solvent(mengsel). Indien de volumefractie van zowel water als *n*-butanol klein wordt, kan uit de dalende olieopbrengst afgeleid worden dat de ligninefractie minder efficiënt worden geëxtraheerd. Hiernaast faciliteert een reactie uitgevoerd in puur water de omzetting van de monomeren naar gesubstitueerde cyclohexanolen, wat de selectiviteit naar propanol-S/G doet dalen. Ten laatste beïnvloeden de reactietijd en -temperatuur de selectiviteit van de producten. Vanaf een bepaalde strengheid van de reactie (twee uur en 200 °C) worden zowel een maximale delignificatie en monomeeropbrengst als een hoge selectiviteit naar propanol-S/G bereikt. Een hogere strengheid van de reactie resulteert niet in een daling van de delignificatie en monomeeropbrengst, maar eerder in een daling van de selectiviteit naar propanol-S/G.

De extractie en omzetting van hemicellulose tot C5 polyolen worden tevens sterk beïnvloed door de verschillende reactieparameters. Ten eerste vertoont Ru/C een superieure activiteit in de stabilisatie van de gevormde hemicelluloseproducten in vergelijking met de andere edelmetalen. Dit wordt aangetoond door een C5 productopbrengst die 74,0 wt% van de originele xyloaanfractie vertegenwoordigt. Vervolgens resulteert een lage H<sub>2</sub>-druk in degradatiereacties van de suikermonomeren. Een voldoende hoge waterstofdruk ( $\geq 20$  bar) is nodig om een maximale suikeropbrengst te verkrijgen. De reacties op deze hogere drukken zorgen voor een C5 productopbrengst tussen 71,3-77,3 wt% van de originele xyloaanfractie van het substraat. Hiernaast is het solvent(mengsel) eveneens een belangrijke parameter in de omzetting van de hemicellulosefractie. Hoe meer polair het solvent(mengsel) is, hoe beter de reactie in staat is om de hemicellulosefractie vrij te zetten zonder de cellulosefractie aan te tasten. Dit gaat gepaard met de vaststelling dat hoe meer polair het solvent is, hoe vollediger de hemicellulosehydrolyse is. Dit wil

zeggen dat de gevormde oligomeren *quasi* volledig worden omgezet tot polyolen, wat leidt tot een C5 polyolopbrengst dat 84,1 wt% van de originele xyloaanfractie vertegenwoordigt. Ten slotte resulteren strengere reacties (hogere reactietijd en reactietemperatuur) algemeen in een stijging van de polyolopbrengst. De grootste C5 polyolopbrengst wordt bereikt bij een reactie van 220 °C gedurende 2 uur (110,9 mg/g biomassa) en een zes uur durende reactie op 200 °C (127,7 mg/g biomassa). Een te hoge reactietemperatuur (240 °C) gaat echter gepaard met een verlies aan selectiviteit van de C5 polyolen en een hoge druk op de reactor, terwijl de lange reacties minder productief zijn.

De opbrengst van de pulp en de bijhorende celluloseretentie in deze pulp zijn eerder onafhankelijk van de katalysator en de H<sub>2</sub>-druk. Een zeer apolair solvent(mengsel) (*i.e.* laag V% aan water) resulteert in een eerder hoge pulpopbrengst. Dit komt voort uit een eerder lage delignificatie en hemicellulose-extractie uit het substraat. De voornaamste invloed op de celluloseretentie wordt bereikt door de reactietemperatuur aan te passen. Een reactietemperatuur  $\geq 220$  °C brengt een houtconversie groter dan 55 wt% teweeg, wat aantoont dat naast de lignine- en hemicellulose-extractie er ook een significante cellulose-extractie plaatsvindt.

Dit onderzoek toont aan dat de valorisatie van zowel lignine als hemicellulose met een *n*-butanol/water solventmengsel mogelijk is in een bioraffinageconcept. De optimale reactiecondities voor het omzetten van de verschillende biopolymeren zijn sterk afhankelijk van de economische context en de beoogde producten. Met deze informatie is het mogelijk om (quasi-)optimale reactiecondities te vinden waarbij alle fracties op een gewenste wijze gevaloriseerd kunnen worden.

## Hoofdstuk 14: Implementatie van zure additieven: HCl

### 14.1 Inleiding

In het vorige hoofdstuk werden enkele parameters besproken die de hydrolyse van de hemicellulosefractie beïnvloeden. Zowel een verhoogde reactietijd als een verhoogde reactietemperatuur resulteert in een hoge polyolopbrengst. De nadelen van deze strengere condities betreffen de lagere selectiviteit naar propanol-S/G, de lagere celluloseretentie in de pulp en de lagere productiviteit indien de reactietijd wordt verlengd. In dit hoofdstuk wordt getracht de hydrolyse van hemicellulose te optimaliseren zonder de lignineconversie en de celluloseretentie negatief te beïnvloeden en eveneens te productiviteit hoog te houden (reactietijd van 2 uur).

Het toevoegen van een katalytische hoeveelheid zuur is een mogelijke manier om de hydrolyse van hemicellulose te verhogen. Renders *et al.* beschreven reeds dat de toevoeging van een katalytische hoeveelheid fosforzuur de lignineconversie kan verhogen zonder de depolymerisatie tot ligninemonomeren negatief te beïnvloeden. De additie van fosforzuur faciliteerde tevens een selectieve solvolyse van de hemicellulosefractie zonder de celluloseretentie negatief te beïnvloeden.<sup>99</sup>

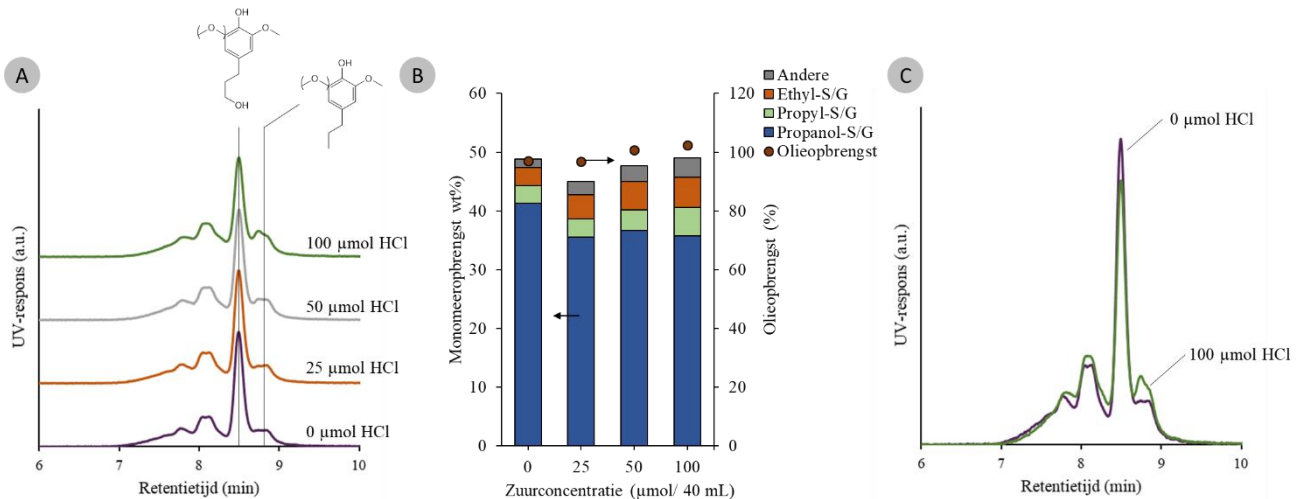
In dit hoofdstuk wordt tevens een zuur (*e.g.* waterstofchloride) toegevoegd aan het RCF-solventmengsel in katalytische hoeveelheden. Naast de analyse van de invloed op de cellulosefractie in de pulp worden de selectiviteit en opbrengst van zowel ligninemonomeren als suikermonomeren geanalyseerd.

### 14.2 Invloed op de reactie door toevoeging van HCl

De reacties werden uitgevoerd in het standaard *n*-butanol/water RCF-systeem (200 °C, 2 h reactietijd, 30 bar H<sub>2</sub>). Aan het solventmengsel werd een katalytische hoeveelheid aan HCl toegevoegd (tot 100 μmol in 40 mL solventmengsel). Naast de eerder gebruikte analysemethoden werd steeds de overblijvende pulp geanalyseerd om de (hemi-)celluloseretentie te bepalen.

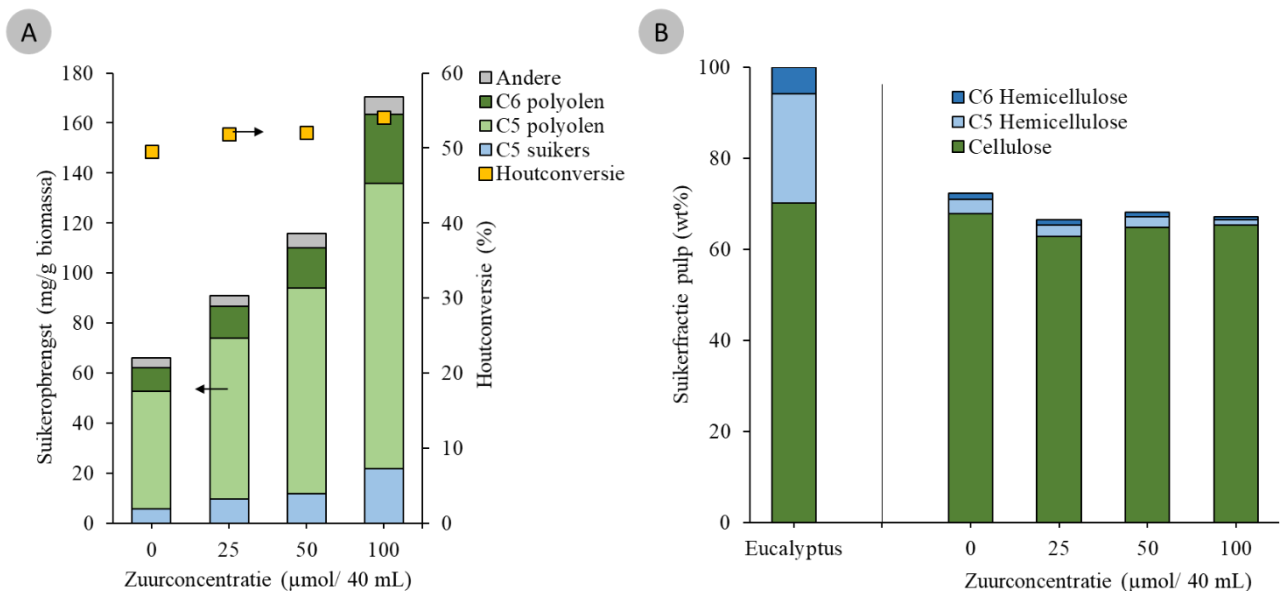
De houtconversie stijgt geleidelijk in functie van de zuurconcentratie, namelijk van 49,6 wt% voor de standaardreactie tot 54,0 wt% bij de hoogste zuurconcentratie (Figuur 44A). De lignine-olieopbrengst stijgt in mindere mate bij hogere zuurconcentraties (Figuur 43B). Dit kan verklaard worden doordat de neutrale reactie op 200 °C reeds een *quasi* volledige delignificatie induceert.





Figuur 42: A) GPC-analyse van de *n*-butanolase in functie van de zuurconcentratie. B) GC-analyse van de *n*-butanolase in functie van de zuurconcentratie. C) GPC-analyse van de *n*-butanolase van de standaardreactie in vergelijking met de reactie met 100 μmol HCl.

De nagenoeg constante ligninemonomeeropbrengsten tonen aan dat de monomeersynthese vrijwel onafhankelijk is van de gebruikte zuurconcentratie (45,0-49,0 wt%). Bij hoge zuurconcentraties is naast de constante ligninemonomeeropbrengst, een verschuiving in de selectiviteit op te merken (Figuur 43B). De selectiviteit naar propanol-S/G is 84,5% voor de neutrale reactie en neemt af in functie van de HCl-concentratie (tot 73,0% voor 100 μmol HCl/40 mL solvent). De verschuiving van de selectiviteit is tevens waar te nemen met GPC-analyse, waarin wordt bevestigd dat de daling voornamelijk toe te schrijven is aan een stijging in propyl-S/G en ethyl-S/G (Figuur 43A & 43C). Ten slotte wordt er geen noemenswaardige stijging aan dimeren en oligomeren waargenomen.

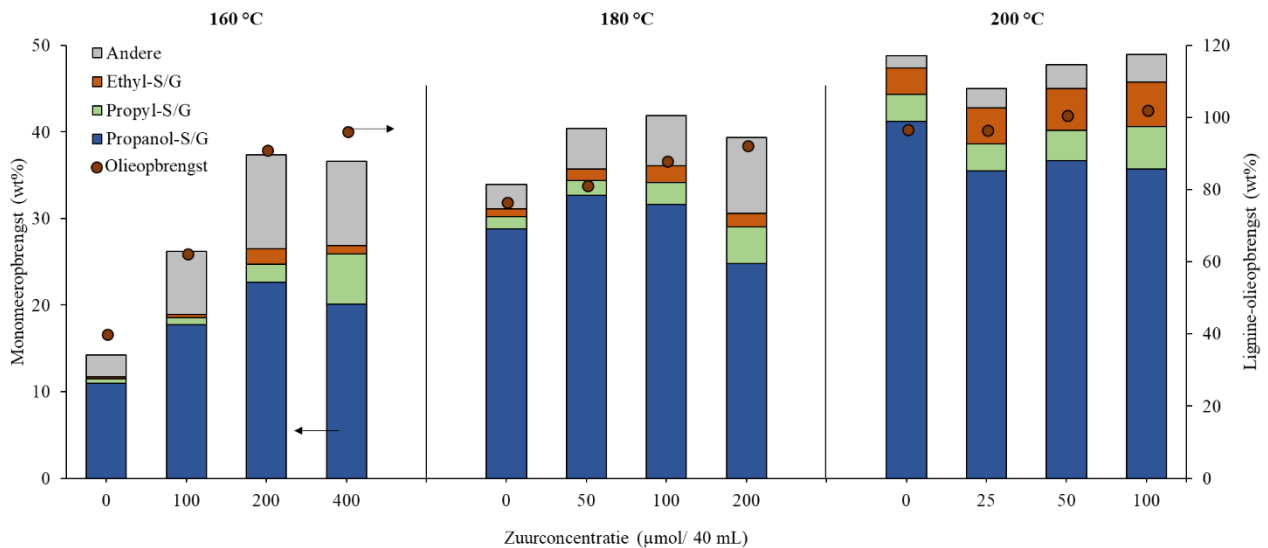


Figuur 41: A) GC-analyse van de waterfase en de houtconversie in functie van zuurconcentratie. B) Samenstelling van de resterende pulp in functie van de zuurconcentratie.

Daarnaast zorgt de toevoeging van HCl voor een stijging van de hemicellulosesolubilisatie. Deze stijgt van 85,2 wt% in de standaardreactie naar 94,4 wt% voor de reactie met 100  $\mu\text{mol}$  HCl. De toevoeging van katalytische hoeveelheden HCl resulteert in een meer volledige hydrolyse en verwijdering van hemicellulose uit het substraat. De celluloseretentie daarentegen blijft voor alle concentraties van het zuur relatief hoog (89,4-93,1 wt%). Dit gegeven wordt tevens bevestigd door de analyse van de waterfractie. De C5 polyolopbrengst stijgt door de toevoeging van HCl tot 114,2 mg/g biomassa bij de hoogste zuurconcentratie. Deze C5 productopbrengst stemt overeen met een opbrengst die 67,2 wt% van de originele xyloaanfractie vertegenwoordigt. Bij hogere zuurconcentraties wordt het aandeel van de C6 polyolen in de suikeropbrengst groter. Deze C6 producten kunnen afkomstig zijn van zowel cellulose of hemicellulose, namelijk uit (i) een volledige omzetting van de kleine fractie aan C6 suikers uit hemicellulose of (ii) een toename van de omzetting van cellulose in C6 polyolen. De initieel hoge hemicellulosesolubilisatie toont samen met de lagere suikermoneeropbrengst aan dat de suikerproducten bij een lage zuurconcentratie voornamelijk voorkomen als oligomeren. Bij strengere reactiecondities (*i.e.* een hogere zuurconcentratie) worden deze oligomeren omgezet in monomerische species. Uit het voorgaande kan worden opgemaakt dat de C5 suikers en de C6 suikers uit hemicellulose makkelijk worden gehydrolyseerd naar oligomeren. Een bepaalde strengheid is echter vereist voor de efficiënte omzetting van oligomeren tot stabiele polyolen (Figuur 44).

### **14.3 RCF bij mildere temperaturen door toevoeging van HCl**

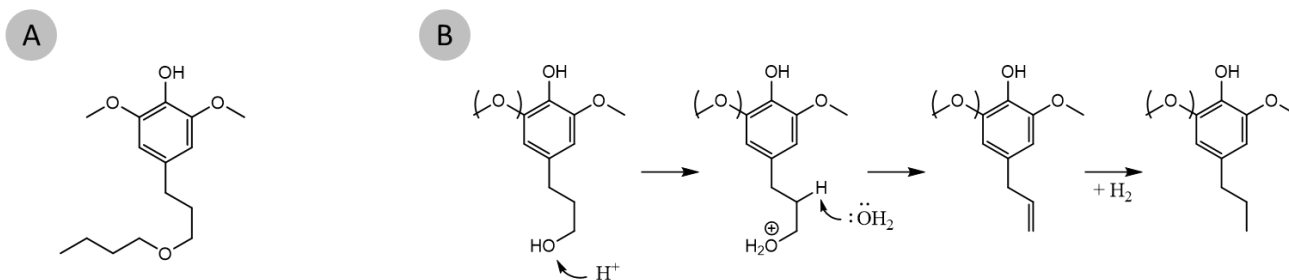
De stijging van de suikeropbrengst door toevoeging van HCl doet de vraag rijzen of de mogelijkheid bestaat om de *n*-butanol/water RCF-reactie uit te voeren op een lagere reactietemperatuur met een hogere concentratie aan zuur. Eerdere experimenten hebben aangetoond dat lagere temperaturen een lagere lignineconversie en lagere suikeropbrengsten induceren (*vide supra*). De toevoeging van het zuur kan deze effecten (partieel) tenietdoen door een efficiëntere hydrolyse en delignificatie. Teneinde dit te onderzoeken werden RCF-reacties uitgevoerd op 180 °C (0-200  $\mu\text{mol}$  HCl) en op 160°C (0-400  $\mu\text{mol}$  HCl).



Figuur 43: GC-analyse van de *n*-butanolfase en olieopbrengst van de reacties uitgevoerd op 160 °C (links), 180 °C (midden) en 200 °C (rechts) in functie van de zuurconcentratie.

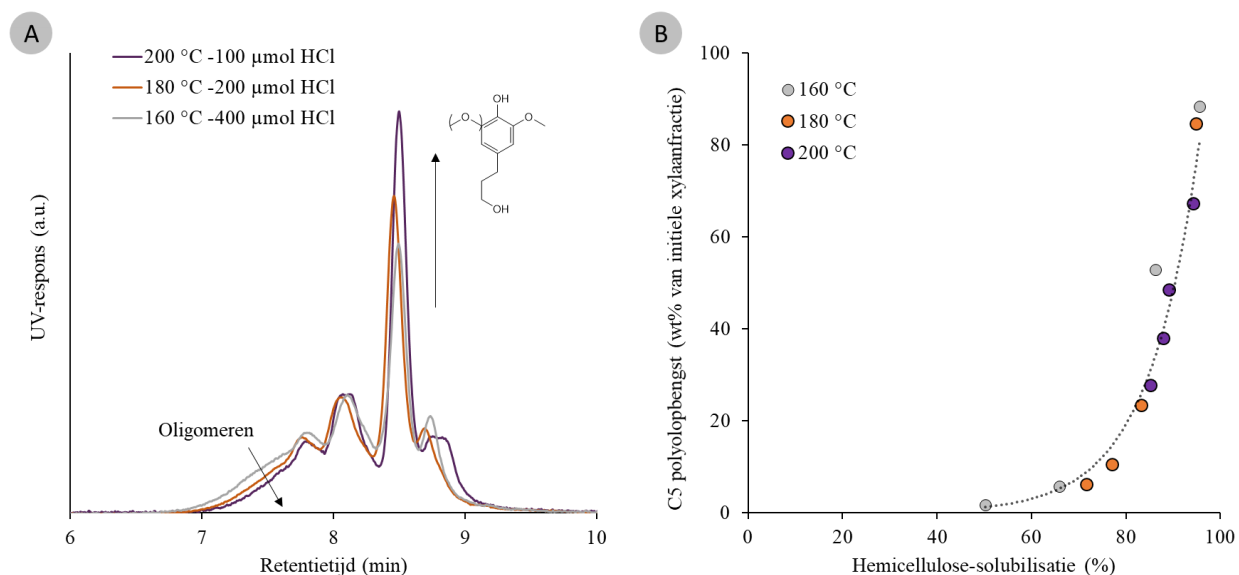
De reacties op lage temperaturen resulteren in lage lignine-olieopbrengsten. Dit wil zeggen dat er onvolledige delignificatie is bij reacties uitgevoerd op een temperatuur lager dan 200 °C. Door de toevoeging van HCl stijgt deze olieopbrengst zowel voor de reactie op 180 °C als voor deze op 160 °C (respectievelijk tot 92,5 wt% en 96,5 wt% bij de hoogste zuurconcentraties). Dit bewijst dat de delignificatie kan verhoogd worden door HCl toe te voegen en er een hoge lignineconversie kan bekomen worden bij lagere temperatuur (Figuur 45).

Naast de lignine-olieopbrengst toont Figuur 45 aan dat de ligninemonomeeropbrengst stijgt bij de reacties met een lagere temperatuur door de toevoeging van het zuur. Bij hogere zuurconcentraties wordt een plateau bereikt. Dit plateau bereikt echter nooit de maximale opbrengst die verkregen wordt bij de neutrale reactie op 200 °C. De stijging van de zuurconcentratie brengt voor alle temperaturen een daling in selectiviteit naar propanol-S/G met zich mee. Een verklaring voor deze daling in de selectiviteit ligt in de mogelijke vorming van bijproducten bij hoge zuurconcentraties. Zo kan een zuur-gekatalyseerde verethering van de eindstandige alcoholgroep met *n*-butanol leiden tot een veretherd monomeer (Figuur 46A). Deze verethering treedt voornamelijk op bij de hoogste zuurconcentraties en leidt tot 3,3 wt% propanolbutylether-monomeren (bij 400 µmol HCl). Aanvullend is de stijging in de opbrengst van propyl-S/G is Een andere verklaring voor de daling in selectiviteit naar propanol-S/G is de vorming van propyl-S/G. Dit kan toegewezen worden aan de stijging van de zuur-gekatalyseerde dehydratatie van propanol-S/G, gevolgd door hydrogenatie tot propyl-S/G (Figuur 46B).



Figuur 45: A) Een lignineproduct ontstaan door de verethering van propanol-S en n-butanol. B) De zuur-gekatalyseerde omzetting van propanol-S/G naar propyl-S/G.

Afhankelijk van de strengheid van de reactie wordt een daling in de ligninemonomeropbrengst waargenomen. De daling van de ligninemonomeropbrengst loopt niet gelijk met de stijging van de lignine-olieopbrengst. Dit suggereert dat voornamelijk dimeren en grotere ligninefracties worden gevormd. Algemeen kan worden gesteld dat de lignineconversie minder efficiënt en minder selectief is bij een lage temperatuur met een hoge zuurconcentratie dan bij een hoge temperatuur met een lage zuurconcentratie. Een mogelijke verklaring hiervoor is de zuur-gekatalyseerde repolymerisatie bij lage temperatuur. Om een hoge opbrengst te combineren met een hoge selectiviteit wordt dus best gewerkt op een hoge reactietemperatuur en met een lage zuurconcentratie (Figuur 45). Deze bemerking wordt bevestigd door GPC, waarop te zien is dat de reactie met een hoge zuurconcentratie op lage temperatuur resulteert in een groter signaal van de oligomeren en een lager signaal van propanol-S/G (Figuur 47A).

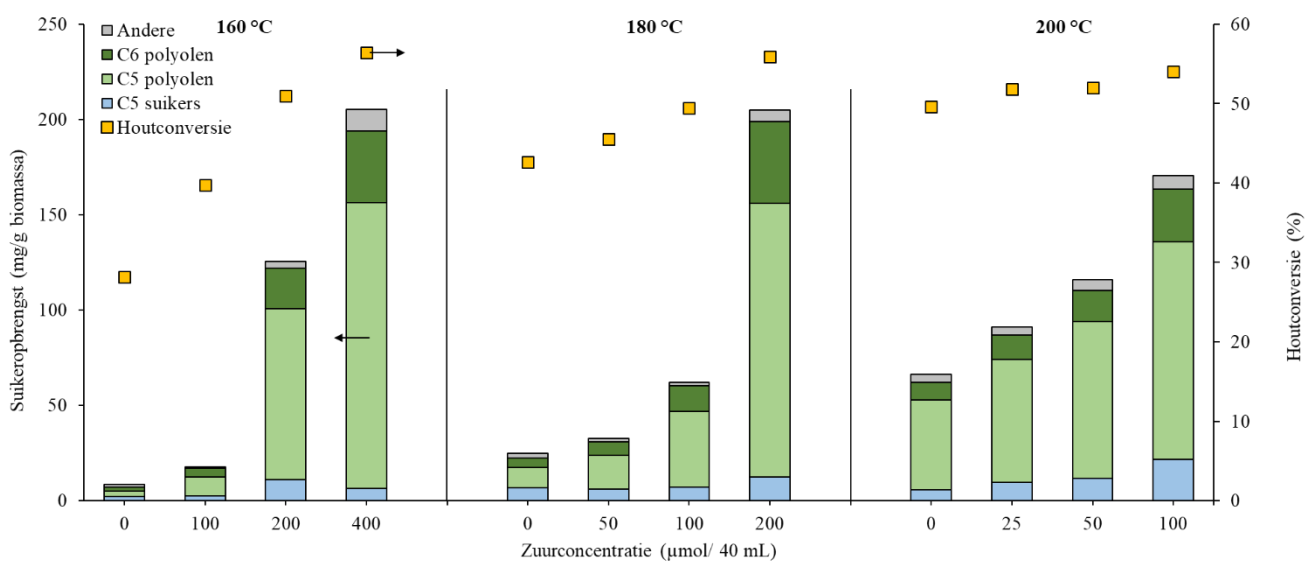


Figuur 44: A) GPC-analyse van de n-butanol fase bij verschillende reactietemperaturen en de hoogste zuurconcentratie van elke reactietemperatuur. B) De C5 polyolopbrengst (uitgedrukt in wt% van de originele xylaanfractie van het substraat) in functie van hemicellulosesolubilisatie.

Naast de lignineproducten werd eveneens de waterfase geanalyseerd. De neutrale reacties leveren voor alle temperaturen de laagste suikermonomeropbrengst op. Voor elke temperatuur geldt tevens dat de opbrengst naar de gewenste C5 polyolen stijgt bij een stijging van de zuurconcentratie. De

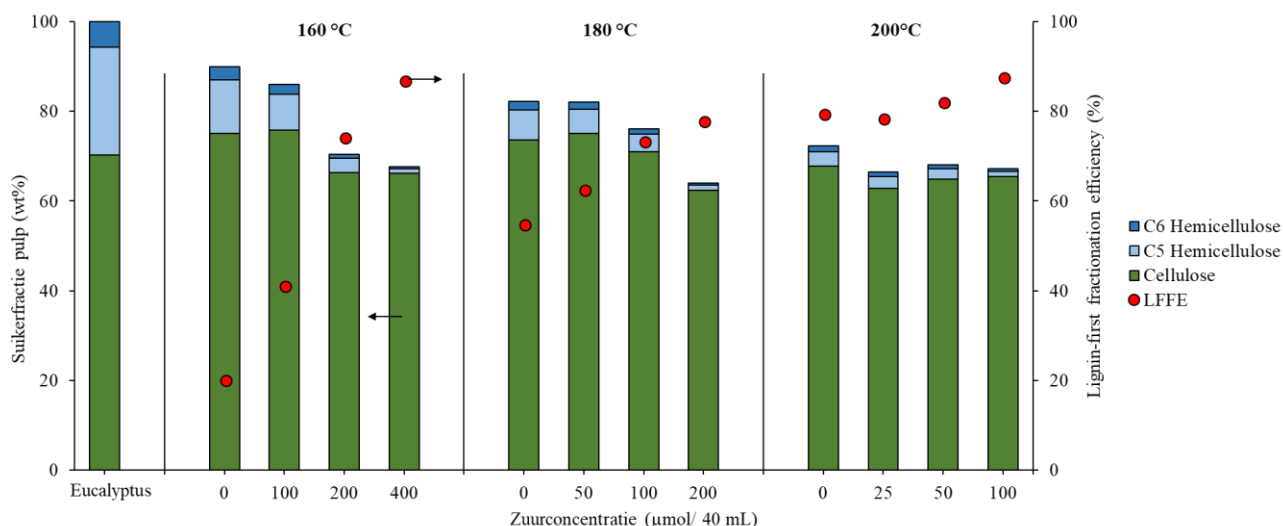
hoogste opbrengst aan C5 polyolen wordt verkregen bij 160 °C met de hoogste zuurconcentratie (400  $\mu\text{mol}$  HCl). Deze opbrengst komt overeen met 88,3 wt% van de originele xyloaanfractie (Figuur 48). De verscheidene combinaties van zuurconcentratie en reactietemperatuur zorgen voor verschillen in de strengheid van de reactie, zodat het moeilijk is om de C5 polyolopbrengst te vergelijken. Een mogelijke manier bestaat erin om de C5 polyolopbrengst, die uitsluitend afkomstig is van de xyloaanfractie uit hemicellulose, uit te drukken in functie van de hemicelluloseconversie (Figuur 47B). Deze grafiek toont een exponentieel verband tussen de C5 polyolopbrengst en de hemicellulosesolubilisatie, waarbij de correlatie onafhankelijk is van de temperatuur. De exponentiele curve betekent dat pas bij een hoge solubilisatie van de hemicellulose (*i.e.* hoge conversie en dus bij een strenge reactie) de producten selectief en efficiënt worden omgezet naar C5 polyolen. De reden van dit fenomeen is dat de suikerproducten voornamelijk uit oligomeren bestaan bij lage hemicellulosesolubilisatie (*i.e.* lage strengheden van het proces). Strengere condities zijn dus noodzakelijk om de oligomeerproducten te hydrolyseren tot monomerische species.

Ten laatste blijft de houtconversie voor elke combinatie van zuurconcentratie en reactietemperatuur kleiner dan 55 wt%. Enkel bij de grootste zuurconcentraties wordt een houtconversie van 56,3 wt% vastgesteld. Bijgevolg doet de houtconversie vermoeden dat de cellulosesolubilisatie minimaal is voor elke strengheid van de reactie. De pulpanalyse bevestigt eveneens dat de celluloseretentie steeds groter is dan 88,9 wt% maar deze daalt wel bij hogere zuurconcentraties (Figuur 49). SEM-foto's tonen het verschil in de structuur aan ten opzichte van het niet-gereageerde substraat (Bijlage A: Figuur A5).



Figuur 46: GC-analyse van de waterfase en de houtconversie van de reacties uitgevoerd op 160 °C (links), 180 °C (midden) en 200 °C (rechts) in functie van de zuurconcentratie.

Uit deze informatie kan de *lignin-first fractionation efficiency* berekend worden. Deze efficiëntie geeft weer in welke mate (i) er delignificatie (lignineconversie) optreedt, (ii) er hydrolyse van de hemicellulosefractie gebeurt, terwijl (iii) de cellulose in de pulp behouden blijft. De LFFE stijgt door de toevoeging van HCl, ongeacht de reactietemperatuur (Figuur 49). De maximale waarde (87,8%) wordt bereikt bij 200 °C en 100 µmol HCl. Een belangrijke nuance is dat deze LFFE-waarde geen rekening houdt met de selectiviteit van de reactie of met de volledige omzetting tot monomeerproducten. De maximale LFFE-waarde in dit systeem (200 °C en 100 µmol HCl) gaat echter gepaard met een maximale ligninemonomeeropbrengst en met een hoge selectiviteit naar propanol-S/G. Tevens wordt er een hoge suikermoneeropbrengst bereikt met een hoge selectiviteit naar C5 polyolen. De andere reacties tonen evenwel aan dat de suikermoneeropbrengst nog gemaximaliseerd kan worden. Dit kan verklaard worden doordat de reactie op 200 °C en 100 µmol HCl vermoedelijk niet in staat is de suikeroligomeren volledig te hydrolyseren tot monomeren.



Figuur 47: Pulp-analyse van de resterende pulp en de lignin-first fractionation efficiency van de reacties uitgevoerd op 160 °C (links), 180 °C (midden) en 200 °C (rechts) in functie van de zuurconcentratie. Uiterst links staat de suikersamenstelling van het originele substraat.

## 14.4 Conclusie

In dit hoofdstuk is de implementatie van een zuur additief op het *n*-butanol/water RCF-experiment onderzocht. De experimenten tonen aan dat een katalytische hoeveelheid aan HCl het voorgesteld bioraffinageconcept kan assisteren, naargelang de gebruikte parameters.

De extractie en de omzetting van lignine tot fenolen zijn eerder afhankelijk van de temperatuur dan van de gebruikte zuurconcentratie. Reacties op een lage temperatuur (<200 °C) bereiken geen maximale monomeeropbrengst (~50 wt%), ongeacht de zuurconcentratie. De omzetting van lignine kan opgedreven worden bij hogere zuurconcentraties, maar dit gaat gepaard met lagere monomeeropbrengsten en een minder selectieve omzetting tot propanol-S/G. Dit is te verklaren door

zuur-gekatalyseerde repolymerisatiereacties, dehydratatie-hydrogenatie tot propyl-S/G en verethering met *n*-butanol.

De toevoeging van zuur heeft een uitgesproken effect op de hydrolyse van de hemicellulosefractie. In het vorige hoofdstuk werd aangetoond dat een reactie op een lagere temperatuur geen volledige hemicelluloseconversie kan faciliteren. De implementatie van HCl in het systeem brengt echter een stijging van de hemicelluloseconversie teweeg. Naast het effect op de solubilisatie zorgt een toevoeging van HCl voor strengere reactiecondities. Deze strengere condities zijn nodig om de vrijgezette suikers, die initieel als oligomeren voorkomen, volledig te kunnen hydrolyseren tot suikermonomeren. Hierdoor resulteert een hoge zuurconcentratie in een hoge C5 polyolopbrengst.

Ten slotte heeft de implementatie van HCl weinig effect op de celluloseretentie in de pulp. Bij een hogere zuurconcentratie daalt de celluloseretentie geleidelijk, maar het merendeel van de cellulosefractie (>88 wt%) blijft behouden in de pulp.

Een mogelijk pijnpunt van de implementatie van een zuur additief is enerzijds de stabiliteit van het solvent bij hoge zuurconcentraties. Dit kan de recuperatie van het solvent in industriële toepassingen potentieel bemoeilijken. Bij hoge zuurconcentraties kan namelijk dibutylether worden gevormd, wat voortkomt uit de zuur-gekatalyseerde condensatiereactie van *n*-butanol. Een andere omzettingsreactie van het solvent is de mogelijke dehydratatie van *n*-butanol tot buteen, welke vervolgens gehydrogeneerd kan worden tot butaan. Verder onderzoek moet aantonen of de vorming van deze solventen een negatieve invloed heeft op het systeem. Anderzijds zorgen halogeenafgeleide zuren vaak voor corrosie van de reactor, wat een extra investeringskost met zich mee brengt. Een mogelijke oplossing is de additie van niet-halogene zuren aan het mengsel.

Net zoals in het vorige hoofdstuk is er een goede balans nodig tussen de zuurconcentratie en de temperatuur om het gewenste resultaat te faciliteren. Deze balans is echter sterk afhankelijk van de gewenste uitkomst. De meest efficiënte scheiding van de drie productstromen (maximale LFFE) wordt behaald bij hoge temperatuur en hoge zuurconcentraties. Door de hoge zuurconcentraties wordt de omzetting tot ligninemonomeren minder selectief.

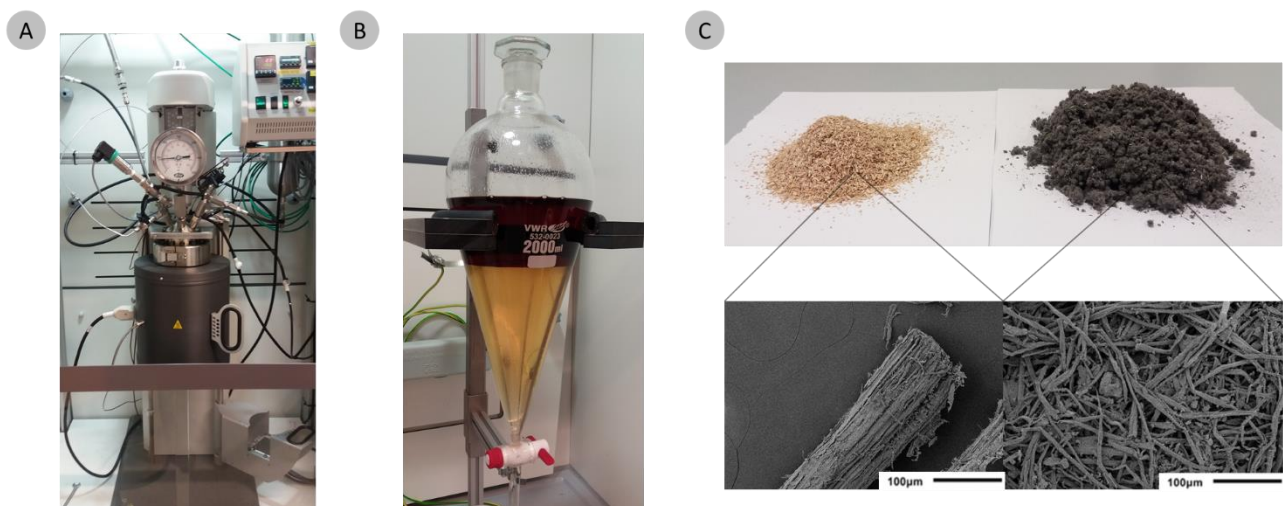
# Hoofdstuk 15: Het potentieel tot opschaling van de RCF-reactie

## 15.1 Inleiding

De opschaalbaarheid van de *n*-butanol/water RCF-bioraffinaderij werd getest door het proces uit te voeren in een 2 L Parr batch reactor. Naast de opschaalbaarheid werd eveneens de mogelijkheid tot een grotere substraatbelading ten opzichte van het solvent onderzocht. Voor alle reacties werden de lignine-afgeleide producten en suikerafgeleide producten geanalyseerd.

## 15.2 De opschalingsreactie

De opschalingsreactie werd uitgevoerd in een 2 L Parr batch reactor (200 °C, 30 bar H<sub>2</sub>-druk op kamertemperatuur) met een equivolumetrisch *n*-butanol/water mengsel met een totaal volume van 800 mL. Om eventuele schade aan de reactor door corrosie te vermijden, werd geen HCl toegevoegd aan het solventmengsel. Het gebruikte substraat bestond uit 80 gram niet-geëxtraheerd eucalyptushout en er werd gebruik gemaakt van 8 g Ru/C als redoxkatalysator. Dit zorgde voor een dubbel zo grote verhouding van substraat (x 40) in vergelijking met het solventvolume (x 20). Deze hogere belading is interessant voor industriële toepassingen. De reactiecondities werden gedurende twee uur aangehouden. Ten slotte werd een analoge reactie uitgevoerd met een dubbele substraatbelading om de invloed op een kleinere schaal waar te nemen. Hiervoor werd een standaardreactie uitgevoerd in een 100 mL Parr batch reactor met 4 g geëxtraheerd hout en 0,4 g Ru/C als redoxkatalysator.

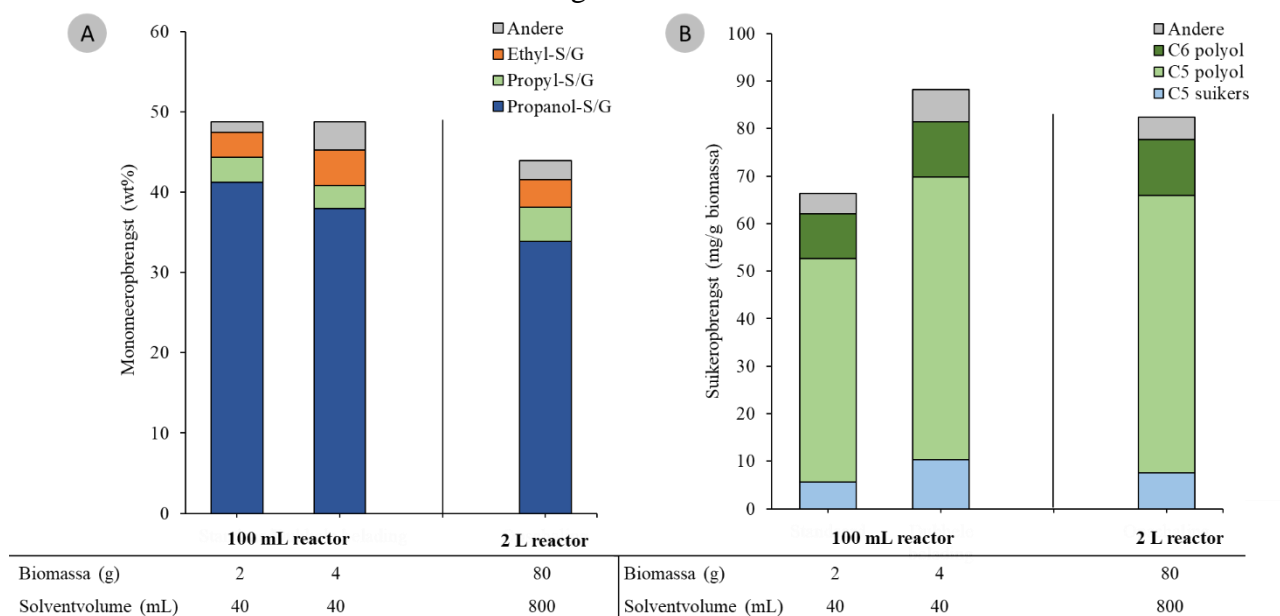


*Figuur 48: A) 2 L Parr Batchreactor. B) Fasescheiding van het solventmengsel na de reactie. C) Eucalyptus substraat voor de reactie (links) en resterende pulp en katalysator na de reactie (rechts). Beide met respectievelijke SEM -foto.*

De houtconversie blijkt onafhankelijk van de schaal van de reactie. Zowel de reacties met een dubbele substraatbelading op kleine schaal als de reactie op grote schaal hebben een analoge houtconversie ten opzichte van de standaardreactie (~50 wt%). Dit gegeven is in lijn met eerdere bevindingen



waaruit blijkt dat de houtconversie voornamelijk afhangt van de solvolysereactie en dus afhankelijk is van de strengheid van de reactie. De olieopbrengst daarentegen is beduidend hoger voor de opgeschaalde reactie (123,5 wt%). Dit komt hoofdzakelijk doordat het substraat niet-geëxtraheerd is, waardoor *extractives* zich in de *n*-butanolfase kunnen bevinden. Figuur 51A toont aan dat de opschalingsreactie een hoge monomeeropbrengst verkrijgt (43,9 wt%) met een selectiviteit naar propanol-S/G van 77,1%. De hoge lignineconversie en monomeeropbrengst tonen aan dat de opschalingsreactie een volledige delignificatie induceert en tevens hoge monomeeropbrengsten kan behalen zonder de selectiviteit naar propanol-S/G negatief te beïnvloeden. De analoge reactie met de dubbele substraatbelading op kleine schaal verkrijgt dezelfde monomeeropbrengst als de standaardreactie mits een kleine verschuiving van de selectiviteit.



Figuur 49: A) GC-analyse van de *n*-butanolfase van de opschalingsreactie en de reactie met dubbele substraatbelading. B) GC-analyse van de waterfase van de opschalingsreactie en de reactie met dubbele substraatbelading

Er wordt echter een hogere suikeropbrengst bereikt bij de opschalingsreactie dan bij de standaardreactie. De C5 polyolopbrengst bij de opschalingsreactie bedraagt 59,4 mg/g biomassa in vergelijking met 47,0 mg/g biomassa bij de standaardreactie. Deze vaststelling doet zich tevens voor op kleine schaal met de dubbele substraatbelading. Dit toont aan dat het fenomeen geen resultaat van de opschaling is, maar eerder van de extra belading. Een mogelijke verklaring is de daling van de pH gefaciliteerd door deacetylatisering van de hemicellulosefractie. Dit fenomeen werd reeds beschreven door Rinaldi *et al.*<sup>101</sup> De hogere substraatbelading zorgt voor een autokatalytisch effect aangezien meer deacetylatisering (per volume-eenheid) kan optreden. Eerdere experimenten in deze masterproef duiden reeds op het gegeven dat de daling van de pH (*i.e.* het toevoegen van een zuur additief) leidt tot een stijging van de hemicelluloseconversie (*vide supra*).

De opbrengsten van zowel de lignineproducten als de suikerproducten voor beide reacties met een hogere belading verschillen enigszins. Dit kan evenwel te wijten zijn aan het grote solventvolume, hetgeen zorgt voor een tragere opwarmingsnelheid en mogelijk niet-uniforme temperatuur. Verder werd de reactie uitgevoerd op een niet-geëxtraheerd substraat. De *extractives* kunnen mogelijk ook een negatieve invloed hebben op de omzetting tot de gewenste producten.

### **15.3 Conclusie**

Deze experimenten tonen aan dat de opschalingsreactie hoge ligninemonomeeropbrengsten kan verwezenlijken zonder de hoge selectiviteit naar propanol-S/G sterk te beïnvloeden. Er wordt een lagere ligninemonomeeropbrengst gedetecteerd ten opzichte van de standaardreactie. Hiernaast resulteert de dubbele substraatbelading voor een verhoging van de C5 polyolopbrengst, hetgeen mogelijk te verklaren is door een stijging van de deacetylactie (per volume-eenheid) van hemicellulose. Deze deacetylactie zorgt voor een mild zuur milieu wat de hemicelluloseconversie bevordert en dus leidt tot een hogere suikermonomeeropbrengst (*vide supra*).

# Algemeen besluit

De zoektocht naar hernieuwbare koolstofbronnen is een zeer actueel gegeven wegens het onhoudbare gebruik van fossiele grondstoffen. Een van de mogelijke alternatieven voor fossiele grondstoffen die passen binnen het kader van *duurzame ontwikkeling*, is lignocellulose biomassa. Deze alternatieve grondstof moet eerst verwerkt worden *via* de scheiding tot zijn verschillende fracties. Hierna kunnen deze fracties aangewend worden voor de productie van chemicaliën, materialen, brandstoffen of energie. Een obstakel dat moet worden overwonnen tijdens de fractionatie van de biomassa is de resistentie van de biopolymeren tegen chemische en enzymatische omzetting. Hoewel er verscheidene strategieën reeds werden ontwikkeld, elk met hun voor- en nadelen, bestaat er vooralsnog geen universele oplossing voor dit probleem.

Hieruit volgt het belang van deze masterproef, waarin werd getracht een *proof-of-concept* te leveren voor een alternatief katalytisch bioraffinageconcept. Dit innovatief concept is gericht op de omzetting van de lignocellulose biomassa in drie zuivere productstromen in één stap. De gevormde producten zijn (i) lignine-afgeleide fenolen, (ii) hemicellulose-afgeleide polyolen en (iii) een celluloserijke pulp. Het innovatieve aspect ligt voornamelijk in (i) de keuze van het solventmengsel en (ii) de gelijktijdige katalytische omzetting van lignine en hemicellulose. De keuze van het solventmengsel (*n*-butanol/water) zorgt na de reactie voor een fasescheiding wat de eenvoudige recuperatie van de productstromen met zich mee brengt.

De *proof-of-concept* wordt uitgevoerd met een equivolumetrisch mengsel van water en *n*-butanol met eucalyptus als substraat en toont aan dat het innovatieve RCF-reactie in staat is dit substraat selectief om te zetten. De resterende pulp bestaat voornamelijk uit cellulose (96,5 wt%), terwijl de hemicellulosesolubilisatie nagenoeg compleet is (85,2 wt%). De extractie en omzetting van de hemicellulosefractie leveren een hoge opbrengst van suikerproducten op (139 mg/g biomassa). De voornaamste suikerproducten die gevormd worden, zijn C5 polyolen en gereduceerde oligomeren. Ten slotte zorgt de innovatieve RCF-reactie voor een *quasi* volledige delignificatie van het substraat. Dit resulteert in een hoge lignine-olieopbrengst (97,0 wt%) die bijna voor de helft van het gewicht uit monomeren bestaat. Het voornaamste product van deze ligninemonomeren betreft propanol-S/G, wat wordt gemaakt met een hoge selectiviteit (84,5%). Dit alles toont aan dat de innovatieve reactie zeer goed in staat is om de gewenste producten met een hoge opbrengst en selectiviteit te verkrijgen.

Hiernaast wordt de invloed van verschillende reactieparameters op de drie productstromen van het RCF-concept onderzocht. Ten eerste wordt het effect van de reactieparameters op de ligninefractie

onderzocht. De extractie van deze fractie uit het substraat is louter afhankelijk van de reactietemperatuur en de samenstelling van het solventmengsel. Voor een volledige lignineconversie is een voldoende hoge temperatuur nodig ( $\geq 200$  °C) en moet het solventmengsel tussen de 25-50V% uit *n*-butanol bestaan.

De omzetting in ligninemonomeren is echter zeer afhankelijk van de verschillende reactieparameters. De verscheidene koolstofgedragen katalysatoren resulteren elks in een *quasi* maximale monomeeropbrengst (~50 wt%), maar de selectiviteit naar de verschillende producten is sterk verschillend. Het gebruik van Ru/C en Pd/C leidt tot een hoge opbrengst van propanol-S/G, terwijl Rh/C eerder resulteert in een hoge opbrengst van propyl-S/G. Hiernaast is een voldoende hoge waterstofdruk ( $\geq 5$  bar H<sub>2</sub>) nodig om de maximale monomeeropbrengst te realiseren. Een lagere druk veroorzaakt naast een lagere monomeeropbrengst voornamelijk de synthese van ongesatureerde monomeren. Ook bij hogere drukken kan de selectiviteit variëren. Zo zal bij een hoge druk voornamelijk propanol-S/G gevormd worden, terwijl bij lagere druk (5 bar H<sub>2</sub>) selectief propyl-S/G wordt gevormd.

Ten tweede wordt de omzetting van hemicellulose tot C5 polyolen onderzocht in functie van de verschillende reactieparameters. Vooreerst is een voldoende hoge waterstofdruk nodig om de gevormde species te kunnen hydrogenen. Drukken lager dan 20 bar brengen degradatiereacties van de suikerproducten met zich mee, resulterend in een lagere opbrengst. Hiernaast vertoont ruthenium op actieve kool een superieure activiteit in de stabilisatie van de hemicelluloseproducten. De standaardreactie (200 °C, 2 uur) is echter niet voldoende streng teneinde volledige hydrolyse van de hemicellulosefractie te induceren. Hierdoor bestaat een groot deel van de suikeropbrengst uit oligomeren. Deze oligomeren kunnen efficiënt worden omgezet tot polyolen door de reactie uit te voeren in een meer polair solvent of door de reactie uit te voeren bij strengere condities. Een verandering aan het solvent(mengsel) heeft echter een daling van de opbrengst van de lignineproducten tot gevolg, terwijl een hogere strengheid zorgt voor een lagere selectiviteit naar propanol-S/G. Een alternatieve strategie om hemicellulosehydrolyse te promoten is de implementatie van een mineraal zuur (HCl). Dit induceert een stijging van de hemicellulosehydrolyse, ongeacht de reactietemperatuur. Hoe strenger de reactie, hoe vollediger de hydrolyse tot suikermonomeren zal zijn. Bij het gebruik van een zuur additief dringt zich echter een afweging op, aangezien de strengheid van de reactie eveneens een lage selectiviteit van de ligninemonomeren met zich meebrengt. Naast het gebruik van zure additieven resulteert een hogere substraatbelading ten opzichte van het solventvolume tevens in een hogere suikermonomeeropbrengst.

Ten laatste wordt de cellulosefractie in de pulp vrijwel steeds efficiënt behouden. Een strenge reactieconditie kan evenwel resulteren in een partiële solubilisatie van de cellulosefractie. Deze daling van de celluloseretentie induceert een hogere productie van C6 suikers en C6 polyolen, wat resulteert in een daling van de selectiviteit naar C5 polyolen.

Dit onderzoek toont aan dat de valorisatie van zowel lignine, hemicellulose en de resterende cellulosepulp als een bioraffinageconcept mogelijk is met het *n*-butanol/water RCF-systeem. Conditie waarbij (bijna-) optimale (i) conversie en stabilisatie van hemicellulose en lignine en (ii) waarbij de celluloseretentie maximaal is, komt voor bij de standaardreactie (200°C, 2 uur, 30 bar H<sub>2</sub>). In deze condities kan naargelang de zuurconcentratie de suikermonomeeropbrengst gemaximaliseerd worden. De verhoging van de suikermonomeeropbrengst brengt een daling van de selectiviteit van de ligninemonomeren met zich mee.

Tot slot wordt de opschaalbaarheid van het RCF-concept onderzocht. Deze analyse stelt dat de opschalingsreactie hoge ligninemonomeeropbrengsten kan verwezenlijken met een hoge selectiviteit naar propanol-S/G. Een hogere substraatbelading ten opzichte van het solventvolume resulteert in een stijging van de hydrolyse van de hemicellulosefractie. Deze stijging van de hydrolyse ontstaat wellicht door de daling in pH *via* deacetylatie van de hemicellulosefractie.

Verder onderzoek voor de toepassing van dit bioraffinageconcept ligt in de maximalisatie van de substraatbelading ten opzichte van het solventvolume, maar tevens ten opzichte van de katalysator. De optimalisatie van deze verhoudingen kan resulteren in een meer kostenefficiënte reactie door de minimalisatie van het solventvolume en van de (dure) katalysator. Aanvullend bestaat er de mogelijkheid tot een meer uitgebreide vergaring van de kennis over de invloed van de verschillende reactieparameters. In plaats van de variatie van één parameter kan deze worden opgetrokken tot meerdere parameters. Door deze analyse kunnen complexe synergetische of negatieve effecten van de reactieparameters worden opgespoord. Ten slotte is de toepasbaarheid van dit RCF-systeem op verschillende substraten (*softwoods*, grassen, afvalhout, *etc.*) een piste voor nieuw onderzoek.

# Vulgariserende samenvatting

Vandaag de dag wordt het gebruik van fossiele brandstof alsmaar groter. De stijgende vraag naar deze niet-hernieuwbare bron en de stijgende bezorgdheid omtrent klimaatopwarming geven een sterke aanleiding tot het gebruik van alternatieven. Biomassa, in de vorm van lignocellulose, kan dienen als een zeer wijdverbreid alternatief. Alvorens lignocellulose verder kan gebruikt worden, moet deze eerst verwerkt worden in een bioraffinaderij. Deze bioraffinaderij raffineert de biomassa tot de verschillende biopolymeren (*e.g.* lignine, cellulose en hemicellulose) welke aangewend kunnen worden voor de productie van chemicaliën.

Een obstakel dat moet worden overwonnen is de resistentie van de biopolymeren uit lignocellulose tegen een enzymatische of een chemische omzetting. Hoewel er verscheidene strategieën kunnen worden toegepast, elk met hun voor- en nadelen, bestaat er vooralsnog geen universele oplossing voor dit probleem. Deze masterproef stelt een innovatief bioraffinageconcept voor welke gericht is op de chemokatalytische omzetting van de lignocellulose biomassa in drie zuivere productstromen. Dit proces is een variant op de reductieve katalytische fractionatie. RCF is voornamelijk een route waarbij de reductieve omzetting door waterstof en een redoxkatalysator van lignine tot fenolische monomeren centraal staat. Het innovatieve aspect van het voorgestelde bioraffinageconcept zit voornamelijk in (i) de keuze van het *n*-butanol/water solventmengsel en (ii) de gelijktijdige stabilisatie van de opgeloste suikers door hydrogenatie.

Dit resulteert in een bioraffinageconcept waarbij de drie voornaamste biopolymeren van lignocellulose biomassa in één RCF-stap worden omgezet in drie zuivere productstromen. In dit proces wordt getracht (i) de ligninefractie zo volledig mogelijk om te zetten in fenolische monomeren, (ii) de hemicellulose maximaal te hydrolyseren tot stabiele polyolen en (iii) een celluloserijke pulp te behouden.

In deze masterproef wordt de invloed van enkele belangrijke reactieparameters onderzocht en in een brede context geplaatst. Aanvullend is een mogelijke optimalisatiemethode beschreven. Deze optimalisatie bestaat uit de toevoeging van een zuur additief, wat de hemicelluloseomzetting maximaliseert zonder de andere productstromen negatief te beïnvloeden. Ten slotte is de opschaalbaarheid van het proces aangetoond wat het potentieel voor industriële toepassingen in de verf zet.

# Bibliografie

1. Brundtland, G. H. & Development., W. C. on E. and. *Our common future*. (Oxford University Press, 1987).
2. Demirbas, A. *Biorefineries. Biorefineries : For Biomass Upgrading Facilities* (London : Springer London, 2010).
3. Chen, H. *Gas explosion technology and biomass refinery*. (2015).
4. Dey, P. M. & Brinson, K. Plant cell walls. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **42**, 265–382 (1984).
5. Chen, H. *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice. Theory and Practice* (SPRINGER, 2014).
6. 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).
7. Xiao, L.-P., Song, G.-Y. & Sun, R.-C. Effect of Hydrothermal Processing on Hemicellulose Structure. in *Hydrothermal Processing in Biorefineries: Production of Bioethanol and High Added-Value Compounds of Second and Third Generation Biomass* (eds. Ruiz, H. A., Hedegaard Thomsen, M. & Trajano, H. L.) 45–94 (Springer International Publishing, 2017).
8. cellulose. *Britannica Online Academic Edition* (2017).
9. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P. & Bohn, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 3358–3393 (2005).
10. Dadi, A., Schall, C. & Varanasi, S. Mitigation of cellulose recalcitrance to enzymatic hydrolysis by ionic liquid pretreatment. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **137**, 407–421 (2007).
11. Ruiz, H. A., Thomsen, M. H. & Trajano, H. L. *Hydrothermal Processing in Biorefineries: Production of Bioethanol and High Added-Value Compounds of Second and Third Generation Biomass*. (2017).
12. Puls, J. Chemistry and biochemistry of hemicelluloses: Relationship between hemicellulose structure and enzymes required for hydrolysis. *Macromol. Symp.* **120**, 183–196 (1997).
13. Gibson, L. J. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. *J. R. Soc. Interface* **9**, 2749 LP-2766 (2012).
14. Davison, B. H., Parks, J., Davis, M. F. & Donohoe, B. S. Plant Cell Walls: Basics of Structure, Chemistry, Accessibility and the Influence on Conversion. *Aqueous Pretreat. Plant Biomass Biol. Chem. Convers. to Fuels Chem.* 23–38 (2013).
15. Saake, B. & Lehnen, R. Lignin. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000).
16. Boerjan, W., Ralph, J. & Baucher, M. Lignin Biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Biol.* **54**, 519–546
17. Yuan, T. Q., Sun, S. N., Xu, F. & Sun, R. C. Characterization of lignin structures and lignin-carbohydrate complex (LCC) linkages by quantitative <sup>13</sup>C and 2D HSQC NMR spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* **59**, 10604–10614 (2011).
18. Del Río, J. C., Marques, G., Rencoret, J., Martínez, Á. T. & Gutiérrez, A. Occurrence of naturally acetylated lignin units. *J. Agric. Food Chem.* **55**, 5461–5468 (2007).
19. Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J. & Boerjan, W. Lignin Biosynthesis and Structure. *Plant Physiol.* **153**, 895-905 (2010).
20. Vanholme, R. *et al.* Metabolic engineering of novel lignin in biomass crops. *New Phytol.* **196**, 978–1000 (2012).
21. Mansfield, S. D., Kim, H., Lu, F. & Ralph, J. Whole plant cell wall characterization using solution-state 2D NMR. *Nat. Protoc.* **7**, 1579–1589 (2012).
22. Li, C., Zhao, X., Wang, A., Huber, G. W. & Zhang, T. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chem. Rev.* **115**, 11559–11624 (2015).
23. Parthasarathi, R., Romero, R. A., Redondo, A. & Gnanakaran, S. Theoretical study of the remarkably diverse linkages in lignin. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2660–2666 (2011).
24. Azadi, P., Inderwildi, O. R., Farnood, R. & King, D. A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **21**, 506–523 (2013).
25. Rinaldi, R. *et al.* Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 8164–8215 (2016).
26. Laskar, D. D., Yang, B., Wang, H. & Lee, J. Pathways for biomass-derived lignin to hydrocarbon fuels. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **7**, 602–626 (2013).
27. Balakshin, M., Capanema, E., Gracz, H., Chang, H. min & Jameel, H. Quantification of lignin-carbohydrate linkages with high-resolution NMR spectroscopy. *Planta* **233**, 1097–1110 (2011).
28. Chundawat, S. P. S., Beckham, G. T., Himmel, M. E. & Dale, B. E. Deconstruction of Lignocellulosic Biomass to Fuels and Chemicals. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2**, 121–145 (2011).
29. Constant, S. *et al.* New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study. *Green Chem.* **18**, 2651–2665 (2016).
30. Ragauskas, A. J. *et al.* Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science (80-. )*. **344**, 1246843–1246843 (2014).
31. Calvo-Flores, F. G. & Dobado, J. A. Lignin as renewable raw material. *ChemSusChem* **3**, 1227–1235 (2010).

32. Van den Bosch, S. *et al.* Integrating lignin valorization and bio-ethanol production: on the role of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst pellets during lignin-first fractionation. *Green Chem.* **19**, 3313–3326 (2017).
33. Trajano, H. L. & Wyman, C. E. Fundamentals of Biomass Pretreatment at Low pH. *Aqueous Pretreat. Plant Biomass Biol. Chem. Convers. to Fuels Chem.* 103–128 (2013).
34. Gellerstedt, G. Softwood kraft lignin: Raw material for the future. *Ind. Crops Prod.* **77**, 845–854 (2015).
35. Ragnar, M. *et al.* Pulp. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (2014).
36. Gierer, J. Chemical aspects of kraft pulping. *Wood Sci. Technol.* **14**, 241–266 (1980).
37. Chakar, F. S. & Ragauskas, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind. Crops Prod.* **20**, 131–141 (2004).
38. Gierer, J. Chemistry of Delignification. *Wood Sci. Technol.* **20**, 1–33 (1986).
39. Gierer, J. Chemistry of delignification - Part 1: General concept and reactions during pulping. *Wood Sci. Technol.* **19**, 289–312 (1985).
40. Prinsen, P. *et al.* Modification of the lignin structure during alkaline delignification of eucalyptus wood by kraft, soda-AQ, and soda-O2 cooking. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 15702–15712 (2013).
41. Chundawat, S. P. S. *et al.* Primer on Ammonia Fiber Expansion Pretreatment. *Aqueous Pretreat. Plant Biomass Biol. Chem. Convers. to Fuels Chem.* 169–200 (2013).
42. Balan, V., Bals, B., Chundawat, S. P. S., Marshall, D. & Dale, B. E. Biofuels. **581**, 61–77 (2009).
43. 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).
44. Mittal, A. *et al.* Ammonia Pretreatment of Corn Stover Enables Facile Lignin Extraction. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 2544–2561 (2017).
45. 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).
46. Pu, Y., Hu, F., Huang, F. & Ragauskas, A. J. Lignin Structural Alterations in Thermochemical Pretreatments with Limited Delignification. *Bioenergy Res.* **8**, 992–1003 (2015).
47. Lancefield, C. S., Panovic, I., Deuss, P. J., Barta, K. & Westwood, N. J. Pre-treatment of lignocellulosic feedstocks using biorenewable alcohols: towards complete biomass valorisation. *Green Chem.* **19**, 202–214 (2017).
48. Adler, E. Wood Science and Technology. **8**, (1977).
49. Article, O. Revisiting the mechanism of β-O-4 bond cleavage during acidolysis of lignin IV : dependence of acidolysis reaction on the type of acid. 219–225 (2011).
50. Deuss, P. J. *et al.* Aromatic Monomers by in Situ Conversion of Reactive Intermediates in the Acid-Catalyzed Depolymerization of Lignin Table of Contents and Lists of Schemes , Tables and Figures General remarks Synthesis of β-O-4 model compounds S8 Procedures and additional.
51. Pu, Y., Hu, F., Huang, F., Davison, B. H. & Ragauskas, A. J. Assessing the molecular structure basis for biomass recalcitrance during dilute acid and hydrothermal pretreatments. *Biotechnol. Biofuels* **6**, 15 (2013).
52. Liu, C. & Wyman, C. E. The Effect of Flow Rate of Very Dilute Sulfuric Acid on Xylan, Lignin, and Total Mass Removal from Corn Stover. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 2781–2788 (2004).
53. Bhagia, S., Li, H., Gao, X., Kumar, R. & Wyman, C. E. Flowthrough pretreatment with very dilute acid provides insights into high lignin contribution to biomass recalcitrance. *Biotechnol. Biofuels* **9**, 245 (2016).
54. Zhuang, X. *et al.* Decomposition behavior of hemicellulose and lignin in the step-change flow rate liquid hot water. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **168**, 206–218 (2012).
55. Trajano, H. L. *et al.* The fate of lignin during hydrothermal pretreatment. *Biotechnol. Biofuels* **6**, 110 (2013).
56. Grande, P. M. *et al.* Fractionation of lignocellulosic biomass using the OrganoCat process. *Green Chem.* **17**, 3533–3539 (2015).
57. Deuss, P. J. *et al.* Phenolic acetals from lignins of varying compositions via iron(III) triflate catalysed depolymerisation. *Green Chem.* **19**, 2774–2782 (2017).
58. Novo, L. P., Gurgel, L. V. A., Marabezi, K. & Curvelo, A. A. da S. Delignification of sugarcane bagasse using glycerol-water mixtures to produce pulps for saccharification. *Bioresour. Technol.* **102**, 10040–10046 (2011).
59. Snelders, J. *et al.* Biorefining of wheat straw using an acetic and formic acid based organosolv fractionation process. *Bioresour. Technol.* **156**, 275–282 (2014).
60. Zhao, X., Cheng, K. & Liu, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **82**, 815–827 (2009).
61. Shuai, L. *et al.* Formaldehyde stabilization facilitates lignin monomer production during biomass depolymerization. *Science* **354**, (2016).
62. Upton, B. M. & Kasko, A. M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. *Chem. Rev.* **116**, 2275–2306 (2016).
63. Lee, H. shik, Jae, J., Ha, J. M. & Suh, D. J. Hydro- and solvothermalysis of kraft lignin for maximizing production of monomeric aromatic chemicals. *Bioresour. Technol.* **203**, 142–149 (2016).
64. Gosselink, R. J. A. *et al.* Lignin depolymerisation in supercritical carbon dioxide/acetone/water fluid for the



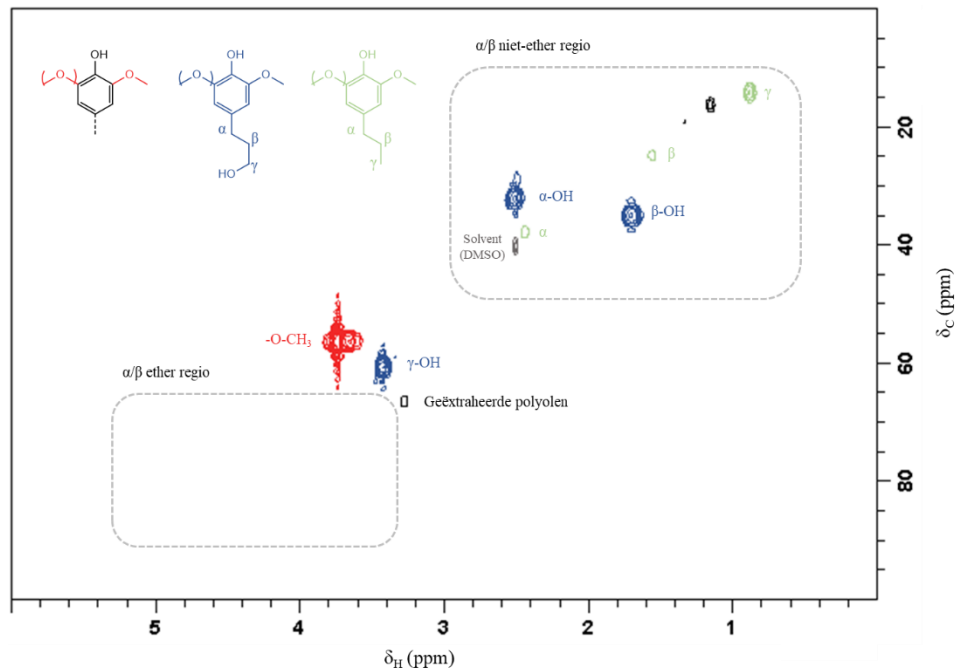
- production of aromatic chemicals. *Bioresour. Technol.* **106**, 173–177 (2012).
65. Ye, Y., Zhang, Y., Fan, J. & Chang, J. Novel method for production of phenolics by combining lignin extraction with lignin depolymerization in aqueous ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 103–110 (2012).
  66. Schutyser, W. *et al.* Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chem. Soc. Rev.* (2018).
  67. Zakzeski, J., Bruijninx, P. C. A., Jongerius, A. L. & Weckhuysen, B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.* **110**, 3552–3599 (2010).
  68. Bridgwater, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* **38**, 68–94 (2012).
  69. Wang, S., Ru, B., Lin, H., Sun, W. & Luo, Z. Pyrolysis behaviors of four lignin polymers isolated from the same pine wood. *Bioresour. Technol.* **182**, 120–127 (2015).
  70. Shen, D. K., Gu, S., Luo, K. H., Wang, S. R. & Fang, M. X. The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process. *Bioresour. Technol.* **101**, 6136–6146 (2010).
  71. Zhang, H. *et al.* Co-catalytic pyrolysis of biomass and waste triglyceride seed oil in a novel fluidized bed reactor to produce olefins and aromatics integrated with self-heating and catalyst regeneration processes. *RSC Adv.* **3**, 5769 (2013).
  72. SU, S., LI, W., BAI, Z., XIANG, H. & BAI, J. Production of hydrogen by steam gasification from lignin with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Na<sub>2</sub>O·xH<sub>2</sub>O/NaOH/Al(OH)<sub>3</sub> catalyst. *J. Fuel Chem. Technol.* **38**, 270–274 (2010).
  73. Deepa, A. K. & Dhepe, P. L. Solid acid catalyzed depolymerization of lignin into value added aromatic monomers. *RSC Adv.* **4**, 12625 (2014).
  74. Huang, X., Zhu, J., Korányi, T. I., Boot, M. D. & Hensen, E. J. M. Effective Release of Lignin Fragments from Lignocellulose by Lewis Acid Metal Triflates in the Lignin-First Approach. *ChemSusChem* **9**, 3261 (2016).
  75. Zhang, X. *et al.* Phenolics Production through Catalytic Depolymerization of Alkali Lignin with Metal Chlorides. *Bioresources.com* **9**, 3347–3360 (2014).
  76. Katahira, R. *et al.* Base-Catalyzed Depolymerization of Biorefinery Lignins. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 1474–1486 (2016).
  77. Kruger, J. S. *et al.* Lignin Depolymerization with Nitrate-Intercalated Hydrotalcite Catalysts. *ACS Catal.* **6**, 1316–1328 (2016).
  78. Dabral, S. *et al.* Mechanistic Studies of Base-Catalyzed Lignin Depolymerization in Dimethyl Carbonate. *Green Chem.* 170–182 (2017).
  79. Dai, J., Patti, A. F. & Saito, K. Recent developments in chemical degradation of lignin: catalytic oxidation and ionic liquids. *Tetrahedron Lett.* **57**, 4945–4951 (2016).
  80. Fache, M., Boutevin, B. & Caillol, S. Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 35–46 (2016).
  81. Ma, R., Guo, M. & Zhang, X. Recent advances in oxidative valorization of lignin. *Catal. Today* **302**, 50–60 (2018).
  82. Hasegawa, I., Inoue, Y., Muranaka, Y., Yasukawa, T. & Mae, K. Selective production of organic acids and depolymerization of lignin by hydrothermal oxidation with diluted hydrogen peroxide. *Energy and Fuels* **25**, 791–796 (2011).
  83. Yuan, Z., Tymchyshyn, M. & Xu, C. (Charles). Reductive Depolymerization of Kraft and Organosolv Lignin in Supercritical Acetone for Chemicals and Materials. *ChemCatChem* **8**, 1968–1976 (2016).
  84. Song, Q. *et al.* Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation–hydrogenolysis process. *Energy Environ. Sci.* **6**, 994 (2013).
  85. 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).
  86. Shen, X. J. *et al.* Efficient and Product-Controlled Depolymerization of Lignin Oriented by Raney Ni Cooperated with CsxH<sub>3</sub> – xPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. *Bioenergy Res.* **10**, 1155–1162 (2017).
  87. Bouxin, F. P. *et al.* Catalytic depolymerisation of isolated lignins to fine chemicals using a Pt/alumina catalyst: part 1—impact of the lignin structure. *Green Chem.* **17**, 1235–1242 (2015).
  88. Kumar, C. R. *et al.* Solvent free depolymerization of Kraft lignin to alkyl-phenolics using supported NiMo and CoMo catalysts. *Green Chem.* **17**, 4921–4930 (2015).
  89. Zakzeski, J., Jongerius, A. L., Bruijninx, P. C. A. & Weckhuysen, B. M. Catalytic lignin valorization process for the production of aromatic chemicals and hydrogen. *ChemSusChem* **5**, 1602–1609 (2012).
  90. Lin, K.-H., Huang, M.-H. & Chang, A. C.-C. Liquid phase reforming of rice straw for furfural production. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 15794–15800 (2013).
  91. Huang, X., Korányi, T. I., Boot, M. D. & Hensen, E. J. M. Ethanol as capping agent and formaldehyde scavenger for efficient depolymerization of lignin to aromatics. *Green Chem.* **17**, 4941–4950 (2015).
  92. 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).
  93. Galkin, M. V. & Samec, J. S. M. Selective route to 2-propenyl aryls directly from wood by a tandem organosolv

- and palladium-catalysed transfer hydrogenolysis. *ChemSusChem* **7**, 2154–2158 (2014).
94. Renders, T., Van den Bosch, S., Koelewijn, S.-F., Schutyser, W. & Sels, B. F. Lignin-first biomass fractionation: the advent of active stabilisation strategies. *Energy Environ. Sci.* **10**, 1551–1557 (2017).
  95. Garrett, M. D., Bennett, S. C., Hardacre, C., Patrick, R. & Sheldrake, G. N. New methods in biomass depolymerisation: catalytic hydrogenolysis of barks. *RSC Adv.* **3**, 21552–21557 (2013).
  96. Yan, N. *et al.* Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process. *ChemSusChem* **1**, 626–629 (2008).
  97. Schutyser, W. *et al.* Influence of bio-based solvents on the catalytic reductive fractionation of birch wood. *Green Chem.* **17**, 5035–5045 (2015).
  98. Renders, T. *et al.* Synergetic Effects of Alcohol/Water Mixing on the Catalytic Reductive Fractionation of Poplar Wood. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 6894–6904 (2016).
  99. Renders, T. *et al.* Influence of acidic (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) and alkaline (NaOH) additives on the catalytic reductive fractionation of lignocellulose Influence of acidic (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) and alkaline (NaOH) additives on the catalytic reductive fractionation of lignocellulose. 1–21 (2016).
  100. Huang, X. *et al.* Selective production of mono-aromatics from lignocellulose over Pd/C catalyst: the influence of acid co-catalysts. *Faraday Discuss.* (2017).
  101. Ferrini, P. & Rinaldi, R. Catalytic biorefining of plant biomass to non-pyrolytic lignin bio-oil and carbohydrates through hydrogen transfer reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 8634–8639 (2014).
  102. Sun, Z., Fridrich, B., de Santi, A., Elangovan, S. & Barta, K. Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals. *Chem. Rev.* [acs.chemrev.7b00588](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00588) (2018).
  103. Chen, J. *et al.* High Yield Production of Natural Phenolic Alcohols from Woody Biomass Using a Nickel-Based Catalyst. *ChemSusChem* **9**, 3353–3360 (2016).
  104. Anderson, E. M. *et al.* Flowthrough Reductive Catalytic Fractionation of Biomass. *Joule* **1**, 613–622 (2017).
  105. Xia, Q. *et al.* Direct hydrodeoxygenation of raw woody biomass into liquid alkanes. *Nat. Commun.* **7**, 1–10 (2016).
  106. Liu, X. & Zhang, S. Efficient iron/copper-cocatalyzed o-arylation of phenols with bromoarenes. *Synlett* 268–272 (2011).
  107. Yu, J., Wang, Y., Zhang, P. & Wu, J. Direct amination of phenols under metal-free conditions. *Synlett* **24**, 1448–1454 (2013).
  108. Iranpoor, N., Panahi, F. & Jamedi, F. Nickel-catalyzed one-pot synthesis of biaryls from phenols and arylboronic acids via C-O activation using TCT reagent. *J. Organomet. Chem.* **781**, 6–10 (2015).
  109. Koelewijn, S.-F. *et al.* Sustainable bisphenols from renewable softwood lignin feedstock for polycarbonates and cyanate ester resins. *Green Chem.* **19**, 2561–2570 (2017).
  110. Prasomsri, T., Shetty, M., Murugappan, K. & Román-Leshkov, Y. Insights into the catalytic activity and surface modification of MoO<sub>3</sub> during the hydrodeoxygenation of lignin-derived model compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressures. *Energy Environ. Sci.* **7**, 2660–2669 (2014).
  111. Schutyser, W. *et al.* Selective Conversion of Lignin-Derivable 4-Alkylguaiacols to 4-Alkylcyclohexanols over Noble and Non-Noble-Metal Catalysts. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 5336–5346 (2016).
  112. Shu, R. *et al.* Controllable production of guaiacols and phenols from lignin depolymerization using Pd/C catalyst cooperated with metal chloride. *Chem. Eng. J.* **338**, 457–464 (2018).
  113. Schutyser, W. *et al.* Regioselective synthesis of renewable bisphenols from 2,3-pentanedione and their application as plasticizers. *Green Chem.* **16**, 1999–2007 (2014).
  114. Salanti, A., Orlandi, M., Tolppa, E. L. & Zoia, L. Oxidation of isoeugenol by salen complexes with bulky substituents. *Int. J. Mol. Sci.* **11**, 912–926 (2010).
  115. Linger, J. G. *et al.* Lignin valorization through integrated biological funneling and chemical catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 12013 LP-12018 (2014).
  116. Cao, Z. *et al.* Catalysis Meets Nonthermal Separation for the Production of (Alkyl)phenols and Hydrocarbons from Pyrolysis Oil. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 2334–2339 (2017).
  117. Liu, Q. *et al.* Production of C5/C6 Sugar Alcohols by Hydrolytic Hydrogenation of Raw Lignocellulosic Biomass over Zr Based Solid Acids Combined with Ru/C. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 5940–5950 (2017).
  118. Ennaert, T., Feys, S., Hendrikx, D., Jacobs, P. A. & Sels, B. F. Reductive splitting of hemicellulose with stable ruthenium-loaded USY zeolites. *Green Chem.* **18**, 5295–5304 (2016).
  119. Liu, S. *et al.* Selective transformation of hemicellulose (xylan) into n-pentane, pentanols or xylitol over a rhenium-modified iridium catalyst combined with acids. *Green Chem.* **18**, 165–175 (2016).
  120. Deng, W., Tan, X., Fang, W., Zhang, Q. & Wang, Y. Conversion of cellulose into sorbitol over carbon nanotube-supported ruthenium catalyst. *Catal. Letters* **133**, 167–174 (2009).
  121. Zhang, X., Fevre, M., Jones, G. O. & Waymouth, R. M. Catalysis as an Enabling Science for Sustainable Polymers. *Chem. Rev.* [acs.chemrev.7b00329](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00329) (2017).
  122. Ooms, R. *et al.* Conversion of sugars to ethylene glycol with nickel tungsten carbide in a fed-batch reactor: high productivity and reaction network elucidation. *Green Chem.* **16**, 695–707 (2014).

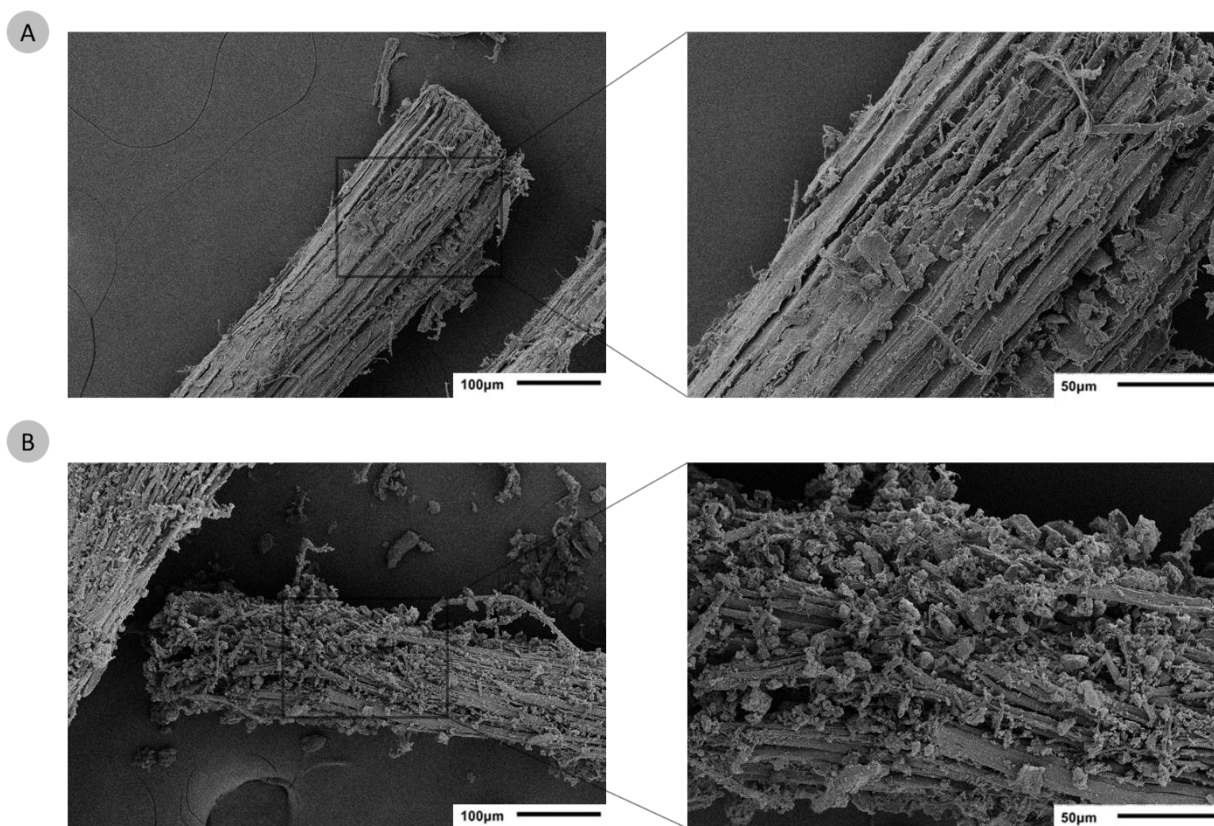
123. Beine, A. K. *et al.* Selective production of glycols from xylitol over Ru on covalent triazine frameworks – suppressing decarbonylation reactions. *Green Chem.* 1316–1322 (2018).
124. Ferrini, P., Rezende, C. A. & Rinaldi, R. Catalytic Upstream Biorefining through Hydrogen Transfer Reactions: Understanding the Process from the Pulp Perspective. *ChemSusChem* **9**, 3171–3180 (2016).
125. Cellulase, O. & Enzyme, B. Accellerase® trio™.
126. Luque de Castro, M. D. & Priego-Capote, F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. *J. Chromatogr. A* **1217**, 2383–2389 (2010).
127. NREL. Biomass Compositional Analysis Laboratory Procedures. (2018). Available at: <https://www.nrel.gov/bioenergy/biomass-compositional-analysis.html>. (Accessed: 5th April 2018)
128. Ewing, M. B. *Solubility data series. The Journal of Chemical Thermodynamics* **12**, (1980).
129. Calvaruso, G. *et al.* On the Reactivity of Dihydro-p-coumaryl Alcohol towards Reductive Processes Catalyzed by Raney Nickel. *ChemCatChem* **9**, 2627–2632 (2017).
130. Nunes, C. A. *et al.* Determination of Eucalyptus spp lignin S/G ratio: A comparison between methods. *Bioresour. Technol.* **101**, 4056–4061 (2010).
131. Rencoret, J. *et al.* Lignin Composition and Structure in Young versus Adult Eucalyptus globulus Plants. *Plant Physiol.* **155**, 667–682 (2011).
132. kumaniaev, I. *et al.* Lignin depolymerization to monophenolic compounds in a flow-through system. *Green Chem.* **19**, 5767–5771 (2017).
133. 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).
134. Dietrich, K., Hernandez-Mejia, C., Verschuren, P., Rothenberg, G. & Shiju, N. R. One-Pot Selective Conversion of Hemicellulose to Xylitol. *Org. Process Res. Dev.* **21**, 165–170 (2017).
135. Pienaar, A. D. & De Klerk, A. Nickel catalyst stability toward carboxylic acids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 4962–4965 (2008).
136. Zhai, Y. *et al.* Depolymerization of lignin via a non-precious Ni–Fe alloy catalyst supported on activated carbon. *Green Chem.* **19**, 1895–1903 (2017).
137. Bernas, H., Plomp, A. J., Bitter, J. H. & Murzin, D. Y. Influence of reaction parameters on the hydrogenolysis of hydroxymatairesinol over carbon nanofibre supported palladium catalysts. *Catal. Letters* **125**, 8–13 (2008).
138. Galkin, M. V. *et al.* Hydrogen-free catalytic fractionation of woody biomass. *ChemSusChem* **9**, 3280–3287 (2016).
139. Yamaguchi, A., Sato, O., Mimura, N. & Shirai, M. Catalytic production of sugar alcohols from lignocellulosic biomass. *Catal. Today* **265**, 199–202 (2016).
140. He, J., Zhao, C. & Lercher, J. A. Impact of solvent for individual steps of phenol hydrodeoxygenation with Pd/C and HZSM-5 as catalysts. *J. Catal.* **309**, 362–375 (2014).
141. Ralph, J. *et al.* Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl- propanoids. *Phytochem. Rev.* **3**, 29–60 (2004).
142. Dooleweerd, K., Fors, B. P. & Buchwald, S. L. Pd-catalyzed cross-coupling reactions of amides and aryl mesylates. *Org. Lett.* **12**, 2350–2353 (2010).
143. Quasdorf, K. W., Riener, M., Petrova, K. V. & Garg, N. K. Suzuki-Miyaura coupling of aryl carbamates, carbonates, and sulfamates. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17748–17749 (2009).

# Bijlage A

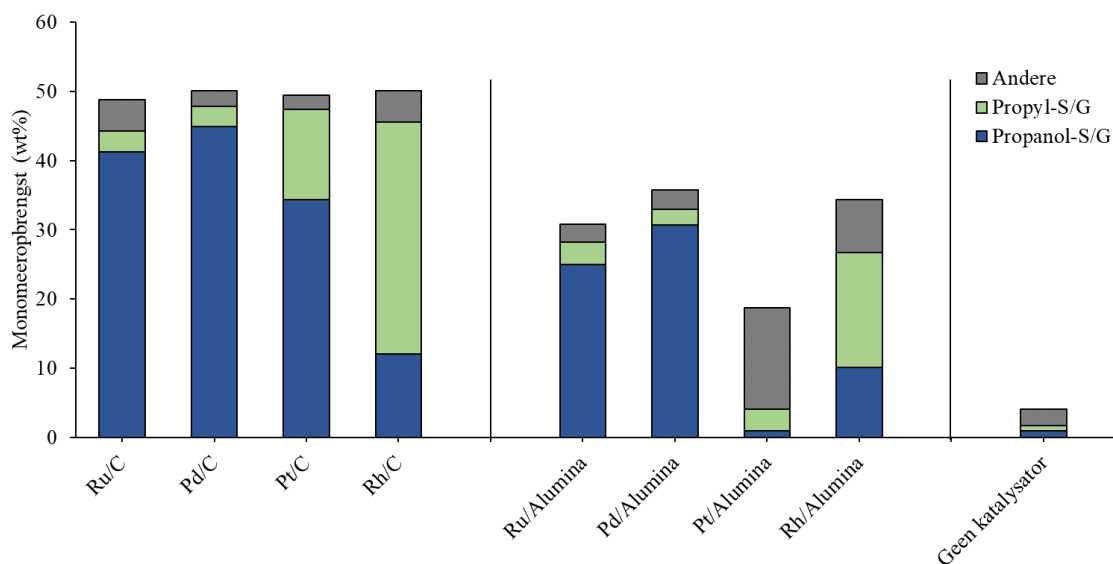
## Figuren



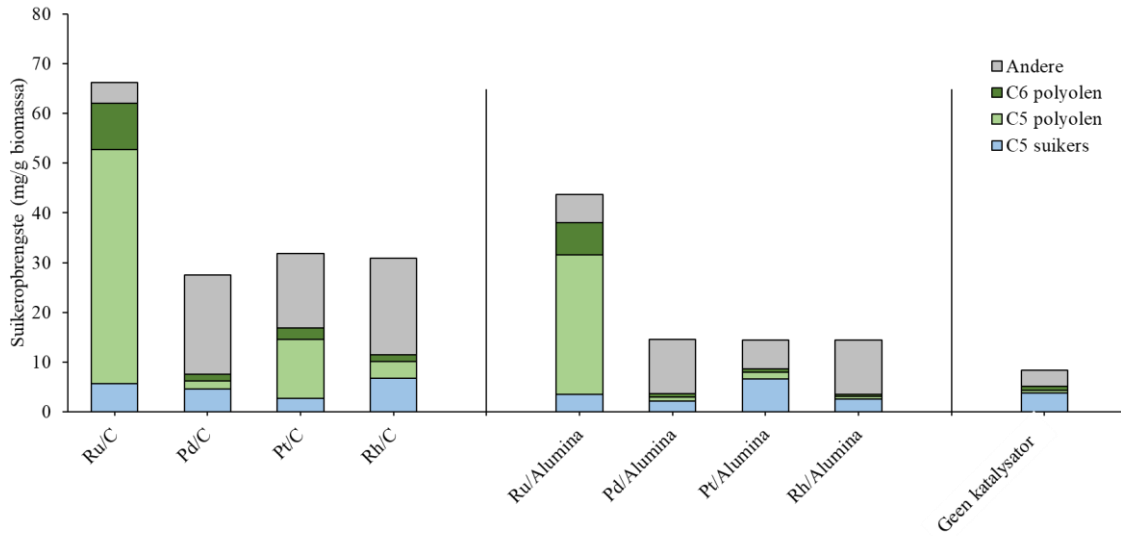
Figuur A 1: HSQC-NMR spectrum van de n-butanolfase na de standaardreactie.



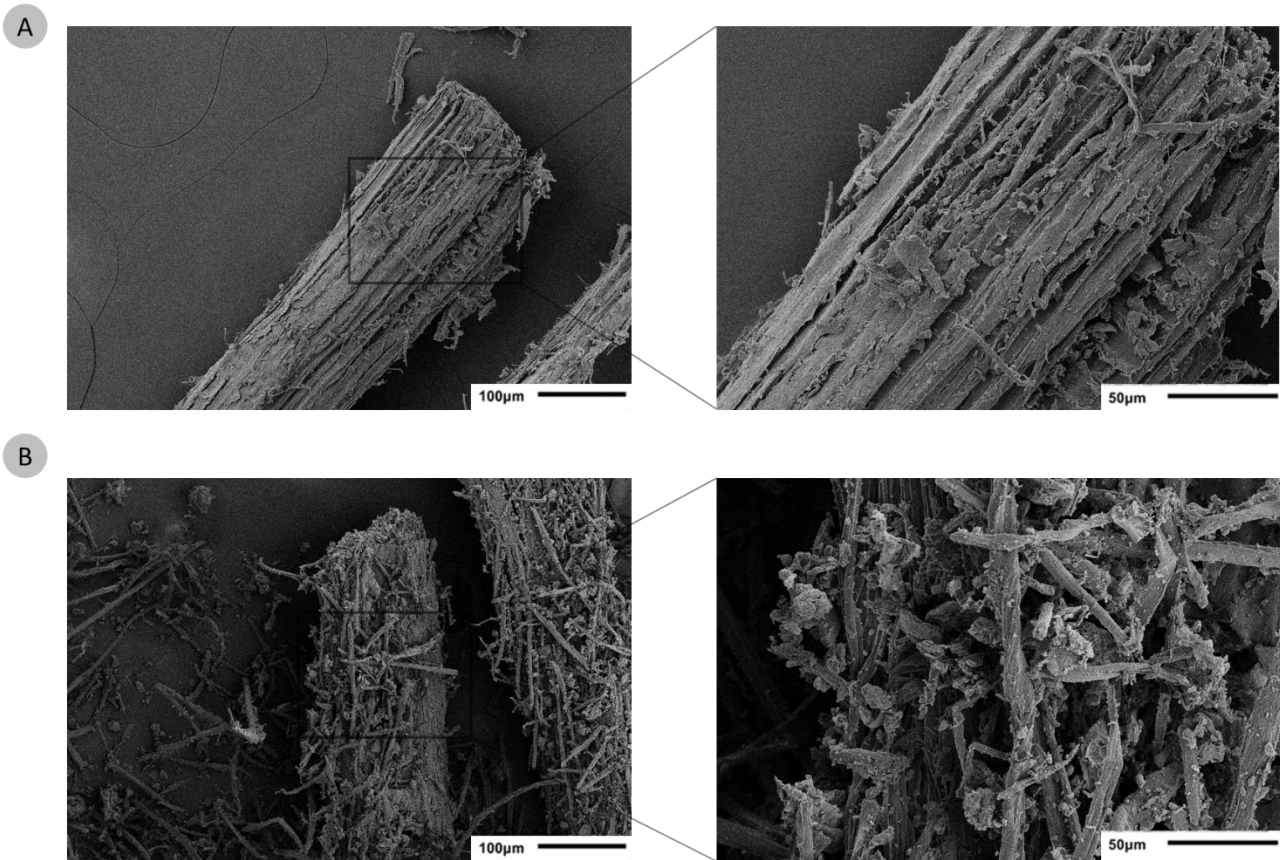
Figuur A 2: SEM-foto van de geëxtraheerd eucalyptus voor de RCF-reactie. B) SEM-foto van de overblijvende pulp na de standaard RCF-reactie.



Figuur A 3: GC-analyse van de n-butanol fase in functie van de gebruikte edelmetaalkatalysatoren (links: koolstofdrager, midden: aluminadrager, rechts: geen katalysator)



Figuur A 4: GC-analyse van de waterfase in functie van de gebruikte edelmetalkatalysatoren (links: koolstofdrager, midden: aluminadrager, rechts: geen katalysator).



Figuur A 5: A) SEM-foto van de geëxtraheerd eucalyptus voor de RCF-reactie. B- SEM-foto van de overblijvende pulp na de zuur gekatalyseerde RCF-reactie.

# Tabellen

Tabel 3: Responsfactoren en retentietijden van de belangrijkste lignine-afgeleide producten.

<i>Component</i>	<i>Retentietijd (min)</i>	<i>Responsfactor</i>
2-isopropylfenol (externe standaard)	9,60	
Guaiacol	8,62	0,66
Ethylguaiacol	10,4	0,91
Syringol	11,0	0,75
Propylguaiacol	11,2	1,0
Isoeugenol	11,6/12,1	1,0
Methylsyringol	12,0	0,82
Ethylsyringol	12,8	0,94
Guiacyl aldehyde	13,2	1,0
Allylsyringol	13,5	1,1
Propylsyringol	13,7	1,0
Propanolguaiacol	14,1	0,96
Iso-allyl	14,2/14,5	1,1
Propanolsyringol	16,4	0,92
Propanolguaiacol- butylether	17,7	1,0

Tabel 4: Responsfactoren en retentietijden van belangrijkste suikerafgeleide producten.

<b>Component</b>	<b>Retentietijd (min)</b>	<b>Responsfactor</b>
myo-inositol (externe standaard)	17,87	
Xylose	15,1	0,94
Arabinose	15,2	0,94
Mannose	17,1	0,93
Galactose	17,2	0,93
Glucose	17,3	0,93
Xylitol	14,7	0,94
Arabitol	14,8	0,94
Mannitol	16,7	0,93
Galactol	16,8	0,93
Sorbitol	16,8	0,93
Erythritol	12,6	0,96
Threitol	12,5	1
Dihydroxyaceton	11,0	1
Glycerol	10,3	1
Propaandiol	8,2	1
Ethyleenglycol	7,3	1

Tabel 5: Samenstelling van het eucalyptus zaagsel alvorens Soxtec extractie.

<b>Component</b>	<b>wt%</b>
Glucan (Cellulose)	44,7
Hemicellulose	18,9
C5 Koolhydraten	16,3
Xyloaan	15,9
Arabinaan	0,39
C6 Koolhydraten	2,56
Mannaan	1,13
Galactaan	1,43
Lignine	22,9
Niet zuur oplosbaar	21,45
Zuur oplosbaar	1,45
Acetaat	3,7
Water	4,12
Totaal	94,3



# Bijlage B

## Lijst met chemicaliën

Tabel 6: Lijst met de gebruikte chemicaliën (met bijhorende zuiverheid en fabrikant).

<i>Component</i>	<i>Zuiverheid</i>	<i>Fabrikant</i>
2-isopropylfenol	> 98%	Sigma Aldrich
4-Ethylguaiacol	98%	Acros organics
4-methylsyringol	> 97%	Sigma Aldrich
4- <i>n</i> -Propanolguaiacol	> 98%	TCl chemicals
4- <i>n</i> -propylguaiacol	> 99%	Sigma Aldrich
Arabinose	> 99%	Fluka AG.
Arabitol		Fluka AG.
Dichloromethaan	> 99%	Fisher Chemical Ltd.
Ethanol	> 99%	Fisher Chemical Ltd.
Galactitol		Fluka AG.
Galactose	> 99%	Fluka AG.
Glucose		Fisher Chemical Ltd.
Guaiacol (2-methoxyfenol)	98%	Sigma Aldrich
HCl (37% oplossing in water)		Fisher Chemical Ltd.
Hydroxylamine Hydrochloride	97%	Acros organics
Mannitol	> 99%	Sigma Aldrich
Mannose	> 99%	Janssen Chimica
Meso-erythritol	> 99%	TCl chemicals
Methanol	> 99%	Fisher Chemical Ltd.
<i>myo</i> -inositol	99%	Sigma Aldrich
<i>n</i> -butanol	> 99%	Acros organics
N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide		Sigma Aldrich
Palladium op actieve kool (5 wt%)		Sigma Aldrich
Palladium op alumina (5 wt%)		Sigma Aldrich
Platina op actieve kool (5 wt%)		Sigma Aldrich
Platina op alumina (5 wt%)		Sigma Aldrich
Pyridine	> 99%	Sigma Aldrich
Rhodium op actieve kool (5 wt%)		Alfa Aeser
Ruthenium op actieve kool (5 wt%)		Sigma Aldrich
Ruthenium op alumina (5 wt%)		Sigma Aldrich
Sorbitol	> 99%	Janssen Chimica
Syringol (2,6-dimethoxyfenol)	99%	Sigma Aldrich
Tetrahydrofuran	> 99%	Sigma Aldrich
Threitol	> 99%	Sigma Aldrich
Xylitol	> 98%	Sigma Aldrich

# Risico-analyse

Hieronder bevindt zich het overzicht van de risico-analyse, opgemaakt volgens het template van de dienst VGM.

## RISICOANALYSE VOOR EXPERIMENT MET CHEMISCHE PRODUCTEN VAN RISICOKLASSE E3 EN E4

---

### 1. Identificatie van de afdeling (gebruikers)

---

Aanvrager/contactpersoon: Elias Cooreman  
E-mail adres: elias.cooreman@student.kuleuven.be  
Afdeling: Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse  
Leidinggevende: prof. Bert Sels

### 2. Identificatie experiment

---

**Titel**(benaming): RCF-reactie op eucalyptus

Startdatum: 01/10/2017

Geplande einddatum: 31/05/2018

- Het betreft een nieuw experiment  
 Doorloopprouwen (**onbewaakt** experiment binnen of buiten de diensturen)

### Beschrijving van al de aangewende chemische producten

Productnaam	Casnummer	Fysische toestand	Aangewende hoeveelheid	Chemische risicoklasse product
Hout snippers		Vast	0.5-5g	
Ethanol	64-17-5	Vloeibaar	10-100 ml	E3
Methanol	67-56-1	Vloeibaar	10-100 ml	E4
Tetrahydrofuran	109-99-9	Vloeibaar	5-50 ml	E3
Pt/C, Ru/C, Pd/C, Rh/C (en aluminavarianten)		Vast	0.1-5g	E3/E4
HCl 37%	7647-01-0	Vloeibaar	1-10 ml	E3
<i>n</i> -butanol	71-36-3	Vloeibaar	140 ml	E2

## Lokaalgegevens

No.	Gebouw	Lokaal	Omschrijving deexperiment
1.	492-31	03-307 (LKR4)	Voorbereiding, Reactie (Parr reactor, U9), Nabehandeling en analyse
2.	492-31	02-176 (SYN14)	Nabehandeling: solvent afdampen
3.	492-31	03-384 (CG5)	GC-analyse
4.	492-31	03-316 (CG4)	GPC-analyse & HPLC-analyse
5.	492-31	01.51	NMR-analyse

## Personen die het experiment zullen uitvoeren of het toezichhoudend personeel

Naam – voornaam	Geboortedatum	Personeelsgroep
Tom Renders	28/10/1991	KULeuven
Elias Cooreman	27/12/1994	Student KULeuven

## 3. Beschrijving experiment en risicoanalyse

### Beschrijving handelingen en aangewende technieken

Nummer	Beschrijving handelingen en technieken	Gebruikte uitrusting
1	Voorbereiding (reactieproducten afwegen en in de reactor brengen, solvent toevoegen)	492-31_03.307#BAL1 en 492-31_03.307#BAL2
2	Experiment (reactie uitvoeren in een Parr reactor op hoge temperatuur en onder hoge waterstofdruk)	492-31_03.307_U9#R1
3	Nabehandeling: druk afdrukken, reactor openen, spoelen & schoonmaken, filteren van reactiemengsel over glasfilter, drogen	Reactor (Oude naam: 331-01_02-104#R9A; Nieuwe naam: 492-31_03-307_U9#R9A-Parr-batch)
4	Nabehandeling: afdampen van solvent met rotavap	Rotavap (331-01_02-92#RH5-ROTAVAP + 331-01_02-92#RH5-ROTAVAP-VP-M1)
5	Staalvoorbereiding GPC analyse: staal oplossen in THF en filteren	Naalden, filters, spuiten
6	GC analyse	GC (331-01_02-106#GC6)
7	GPC en HPLC analyse	331-01_02-106#HPLC1

Frequentie uitvoering experiment:  Dagelijks

Risico	Tetrahydrofuran	HCl 37%	Katalysatoren	Ethanol	Methanol	n-butanol
Zeer licht of licht ontvlambaar (H220, H222,224, H228, H225) / (R11, R12)	X			X	X	
Zeer giftig (H300, H330, H310) / (R26, R27, R28 +zuur (EUH032)/ (R32) Giftig (H311,H331,EUH070)/(R23,R24)+water(EUH029)/(R29) +zuur(EUH031)/ (R31)					X	
Kankerverwekkend of kanker niet uitgesloten (H350, H350i, H351) / (R40, R45, R49)			X			
Brand, ontploffing met scherfwerking (H204, H202, H203), massa-explosie bij brand (H205)						
Teratogeen (H361d, H360D) / ( R61, R63) en schade aan vruchtbaarheid (H361f, H360F) / (R60, R62) , beide (H361fd, H360FD, H360Df, H360Fd)			X			
Mutageen (H341, H340) / (R46)			X			

#### Andere risico's verbonden aan het experiment

- Verbranden, bevriezen ( hoge of lage temperaturen)
- Implosie, explosie ( hoge drukken)

#### Voorzorgsmaatregelen toe te passen

Nummer Deexperiment	1	2	3	4/5	6/7
<b>Collectieve beschermingsmiddelen</b>					
Zuurkast(trekkast)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Plaatselijke afzuiging	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Ruimtelijke afzuiging	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Veiligheidsscherm	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<b>Individuele beschermingsmiddelen</b>					
Laboschort	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Veiligheidsbril		Veiligheidsbril (artnr. 18042)			
Handschoenen:		M-Safe nitrile (art nr. 1.44.530.00)			

#### Specifieke preventiemaatregelen

- controle werking zuurkast
- controle glaswerk op barsten
- overdrukbeveiligingssysteem
- detector met alarm bij werken met giftige of brandbare gassen
- invullen en opsturen formulier doorloopprouven

#### Werkpraktijken

- Toepassen Code Goede Laboratoriumpraktijk
- Interne opleiding en begeleiding
- Selectieve inzameling afval – chemisch afval

## Chemisch afval

Afvalfractie	Afvalcategorie	Reipiënt aanwezig
<i>Indien zuivere stoffen</i>		
<i>n</i> -butanol	3	<input checked="" type="checkbox"/>
tetrahydrofuran (THF)	5	<input checked="" type="checkbox"/>
HCl 37%	1	<input checked="" type="checkbox"/>
<i>Indien mengsels:</i>		
Hoofdcomponent : substraat, katalysator met <i>n</i> -butanol/water	3	<input checked="" type="checkbox"/>