KU LEUVEN

FACULTEIT BIO-INGENIEURSWETENSCHAPPEN

De selectieve synthese van vloeibare alkanen uit hout

The selective synthesis of liquid alkanes from wood

Promotoren:
Prof. Bert Sels
dr.ir. Michiel Dusselier
Departement Microbiële en Moleculaire Systemen
Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse

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

Guillaume Cavents

juni 2016

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

KU LEUVEN

FACULTEIT BIO-INGENIEURSWETENSCHAPPEN

De selectieve synthese van vloeibare alkanen uit hout

The selective synthesis of liquid alkanes from wood

Promotoren:
Prof. Bert Sels
dr.ir. Michiel Dusselier
Departement Microbiële en Moleculaire Systemen
Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse

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

Guillaume Cavents

juni 2016

Woord vooraf

De totstandkoming van een masterproef is een intensief en leerrijk proces dat niet gebeurt zonder het nodige doorzettingsvermogen, maar vooral niet zonder de hulp van anderen wat ik hier nog even wil benadrukken.

Ten eerste gaat mijn dank uit naar professor Bert Sels. Bedankt dat ik een heel jaar deel heb mogen uitmaken van uw onderzoeksgroep en de kans heb gekregen om rond een belangrijk en innoverend *topic* in de katalyse te werken. Deze masterproef heeft mijn verwachtingen volledig ingevuld.

In de tweede plaats wil ik mijn begeleider ir. Aron Deneyer bedanken. Op elk moment kon ik via mail, sms of rechtstreeks bij jou terecht voor vragen of hulp. Bedankt voor de aangename samenwerking, je hebt me een hoop kennis en inzicht verschaft.

Verder wil ik iedereen van het COK bedanken die me doorheen het jaar te hulp is geschoten. Bedankt Stef voor je snelle service bij technische problemen met de reactor. Bedankt Bert voor de 'toffe babbels' in het labo. Bedankt aan alle thesisstudenten voor de aangename tijd aan 'onze' tafel, tijdens de middagen en in het labo zelf.

Tot slot wil ik mij nog richten tot mijn vriendin Laura, mijn ouders en mijn vrienden. Zonder hun onvoorwaardelijke steun zou niets van dit alles mogelijk zijn geweest.

Guillaume Cavents

Leuven, mei 2016

Samenvatting

Als enige duurzame bron van organische koolstof speelt biomassa een steeds belangrijker wordende rol in het huidige chemielandschap. De conversie van lignocellulose in vloeibare alkanen, meer specifiek lichte nafta, is een veelbelovende technologie binnen de context van een duurzame biogebaseerde samenleving. De toepassingen van lichte nafta zijn namelijk wijdverspreid en onmisbaar geworden voor de hedendaagse (petro)chemische industrie. Deze masterproef focust zich op de selectieve synthese van deze lichte nafta fractie uit hout.

In de eerste plaats wordt de één-pot hydrodeoxygenatie van cellulose in lichte nafta, via een aan het COK ontwikkeld proces, geëvalueerd op basis van drie verschillende fysische eigenschappen: kristalliniteit, partikelgrootte en polymerisatiegraad. Hieruit blijkt dat grotere partikels en lange vezelachtige structuren tot hogere alkaanopbrengsten leiden en dat dit te verklaren is op basis van de geleidelijke vrijgave van de glucose monomeren. Zo resulteert de conversie van Whatman filters in hoge lichte nafta opbrengsten (69%) als gevolg van hun dense vezelachtige structuur. Daarnaast wordt ook de duurzaamheid van het katalytisch proces onder de loep genomen. Chemische en thermodynamische berekeningen tonen aan dat de combinatie van *steam reforming* en dehydrocyclisatie voldoende H_2 recupereert (> 99%) om een totaal koolstof- en waterstofneutraal proces te verwezenlijken op een energie-efficiënte manier. Indien cellulose substraten met een kleine hoeveelheid onzuiverheden (hemicellulose en lignine) worden getest, dan blijkt dat de opbrengst aan lichte nafta afneemt met toenemende hoeveelheid onzuiverheden, terwijl cellulose even efficiënt wordt omgezet. Het gehanteerde katalytisch systeem is namelijk niet in staat om hemicellulose en lignine, al dan niet samen met cellulose, efficiënt te valoriseren.

Voor de één-pot conversie van hout worden de cellulose reacties, vermoedelijk door het aanwezige recalcitrante lignocellulose netwerk, wel beïnvloed. Hieruit wordt geopteerd om hout eerst via een *lignin-first* benadering te fractioneren in een afzonderlijke suikerpulp en lignine-olie, daar de efficiënte katalytische conversie van de verschillende componenten uit lignocellulose te verschillende condities vereist. Met betrekking tot deze *lignin-first* benadering werd aan de hand van modelcomponenten en enkele effectieve stromen het potentieel voor een efficiënte deoxygenatie, na reductieve fractionatie van lignocellulose, aangetoond.

Abstract

Being the only sustainable source of organic carbon, biomass is playing an increasingly important role in our chemistry landscape. The conversion of lignocellulosic biomass into liquid alkanes, more precisely light naphtha, is therefore a promising technology towards a sustainable bio-based society. Light naphtha has a wide range of applications which have become indispensable for today's (petro)chemical industry. This master thesis describes the selective synthesis of light naphtha from woody biomass.

In a first stage of the research, the influence of physical cellulose properties (crystallinity, particle size and degree of polymerization) on the efficiency of an at the COK developed catalytic system, is investigated. These results show that large particle sizes and highly dense fibrous structures lead to higher light naphtha yields because of the gradual sugar release in the reactor. Furthermore, the overall sustainability of these processes is studied by presenting two theoretical models for H_2 production and a biorefinery concept based on the best HDO reaction. Chemical and thermodynamic calculations indicates that the combined action of steam reforming and dehydrocyclisation produces sufficient H_2 to achieve a 100% renewable and energy efficient biorefinery.

In a second phase, the influence of impurities (hemicellulose and lignin) is investigated. These experiments reveal that, when testing cellulose pulps with a small amount of impurities, the efficiency of the cellulose reaction (in terms of C_6 alkane yields) is almost constant while the total yield of light naphtha alkanes is lower compared to pure cellulose substrates. The conditions of the catalytic system are too severe to allow the efficient conversion of hemicellulose and lignin. When different lignocellulosic feedstocks are tested in one-pot experiments, the yields of C_6 alkanes are much lower due to the complexity of the lignocellulose framework. Regarding these insights, the most promising technology for efficient wood conversion is the process of reductive fractionation in which lignin is extracted (by a solvent) from the matrix and instantly depolymerized with a redox catalyst. This results in the formation of a (hemi)cellulose-enriched pulp and a lignin product oil. To allow the efficient conversion of these streams into a myriad of products, different model components are tested. These catalytic experiments show how these processes can be further improved and reveal the main challenges for further research.

Lijst met gebruikte afkortingen

AFEX	*Ammonia fiber/freeze explosion*
AFS	Anderson-Schulz-Flory
APR	*Aqueous-phase reforming*
BDP	Bovenste dode punt
DC	Decarbonylatie
DH	Dehydratie
2,5-DHMF	2,5-Dihydroxymethylfuraan
DP	*Degree of polymerization*
FT-IR	Fourier-Transform-Infraroodspectroscopie
FTS	Fischer-Tropsch synthese
GC	Gaschromatografie
GVL	γ-Valerolacton
HDO	Hydrodeoxygenatie
HG	Hydrogenatie
HMF	5-hydroxymethylfurfural
HPLC	*High-performance liquid chromatography*
LCA	*Life-cycle assessment*
LDH	*Layered double hydroxides*
LDS	*Laser diffraction spectroscopy*
2-MF	2-Methylfuraan
MON	*Motor octane number*
MTBE	Methyl *tert*-butyl ether
MTG	*Methanol-to-gasoline*
MTHF	Methyltetrahydrofuraan
ODP	Onderste dode punt
ON	*Octane number*
PTSA	p-Tolueensulfonzuur
RON	*Research octane number*
SEM	*Scanning electron microscopy*

SF	Sensitiviteitsfactor
TGA	Thermogravimetrische analyse
TSA	*Tungstosilicic acid*
WGSR	Water-gas-shift-reactie
XRD	X-stralen diffractie

Inhoudstafel

Woord vooraf…… **i**

Samenvatting …… **ii**

Abstract…… **iii**

Lijst met gebruikte afkortingen…… **iv**

Deel 1: Literatuurstudie…… **1**

1 Biomassa: een overzicht…… 2

1.1 Van fossiele grondstoffen naar biomassa…… 2

1.2 Biomassa en de bioraffinaderij…… 2

1.2.1 Lignocellulose biomassa …… *3*

1.2.2 Het bioraffinaderij-concept…… *5*

2 Alkanen: een overzicht…… 7

2.1 Lichte nafta…… 7

2.1.1 Toepassingen in de huidige (petro)chemische industrie…… *7*

2.1.2 De benzinemotor en het octaangetal…… *8*

2.2 Perspectieven voor biogebaseerde alkanen…… 10

3 De selectieve synthese van alkanen uit hout…… 12

3.1 Thermische processen…… 12

3.1.1 Gasificatie…… *12*

3.1.2 Pyrolyse…… *14*

3.1.3 Liqueficatie…… *15*

3.2 Voorbehandelingsmethoden voor lignocellulose…… 15

3.2.1 Organosolv voorbehandeling…… *16*

3.2.2 Reductieve fractionatie…… *16*

3.2.3 Zure voorbehandeling…… *17*

3.2.4 Basische voorbehandeling…… *17*

3.2.5 Specifieke methoden voor lignine isolatie…… *17*

3.2.6 Andere voorbehandelingsmethoden…… *18*

3.3 Milde katalytische processen voor (hemi)cellulose conversie…… 18

3.3.1 Gekatalyseerde depolymerisatie van cellulose tot suikermonomeren…… *19*

3.3.2 Furaanafgeleiden als platformmoleculen voor alkaanproductie..... 19
3.3.3 Levulinezuur als platformmolecule voor alkaanproductie..... 21
3.3.4 Sorbitol als platformmolecule voor alkaanproductie..... 24
3.3.5 One-pot processen voor alkaanproductie..... 25
3.3.6 Hemicellulose als vertrekpunt voor alkaanproductie..... 27
3.4 Milde katalytische processen voor lignine conversie..... 28
3.4.1 Valorisatietechnieken voor geïsoleerd lignine..... 28
Context en doelstellingen..... 30
Deel 2: Materiaal en methoden..... 32
4 Katalytische hydrodeoxygenatie reacties..... 33
4.1 Batch reactor..... 33
4.2 Modificatie van de katalysator..... 34
4.3 Voorbehandelingen cellulose..... 34
4.3.1 Mechanische ball-milling..... 34
4.3.2 Zeven..... 34
4.4 Standaard reactieprocedure..... 34
4.4.1 Hemicellulose substraten..... 35
4.4.2 Houtsoorten..... 35
4.4.3 Suikers en suiker-gerelateerde componenten..... 36
4.4.4 Modelcomponenten en effectieve stromen..... 36
5 Karakterisatie van (ligno)cellulose..... 38
5.1 Thermogravimetrische analyse..... 38
5.2 X-stralen diffractie..... 38
5.3 Rasterelektronenmicroscopie..... 38
5.4 Laser diffractie spectroscopie..... 39
5.5 Fourier-Transform-Infraroodspectroscopie..... 39
5.6 Viscositeitsmeting..... 39
6 Analyse van het reactieproduct..... 40
6.1 Chromatografische scheiding via gaschromatografie..... 40
6.2 Kwantitatieve bepaling van de componenten in de apolaire fase..... 40
6.3 Chromatografische scheiding via vloeistofchromatografie..... 41

Deel 3: Resultaten en discussie…… 42
7 Inleiding…… 43
8 Cellulose-variatie…… 44
8.1 Kristalliniteit…… 44
8.2 Partikelgrootte…… 46
8.3 Polymerisatiegraad…… 49
8.4 Vergelijkende analyse en besluit…… 50
9 Duurzaamheid van het katalytisch proces…… 53
9.1 Model 1: van glucose tot *n*-hexaan…… 53
9.2 Model 2: van glucose tot benzeen…… 55
9.3 Bioraffinaderij-concept…… 57
9.4 Besluit…… 60
10 Van cellulose tot hout: invloed van onzuiverheden en nevenstromen…… 62
10.1 Invloed van onzuiverheden…… 62
10.2 Hydrodeoxygenatie van hemicellulose en lignine…… 64
10.3 Simulatie-experimenten voor hydrodeoxygenatie van hout…… 65
10.4 Hydrodeoxygenatie van hout…… 67
10.5 Besluit…… 68
11 *Proof-of-concept* voor hydrodeoxygenatie van hout tot lichte nafta via reductieve katalytische fractionatie…… 69
11.1 Studie van de modelcomponenten…… 71
11.2 Studie van de effectieve stromen…… 73
11.3 Uitdagingen voor verder onderzoek…… 74
11.4 Besluit…… 75
12 Industriële relevantie van het onderzoek…… 76
Algemene bespreking en besluit…… 77
Referentielijst…… 80
Bijlage A: Batch Parr-reactor (volledig)…… 90
Bijlage B: Partikelgrootte verdelingen…… 91
Bijlage C: SEM-afbeeldingen…… 92
Bijlage D: IR-spectra…… 93

Bijlage E: Prijzen edelmetalen…… 94

Bijlage F: Standaard vormingsenthalpieën…… 95

Bijlage G: Risicoformulier - Biomassa experimenten…… 96

Bijlage H: Risicoformulier - MAP…… 101

Vulgariserende samenvatting…… 107

Deel 1: Literatuurstudie

1 Biomassa: een overzicht

1.1 Van fossiele grondstoffen naar biomassa

Sinds het begin van de industriële revolutie (1760) vormen fossiele grondstoffen de drijvende kracht achter de geïndustrialiseerde samenleving en zijn economische groei. Door deze revolutie ontstonden mogelijkheden die veel verder gingen dan het menselijk en dierlijk vermogen (Chu & Majumdar, 2012). Het vermogen van alle huidige transportsystemen, beschikbare machinerie en tal van producten is dan ook grotendeels afgeleid van de mogelijkheid om aardolie te exploiteren. Deze voortdurende exploitatie heeft in de loop der tijd ertoe geleid dat oliebronnen stilaan uitgeput geraken en dat de uitstoot van broeikasgassen, in het bijzonder CO_2, steeds meer problematisch wordt voor het klimaat op aarde (Höök & Tang, 2013; Faba *et al.*, 2015; Finley, 2012). Uit het vierde rapport van het *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) blijkt dat de wereldwijde bevolkingsgroei en het daarmee toenemende energieverbruik zullen leiden tot een snelle toename in de uitstoot van broeikasgassen. In het bijzonder vertoont de transportsector, met aardolie als belangrijkste energiebron, de afgelopen tien jaar de hoogste uitstoot van broeikasgassen (IPCC, 2007). Ook geopolitieke kwesties spelen een steeds groter wordende rol in de prijs en beschikbaarheid van fossiele bronnen. De wereldwijde vraag naar ruwe olie, verkregen na boringen in oliereservoirs, bedraagt zo'n 95 miljoen vaten per dag (2015) en volgens het *International Energy Agency* (IEA) zal dit aantal oplopen tot 116 miljoen vaten in 2030 (IEA, 2015). De toenemende afhankelijkheid van aardolie heeft de zoektocht naar meer duurzame oplossingen, die berusten op het gebruik van hernieuwbare alternatieven, ingeleid. Biomassa is zo'n hernieuwbaar alternatief en kan opportuniteiten bieden in de synthese van chemicaliën, materialen en (additieven voor) brandstoffen.

1.2 Biomassa en de bioraffinaderij

De *Renewable Energy Directive* (2009), een Europese richtlijn inzake hernieuwbare energie, definieert biomassa als '*the biodegradable fraction of products, waste and residues from biological origin from agriculture (including vegetal and animal substances), forestry and related industries including fisheries and aquaculture, as well as the biodegradable fraction of industrial and municipal waste*' (European Commission, 2015). Biomassa is dus geen eenduidig begrip maar een geheel van afgeleide producten die voor allerlei toepassingen

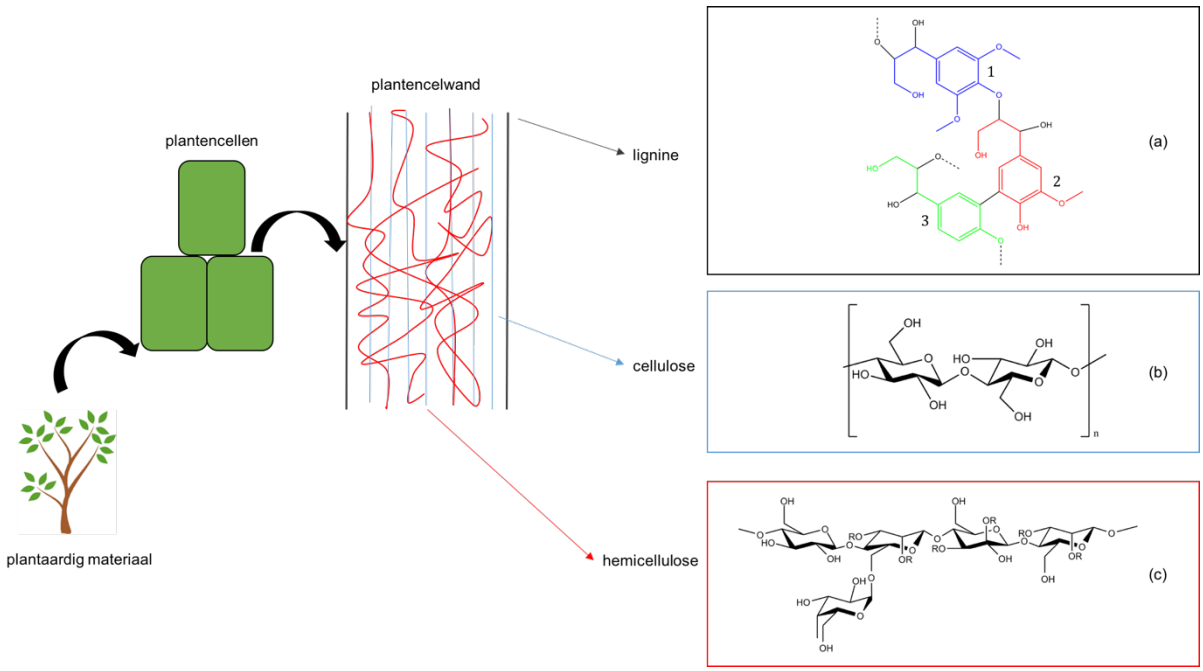
kunnen gebruikt worden. De drie belangrijkste toepassingen van het gebruik van biomassa zijn de productie van warmte, het genereren van elektriciteit en de productie van brandstoffen (Alonso *et al.*, 2010). Het gebruik van biomassa voor al deze toepassingen brengt echter een aantal logistieke problemen met zich mee. Gezien de grote productievolumes van de huidige chemische industrie, voornamelijk dan de enorme brandstofmarkt, lijkt het logistiek en economisch onhaalbaar om deze volledig te voorzien met behulp van bioraffinaderijen. Op korte termijn zullen biomassa-afgeleide producten voornamelijk dienst doen als additieven in brandstoffen (*drop-ins*), maar ook in de productie van chemicaliën zal biomassa een prominente rol spelen. Op lange termijn zal groene koolstof een oplossing moeten bieden daar waar andere alternatieven, bijvoorbeeld elektrificatie als energiedrager bij onder andere passagierwagens, niet inzetbaar zijn (Deneyer *et al.*, 2015). Naast het logistieke speelt eveneens een ethisch aspect als het aankomt op de omzetting van landbouwgewassen in niet-voedingsproducten. Specifiek treedt directe competitie op tussen de voedingsindustrie en industriële toepassingen (Gallezot, 2008). In het specifieke geval van brandstoffen zijn deze die geproduceerd worden uit conventionele agrarische hulpbronnen, biobrandstoffen van de eerste generatie. Om te voorkomen dat het gebruik van deze hulpbronnen door de chemische industrie op termijn zou leiden tot voedselschaarste, wordt de ontwikkeling van biobrandstoffen van de tweede generatie steeds belangrijker. Deze brandstoffen worden geproduceerd uit *feedstocks* die niet gebruikt worden door de voedingsindustrie (Cherubini, 2010; Gallezot, 2008). Deze *feedstocks*, afkomstig van organisch afval en lignocellulose biomassa, vallen uiteen in drie grote klassen: zetmeel, triglyceriden en lignocellulose. Zetmeel *feedstocks* zijn opgebouwd uit glucose polysachariden die met elkaar verbonden zijn via α-glycosidische bindingen zoals amylose en amylopectine. Triglyceride *feedstocks* bestaan uit vetzuren en glycerol, afgeleid van zowel plantaardige als dierlijke bronnen. Lignocellulose draagt bij aan de structurele rigiditeit van plantensystemen en is de meest abundante bron van biomassa (Alonso *et al.*, 2010). De verwerking van deze *feedstocks* tot koolwaterstoffen gebeurt door een combinatie van allerhande chemische omzettingen (zie hoofdstuk 3).

1.2.1 Lignocellulose biomassa

Lignocellulose, zoals weergegeven in Figuur 1, is een aantrekkelijke bron van biomassa omdat het goedkoop en veelvuldig voor handen is (Anwar *et al.*, 2014). Het bestaat in het

algemeen uit 40-50% cellulose, 20-35% hemicellulose en 15-20% lignine (Deneyer *et al.*, 2015; Menon & Rao, 2012). In de natuur komt lignocellulose voor als cellulosevezels ingebed in een matrix van andere structurele polymeren, hoofzakelijk hemicellulose en lignine, in de plantencelwand. Cellulose is een lineair syndiotactisch polymeer van glucose monomeren die via β-(1-4) glycosidische bindingen aan elkaar gekoppeld zijn. Hemicellulose is een vertakt heteropolymeer van typisch vijf suikermonomeren: D-xylose, L-arabinose, D-glucose, D-mannose en D-galactose. In de meeste grassen en harde houtstoorten komt hemicellulose voornamelijk voor als het xylose polymeer, xylaan. Andere belangrijke hemicelluloses zijn arabinanen, mananen en galactanen (Dutta *et al.*, 2012). Lignine is een complexe structuur opgebouwd uit drie fenolische componenten, namelijk p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol en sinapyl alcohol die in verschillende verhoudingen voorkomen naargelang het plantenmateriaal (Jiang *et al.*, 2010).

De celluloseketens zijn gepakt in microfibrillen die gestabiliseerd worden door waterstofbruggen. Deze microfibrillen zijn aan elkaar gekoppeld door hemicellulose, amorfe polymeren van verschillende suikers en polymeren zoals pectine. Het geheel wordt bedekt door lignine waardoor een *framework* van lignocellulose ontstaat. De cellulose microfibrillen zijn vaak geassocieerd in de vorm van bundels of macrofibrillen. De moleculen van individuele microfibrillen in kristallijn cellulose zijn zo dicht op elkaar gepakt dat niet alleen enzymen, maar ook water het complexe netwerk niet kunnen doordringen. Andere delen van deze microfibril-structuur hebben een minder geordende structuur en vormen op die manier een meer amorfe zone. Het hoge moleculair gewicht van cellulose samen met de geordende tertiaire structuur maken deze component onoplosbaar in water en moeilijk afbreekbaar (Menon & Rao, 2012). Het fractioneren van deze lignocellulose *feedstocks* is een moeilijk en intensief proces met als gevolg een hoge kost voor de verwerking ervan. De verwerking van biomassa gebeurt in bioraffinaderijen analoog aan olieraffinaderijen, die instaan voor de verwerking van aardolie.



Figuur 1: Overzicht van de lignocellulose structuur met (a) lignine, (b) cellulose en (c) hemicellulose. In (a) worden de drie fenolische bouwstenen van lignine weergegeven, namelijk (1) sinapyl alchohol, (2) coniferyl alcohol en (3) coumaryl alcohol. De structuur van (c) hemicellulose wordt weergegeven als glucomannan, één van de belangrijkste hemicelluloses in coniferen (Dutta *et al.*, 2012).

1.2.2 Het bioraffinaderij-concept

Diverse richtlijnen worden door overheidsinstellingen opgelegd om de transitie naar meer duurzaamheid te realiseren. Zo wil de Europe Unie (EU) tegen 2020 dat 10% van de transportbrandstoffen van alle EU-landen afkomstig zijn van duurzame bronnen zoals tweede generatie biobrandstoffen, zonder dat de brandstofkwaliteit hieronder lijdt (Lonza *et al.*, 2011). Het is in deze context dat het bioraffinaderij-concept steeds belangrijker wordt om aan deze vereisten te voldoen. Een bioraffinaderij heeft als doel om door middel van een groot bereik aan technologieën, biomassa om te zetten in hun respectievelijke bouwstenen (koolhydraten, triacylglycerolen, proteïnen, …) welke verder kunnen omgezet worden in waardevolle producten, brandstoffen en chemicaliën. Welke producten geproduceerd worden, is afhankelijk van de soort biomassa en technologie die gebruikt wordt. Hierdoor kan een zeer groot gamma aan verschillende producten op de markt gebracht worden. Het doel van dit concept naar de toekomst toe is de stapsgewijze transitie naar meer duurzaamheid in de globale industrie en economie (Cherubini, 2010; Löffler *et al.*, 2010).

De principes van de groene chemie staan centraal in de uitwerking van de bioraffinaderij met minimalisatie van afvalproductie en energieconsumptie (Anastas &

Warner, 1998). Daarnaast moet getracht worden om de gewenste producten met een zo hoog mogelijke opbrengst en atoomefficiëntie te synthetiseren. Om de uitstoot van CO_2 zoveel mogelijk te reduceren, zijn niet alleen de gebruikte grondstoffen belangrijk maar ook het verwerkingsproces en de gevormde bijproducten. Het is daarom aangewezen dat de bioraffinaderij onderworpen wordt aan een *life-cycle assessment* (LCA). Een dergelijk assessment bestaat enerzijds uit het samenstellen van een inventaris van *inputs* en *outputs* van een productiesysteem, anderzijds moet de impact op het milieu van de hele productiecyclus hierin geëvalueerd worden (Ekman & Börjesson, 2011; Gallezot, 2008).

2 Alkanen: een overzicht

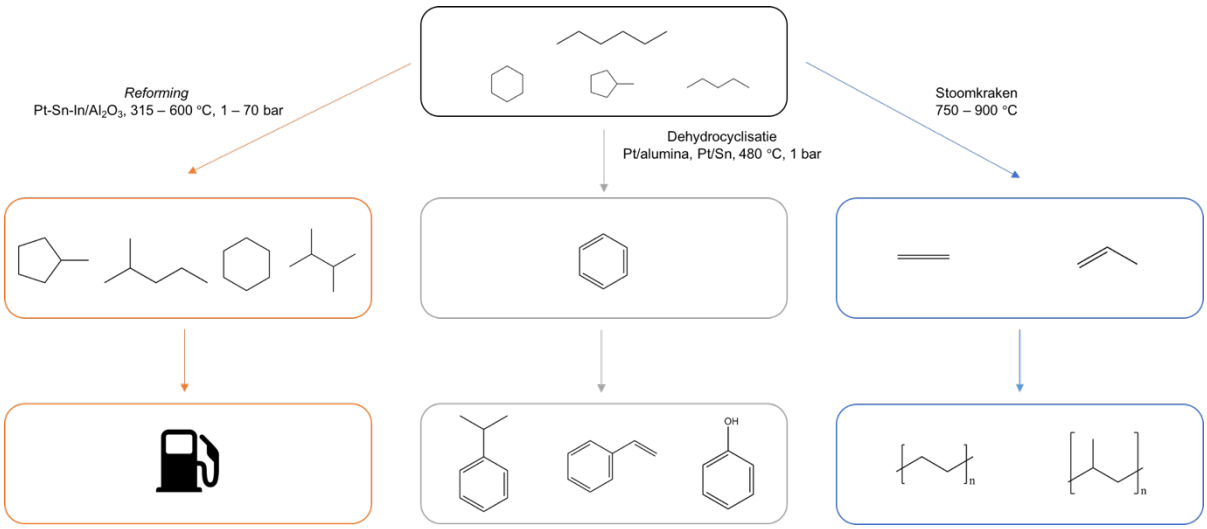
Alkanen zijn een belangrijke klasse van verzadigde moleculen met een grote variëteit aan chemische structuren en toepassingen. Ze worden gebruikt als (additieven voor) brandstoffen, smeermiddelen alsook voor de productie van polymeren en verscheidene bulkchemicaliën. De productie van deze koolwaterstoffen gebeurt de dag van vandaag typisch door raffinage van aardolie in industriële olieraffinaderijen (Ocic, 2005). De problematiek omtrent het gebruik van fossiele grondstoffen (zie hoofdstuk 1, sectie 1.1) heeft de zoektocht naar duurzame alternatieven ingeleid, zoals het gebruik van biomassa. Via efficiënte katalytische systemen en/of thermische processen kunnen lignocellulose *feedstocks* omgezet worden in alkanen (FitzPatrick *et al.*, 2010).

Een belangrijke klasse van alkanen voor de chemische industrie is de aardoliefractie met een kookpunt tussen 30 °C en 200 °C, de zogenaamde nafta fractie. Het gaat hier om alkanen in het bereik C_5-C_{12}. De focus van deze masterproef ligt op de productie van lichte nafta (C_5-C_9) met een kookpunt tussen 30 °C en 150 °C, een overzicht van de belangrijkste toepassingen wordt hieronder weergegeven (Aitani & Antos, 2004).

2.1 Lichte nafta

2.1.1 Toepassingen in de huidige (petro)chemische industrie

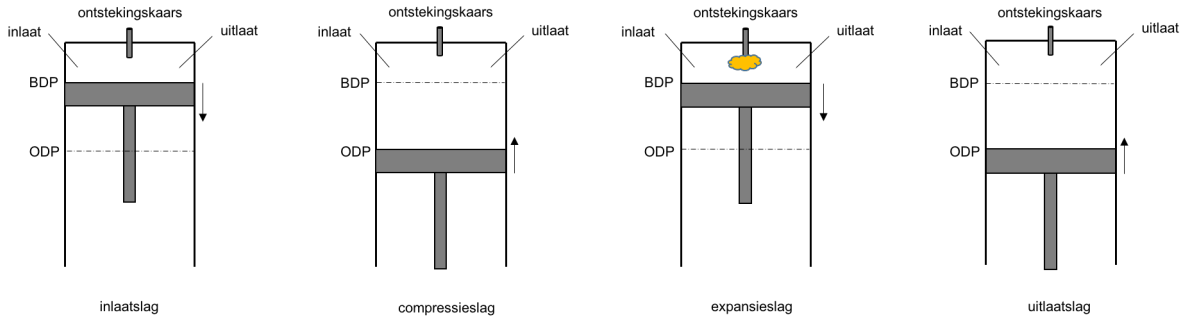
De industriële valorisatie van lichte nafta leidt tot verschillende producten met toegevoegde waarde zoals weergegeven in Figuur 2. Zo leidt *reforming* van lichte nafta tot belangrijke benzinecomponenten en additieven. *n*-Hexaan kan via dehydrocyclisatie op een bifunctionele katalysator omgezet worden tot aromaten zoals benzeen, een belangrijke bouwsteen voor de aromaatchemie (Burch & Garla, 1981). Zo kan benzeen ondermeer verder omgezet worden tot styreen (rubberproducten en kunststoffen), fenol (kunststoffen), cumeen (polycarbonaten), cyclohexaan (nylon) en alkylbenzeen (detergenten). Stoomkraken van *n*-hexaan leidt tot vorming van etheen en propeen die belangrijke polymeerprecursoren zijn voor de synthese van verschillende plastics (Rahimi & Karimzadeh, 2011; Achilias *et al.*, 2007; Van Puyvelde, 2016).



Figuur 2: Overzicht van de belangrijkste toepassingen van lichte nafta in de (petro)chemische industrie. Voor elk van de mogelijke routes worden de belangrijkste reactiecondities en katalysator(en) weergegeven (Bogdan, 2000; Van Puyvelde, 2016).

2.1.2 De benzinemotor en het octaangetal

De eerste succesvolle benzinemotor, ook gekend als de Ottomotor, werd in 1876 in Duitsland ontwikkeld door Nikolaus August Otto. Het werkingsprincipe van deze benzinemotor is de laatste 140 jaar nauwelijks verandert en steunt nog steeds op het zogenaamde viertakt-principe. Het viertakt-principe omvat vier complete slagen: inlaatslag, compressieslag, expansieslag en uitlaatslag; die uitgevoerd worden door een zuiger in een motorcilinder. Deze cyclus van vier complete slagen is gekend als de Otto-cyclus en wordt weergegeven in Figuur 3.



Figuur 3: Vereenvoudigde weergave van de Otto-cyclus. Afkortingen: BDP, bovenste dode punt. ODP, onderste dode punt.

Tijdens de inlaatslag wordt een lucht-brandstofmengsel de motor ingezogen door een neerwaartse beweging van de zuiger van het bovenste dode punt (BDP) naar het onderste dode punt (ODP). Vervolgens vindt een compressie van het gasmengsel plaats als gevolg van

een opwaartse beweging van de zuiger van het ODP naar het BDP. In de daaropvolgende expansieslag zorgt een vonk van een ontstekingskaars voor de ontbranding van het gasmengsel (vonkontsteking). De zuiger wordt nu terug naar het ODP geduwd door de hoge temperatuur en hoge druk die zich in de cilinder hebben opgebouwd. Tijdens de uitlaatslag wordt de zuiger, door het openen van de uitlaat, opnieuw naar het BDP geduwd waardoor de gevormde verbrandingsgassen naar buiten ontsnappen. Het is tijdens de expansieslag dat de nodige arbeid wordt geleverd voor het aandrijven van de motor. Opdat het brandstofmengsel tijdens deze slag gecontroleerd kan ontbrand worden (en dus niet spontaan tot zelfontbranding komt), dient het een bepaalde samenstelling te hebben die kan samengevat worden in één enkele parameter, het octaangetal (Balich & Aschenbach, 2004).

Het octaangetal (engels: *octane number*, ON) is een karakteristieke parameter voor benzine die een maat is voor de kwaliteit ervan. Met betrekking tot het octaangetal kan er een onderscheid gemaakt worden tussen het *Research Octane Number* (RON) en het *Motor Octane Number* (MON) afhankelijk van de condities waarin de benzine getest wordt. Het RON wordt bepaald door de benzine te gebruiken in een testmotor bij milde en gecontroleerde condities (inlaattemperatuur: 65,6 °C; 600 rpm), het is deze maat die het meest in de literatuur gebruikt wordt. Het MON wordt bepaald bij strengere condities (inlaattemperatuur: 148,9 °C; 900 rpm) en is dus steeds kleiner dan het RON. Het RON is gebaseerd op een schaal waarbij 2,2,4-trimethylpentaan (iso-octaan) 100 is en *n*-heptaan 0 is. De bepaling gebeurt dus relatief t.o.v een mengsel van iso-octaan en *n*-heptaan (Demirbas *et al.*, 2015).

Benzine is een complex koolwaterstofmengsel van alkanen, alkenen, naftenen en aromaten waarvan de samenstelling sterk varieert. De aanwezige alkanen in benzine zijn typisch lichte alkanen (C_5-C_{12}) die cyclisch of vertakt zijn, daar deze het hoogste octaangetal hebben (Chevron Company, 1996). Alkanen afkomstig van lignocellulose zijn meestal lineair en hebben een te laag octaangetal met als gevolg dat een verdere verwerking noodzakelijk is. Zo kan bijvoorbeeld *n*-pentaan, dat een RON van 61,8 heeft, door cyclisatie omgezet worden in cyclopentaan dat een RON van 101,6 heeft (Demirbas *et al.*, 2015).

In tegenstelling tot benzinebrandstoffen dienen dieselbrandstoffen wel spontaan tot ontbranding te komen tijdens de expansieslag (compressieontsteking). In dieselbrandstoffen komen daarom typisch zwaardere alkaanfracties voor (C_{10}-C_{22}) zodat het brandstofmengsel op de juiste moment spontaan kan ontbranden. Dieselbrandstoffen worden gekarakteriseerd

door een andere parameter, het cetaangetal, dat net zoals het octaangetal een maat is voor de zelfontbranding en bijgevolg kwaliteit van de diesel (Petrus & Noordermeer, 2006).

2.2 Perspectieven voor biogebaseerde alkanen

Het gebruik van biogebaseerde alkanen voor de productie van brandstoffen, chemicaliën en andere producten met toegevoegde waarde wordt vanuit diverse standpunten de dag van vandaag steeds belangrijker. De vraag is nu echter in hoeverre deze biogebaseerde alkanen in staat zijn om conventionele brandstoffen en andere takken van de chemische industrie te vervangen.

Biogebaseerde alkanen zullen tegen 2030, aangaande de visie van de Europese unie in *European Biorefinery Vision 2030*, bijgevolg een belangrijk deel uitmaken van de chemische industrie (Luguel, 2011). Zoals eerder aangegeven is een volledige vervanging vanuit logistiek en economisch standpunt echter onhaalbaar. Op lange termijn zal voor de transportsector voornamelijk elektrificatie de bovenhand nemen in de vervanging van fossiele brandstoffen. Zo wordt geschat dat in 2050 elektrische voertuigen 50% uitmaken van de hele markt van personenwagens en zwaardere voertuigen, terwijl hernieuwbare brandstoffen bij benadering 25% zullen uitmaken. Voor de vliegtuigsector is de transitie naar elektrificatie tegen 2050 weinig waarschijnlijk en zullen hernieuwbare brandstoffen steeds belangrijker worden (IEA, 2012). Het vervangen van brandstoffen voor de vliegtuigindustrie is complexer dan brandstoffen die gebruikt worden in personenwagens, daar kerosine een hoge energiedensiteit en een laag vriespunt heeft (Löffler *et al.*, 2010).

Niet enkel op de markt van brandstoffen kunnen biogebaseerde alkanen een belangrijke bijdrage leveren gezien de diverse toepassingen van deze *feedstocks* in de productie van chemicaliën en polymeren (zie hoofdstuk 2, sectie 2.1.1). Indien het *drop-in* karakter aanwezig is, wordt de implementatie van deze componenten op korte termijn zeker haalbaar. De onmiddellijke inzetbaarheid in de huidige infrastructuur en technologie, gecombineerd met het hernieuwbare karakter, maakt de competitie met huidige petrochemicaliën mogelijk. Op lange termijn steunt de succesvolle valorisatie van biomassa voornamelijk op een hoge atoomeconomie en een maximaal behoud van functionaliteit (Dusselier *et al.*, 2014). De introductie van nieuwe duurzame chemicaliën zal echter meer tijd vragen zowel vanuit technologisch als marketing standpunt. Daarnaast zal de inzetbaarheid van deze componenten meer gericht worden op de markt van chemicaliën, terwijl in de

transportsector elektrificatie de bovenhand neemt. Wanneer elektrificatie of gefunctionaliseerde koolwaterstoffen echter geen alternatief kunnen bieden, blijven biogebaseerde alkanen een belangrijke groep ondanks volledige defunctionalisatie van biomassa (Dusselier *et al.*, 2014; Deneyer *et al.*, 2015).

3 De selectieve synthese van alkanen uit hout

De ontwikkeling van nieuwe technologieën voor de productie van brandstoffen, chemicaliën en materialen vanuit hernieuwbare bronnen, heeft ertoe geleid dat de valorisatie van biomassa een belangrijk onderzoeksdomein is geworden. Biomassa is een ideaal alternatief voor fossiele grondstoffen daar het de enige duurzame bron van organische componenten is (Climent *et al.*, 2014). De conversie van biomassa tot waardevolle producten is echter een complex en intensief proces waaraan diverse omzettingen te pas komen. Globaal kan een onderscheid gemaakt worden tussen thermische en niet-thermische conversieprocessen. In deze masterproef wordt milde katalytische vorming van lichte nafta vertrekkende vanuit lignocellulose onderzocht.

3.1 Thermische processen

Thermische processen voor de omzetting van biomassa maken rechtstreeks gebruik van lignocellulose en verlopen typisch via gasificatie of pyrolyse. Biomassa gasificatie resulteert in de vorming van synthesegas met een aanzienlijk energieverlies tot gevolg. Belangrijk voor dit proces is dat de unieke structuur van biomassa componenten volledig verloren gaat om vervolgens door middel van C-C koppelingen weer opgebouwd te worden. Snelle biomassa pyrolyse en liqueficatie leiden dan weer tot vorming van bio-olie wat verder kan opgewaardeerd worden tot waardevolle chemicaliën en brandstoffen. (Huber *et al.*, 2006). Voor alle thermische processen moet bovendien in rekening worden gebracht dat een mengsel aan componenten wordt gerealiseerd, waardoor het moeilijk wordt om selectief bepaalde componenten te synthetiseren.

3.1.1 Gasificatie

Gasificatie is de transformatie van biomassa in een gasmengsel bij hoge temperaturen (> 700 °C) in de aanwezigheid van een gecontroleerde hoeveelheid zuurstof, waarbij verbranding dient vermeden te worden. Het gevormde gasmengsel bestaat voornamelijk uit H_2, CO, CO_2, CH_4, lichte alkanen, kool en teer, maar de samenstelling kan verschillen naargelang de gebruikte *feedstock*. De vorming van teer dient hierbij gereduceerd te worden tot een minimum (minder dan 1 g/m^3 bij omgevingsomstandigheden) omwille van volgende redenen: vermijden van corrosieproblemen, verkrijgen van meer gas en toename van de totale efficiëntie van het gasificatie proces (Rapagna *et al.*, 1998). Het gebruik van een

katalysator (typisch dolomiet, alkalimetaal of nikkel) voor dit proces verlaagt de reactietemperatuur en reduceert teervorming, maar heeft als belangrijk nadeel dat snel deactivatie optreedt. Dit verlies van katalytische activiteit is te wijten aan koolstofdepositie op het katalysatoroppervlak alsook de aanwezigheid van kleine hoeveelheden zwavel (Faba *et al.*, 2015).

Verdere opwaardering van het gasmengsel leidt uiteindelijk tot synthesegas (syngas, CO/H_2) dat via Fischer-Tropsch chemie verder omgezet kan worden tot biobrandstoffen en chemicaliën. Vooraleer het geproduceerde syngas gebruikt kan worden in het Fischer-Tropsch proces ondergaat het eerst een schoonmaakprocedure waarin onzuiverheden zoals teer, kool en assen worden verwijderd. In een katalytische Fischer-Tropsch reactor kan het zuivere biosyngas dan verder omgezet worden in koolwaterstoffen, algemeen samengevat in volgende vergelijkingen:

Alkaanproductie:	$(2n + 1)\ H_2 + n\ CO \longrightarrow C_nH_{2n+2} + n\ H_2O$	(1)
Alkeenproductie:	$2n\ H_2 + n\ CO \longrightarrow C_nH_{2n} + n\ H_2O$	(2)
Water-gas-shift-reactie (WGSR):	$CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2$	(3)

waar *n* een positief getal is dat de lengte van de koolwaterstofketen aangeeft. Zijreacties zoals de vorming van alcoholen en ongewenste *coking* (Boudouard reactie) kunnen eveneens plaatsvinden. De koolwaterstoffen die gevormd worden door Fischer-Tropsch synthese (FTS), zijn voornamelijk lange lineaire koolwaterstoffen die een Anderson-Schulz-Flory (ASF) verdeling volgen. De meest gebruikte en bestudeerde katalysatoren voor het Fischer-Tropsch proces zijn Ru-, Fe-, Co- en Ni-gebaseerde katalysatoren. Ruthenium is één van de meest actieve katalysatoren voor FTS dat werkzaam is bij lage reactietemperaturen en typisch lange koolwaterstofketens produceert. Een nadeel van dit transitiemetaal is dat het relatief duur is en beperkt beschikbaar met als gevolg dat de industriële toepasbaarheid ervan sterk gelimiteerd is. Fe en Co worden vanuit economisch standpunt beschouwd als de beste metalen voor FTS op industriële schaal. Het gebruik van een Fe-katalysator leidt typisch tot alkenen terwijl Co gebruikt wordt voor de productie van lange alkanen. Nikkel katalysatoren voor FTS worden gekenmerkt door een hoge hydrogenatieactiviteit met als gevolg een hoge selectiviteit voor ongewenste methaanproductie. Het specifieke gebruik van zeolieten als

katalysator *support* leidt tot vorming van nafta als gevolg van hun *shape selectivity* (Jahangiri *et al.*, 2014; Hu *et al.*, 2012; Sels, 2015).

Het gevormde syngas kan daarnaast ook eenvoudig omgezet worden tot methanol door gebruik te maken van een Cu-Zn-Al katalysator. Via het *Methanol-to-gasoline* (MTG) proces van Mobil Oil kan methanol dan verder omgezet worden in lichte alkanen of benzine. Hiervoor worden typisch zure zeolieten gebruikt. Methanol kan daarnaast ook gebruikt worden voor de productie van onder andere methyl *tert*-butyl ether (MTBE), wat als octaanbooster gebruikt wordt in benzine (Huber *et al.*, 2006; Bjørgen *et al.*, 2008).

3.1.2 Pyrolyse

Pyrolyse van biomassa is een proces waarbij biomassa thermochemisch afgebroken wordt bij verhoogde temperaturen (450 – 550 °C) in de afwezigheid van zuurstof tot vaste, gasvormige en vloeibare fracties. Snelle biomassa pyrolyse leidt typisch tot de vorming van 60-70% bio-olie (een complex mengsel van water, alcoholen, zuren, fenolen, aldehyden, suikes en andere zuurstofhoudende componenten), 15-25% vaste kool en 10-20% gasvormige producten, afhankelijk van de gebruikte *feedstock*. De gevormde bio-olie fractie is zelf geen goede brandstof als gevolg van zijn incompatibiliteit met conventionele brandstoffen, corrosieve karakter, hoge viscositeit en chemische instabiliteit. De belangrijkste oorzaak van deze negatieve eigenschappen is de hoge water- en zuurstofinhoud (Faba *et al.*, 2015). Voor de opwaardering van bio-olie bestaan verschillende technieken waarvan hydrodeoxygenatie (HDO), katalytisch kraken, emulsificatie, esterificatie en *steam reforming* de belangrijkste zijn. De meeste van deze reacties zijn gelijkaardig aan petrochemische processen maar worden de dag van vandaag nog niet commercieel toegepast (Ma *et al.*, 2012). Huber & Vispute rapporteerden de productie van H_2, alkanen en polyolen vanuit pyrolitische bio-olie via *aqueous-phase reforming* (APR, zie ook hoofdstuk 3, sectie 3.3.4) (Vispute & Huber, 2009). Agrawal *et al.* stelde recent een tweestapsproces (H_2Bioil proces) voor om brandstoffen te produceren door pyrolyse van biomassa. In dit proces wordt biomassa snel verwarmd in een hoge-druk waterstof omgeving zodat snelle hydropyrolyse dampen worden gevormd, die vervolgens katalytisch gehydrodeoxygeneerd worden tot koolwaterstoffen (Venkatakrishnan *et al.*, 2015). Ondanks pyrolyse over het algemeen niet wordt beschouwd als een katalytisch proces, heeft onderzoek aangetoond dat het gebruik van katalysatoren tijdens het pyrolyse proces (katalytische pyrolyse) leidt tot de vorming van meer koolwaterstoffen en aromaten

(French & Czernik, 2010). De meest gebruikte katalysatoren hiervoor zijn zeolieten, maar ook andere katalysatoren worden voorgesteld, zoals metaaloxides en carbonaten (Wang *et al.*, 2010; Rutkowski, 2011).

3.1.3 Liqueficatie

Een alternatieve route voor de productie van bio-olie is liqueficatie van biomassa. Deze techniek bestaat uit een thermisch gekatalyseerde decompositie van grote biomassa moleculen in kleinere onstabiele moleculen waarna deze recombineren tot vorming van bio-olie. Liqueficatie produceert een wateronoplosbare bio-olie door behandeling bij hoge druk (50 – 250 bar) en lage temperatuur (250 – 450 °C). De gevormde bio-olie heeft in vergelijking met bio-olie afkomstig van snelle pyrolyse, een lagere zuurstofinhoud en dus een hogere energie-inhoud. Een verschillend aantal katalysatoren zijn al toegepast voor liqueficatie zoals alkali (carbonaten, basische oxides, …), metalen (Zn, Cu, Ni, …) en heterogene Ni- en Ru-katalysatoren (Huber *et al.*, 2006).

3.2 Voorbehandelingsmethoden voor lignocellulose

Zoals vermeld in sectie 3.1 maken thermische processen rechtstreeks gebruik van lignocellulose. Voor de niet-thermische processen dient lignocellulose meestal eerst afgebroken te worden tot zijn afzonderlijke structuren. Plantaardige biomassa wordt immers gekenmerkt door een aantal complexe structurele en chemische mechanismen, die als doel hebben weerstand te bieden tegen natuurlijke indringers. In de context van de bioraffinaderij betekent dit dat bepaalde voorbehandelingsprocedures vereist zijn om recalcitrant lignocellulose te verwerken tot gewenste eindproducten (Himmel *et al.*, 2007). Afhankelijk van de toepassing worden voorbehandelingstechnieken voor biomassa onderverdeeld in drie grote groepen: fysisch, chemisch en biologisch. De technieken die hier aan bod komen zijn allen chemisch van aard en voornamelijk gericht op delignificatie van biomassa. Desondanks lignine voornamelijk gebruikt wordt voor energierecuperatie (door verbranding) en in minder belangrijke productiestromen, wordt de rol ervan steeds belangrijker met de opkomst van tweede generatie biobrandstoffen. Ook vanuit chemisch oogpunt is de valorisatie van lignine interessant en dus mag het potentieel van lignine als bron voor de productie van chemicaliën en brandstoffen niet buiten beschouwing worden gelaten (Van den Bosch *et al.*, 2015).

3.2.1 Organosolv voorbehandeling

Organosolv voorbehandeling is het proces om lignine te extraheren uit lignocellulose biomassa met organische solventen (methanol, aceton, tetrahydrofurfuryl, glycol, ethanol) of waterige oplossingen ervan. Lignine wordt geïsoleerd als een vast materiaal terwijl cellulose en hemicellulose voorkomen als een siroopachtige substantie. Het gebruik van een zure of basische katalysator kan de vrijstelling van lignine en de oplosbaarheid van hemicellulose verhogen. Aziz en Sarkanen toonden echter aan dat bij temperaturen boven 185 °C, een katalysator onnodig is om een voldoende delignificatie te bekomen (Aziz & Sarkanen, 1989). De temperatuur die aangewend wordt voor deze behandeling ligt in het bereik van 150 – 200 °C. Een voordeel van deze techniek is dat cellulose en hemicellulose selectief kunnen aangewend worden als *feedstocks* in verdere verwerkingsprocessen. De verdere valorisatie van lignine is echter twijfelachtig als gevolg van degradatie van de lignine structuur die optreedt onder de gebruikte condities. Nadelen van deze techniek zijn de vluchtigheid en de hoge kost van de organische solventen die gebruikt worden. Vanwege deze economische nadelen is de industriële toepasbaarheid van organosolv processen de dag van vandaag beperkt (Zhao *et al.*, 2009; Zheng *et al.*, 2009; Agbor *et al.*, 2011).

3.2.2 Reductieve fractionatie

Een tweede techniek voor selectieve delignificatie van lignocellulose biomassa is reductieve fractionatie. In dit proces wordt lignine uit de lignocellulose matrix geëxtraheerd in gecondenseerde methanol bij verhoogde temperatuur (250 °C). Naast methanol zijn ook ethyleenglycol, ethanol, 2-propanol, enz. mogelijke solventen voor deze procedure (Schutyser *et al.*, 2015). De gevormde lignine fragmenten worden selectief gedepolymeriseerd in de aanwezigheid van een commerciële Ru/C of Pd/C katalysator onder H_2-atmosfeer. Wat gevormd wordt is enerzijds een suikerpulp en anderzijds een lignine-olie, dat een mengsel van methoxyfenolische monomeren, structureel-gerelateerde dimeren en korte oligomeren is. Via katalytische processen kunnen beide stromen verder omgezet worden tot waardevolle chemicaliën, brandstoffen en materialen (Van den Bosch *et al.*, 2015).

3.2.3 Zure voorbehandeling

Het gebruik van geconcentreerde zuren, bijvoorbeeld HCl, als voorbehandelingsprocedure voor lignocellulose leidt tot de gekatalyseerde hydrolyse van cellulose en hemicellulose in hun respectievelijke hexose en pentose suikers. Wat overblijft is een vast residu dat het zuuronoplosbaar lignine (Klason lignine) bevat. Het nadeel van geconcentreerde zuren is dat ze corrosief en toxisch zijn. Bovendien dienen zuurbestendige reactormaterialen gebruikt te worden die zeer duur zijn. Een mogelijk alternatief is het gebruik van verdunde zure oplossingen, zoals verdund zwavelzuur en fosforzuur. Voorbehandeling met verdunde zuren vereist in vergelijking met geconcentreerde zuren hogere temperaturen (170 – 300 °C), zodat suikermonomeren gedehydrateerd worden tot furanen en gerepolymeriseerd tot ongewenste humines. Het overblijvende vast lignine residu wordt pseudo-lignine genoemd (Sannigrahi *et al.*, 2011; Luterbacher *et al.*, 2014).

3.2.4 Basische voorbehandeling

Naast zuren kunnen ook basen zoals NaOH en KOH gebruikt worden voor delignificatie van lignocellulose. Basische voorbehandeling veroorzaakt zwelling, daling van de *degree of polymerization* (DP) en kristalliniteit, een verhoogd inwendig oppervlak, en disruptie van lignine en structurele verbindingen tussen lignine en koolhydraten. Een belangrijk nadeel van basische voorbehandelingen is de conversie van alkali in onrecupereerbare zouten en/of de incorporatie van zouten in lignocellulose tijdens de voorbehandeling (Zheng *et al.*, 2009).

3.2.5 Specifieke methoden voor lignine isolatie

De eerste stap in het proces van lignine valorisatie vertrekkende vanuit lignocellulose, is de efficiënte isolatie van lignine uit deze abundante bron. Het verkregen lignine kan dan verder opgewaardeerd worden tot brandstoffen en chemicaliën (zie hoofdstuk 3, sectie 3.4.1). Om lignine te isoleren uit lignocellulose bestaan er een aantal specifieke technieken die voornamelijk gericht zijn op degradatie van lignine in oplosbare fragmenten. Het gaat hier om zogenaamde *pulping* processen waarvan kraft, sulfiet en soda de belangrijkste zijn. In het kraft proces, dat het dominante chemische *pulping* proces in de papierindustrie is, worden cellulose vezels geïsoleerd uit biomassa door reactie in een waterige oplossing van NaOH en Na_2S bij temperaturen van 140 – 170 °C. Sulfiet *pulping* is gebaseerd op het gebruik van een waterige sulfiet of bisulfiet oplossing van Na, Mg, NH_4^+ of Ca bij temperaturen van 140 – 170

°C. Soda *pulping* wordt typisch gebruikt voor pulpproductie vanuit bronnen met een lager lignine gehalte, zoals stro en suikerriet bagasse. De *feedstock* wordt hiervoor in een waterige oplossing van NaOH gebracht bij een temperatuur van 160 °C (Belgacem & Gandini, 2008).

Het geïsoleerd lignine dat bekomen wordt uit deze processen, is een complex mengsel van verschillende fenolische componenten die sterk verschillen in de graad van polymerisatie. Belangrijk hierbij te vermelden is dat, onafhankelijk van het proces, lignine typisch significante structurele veranderingen ondergaat tijdens de scheiding van andere componenten zodat het gedrag van geïsoleerd lignine verschilt van het protolignine aanwezig in hout. Bovendien wordt zwavel geïncorporeerd in de ligninestructuur wanneer kraft of sulfiet *pulping* worden toegepast (Azadi *et al.*, 2013).

3.2.6 Andere voorbehandelingen

De beschreven voorbehandelingstechnieken zijn maar een beperkt deel van de beschikbare chemische technologieën. Andere veelgebruikte technieken zijn gekatalyseerde stoomexplosie, *Ammonia fiber/freeze explosion* (AFEX), ionische vloeistoffen, enz. Ook is er een heel gamma aan fysische en biologische voorbehandelingstechnieken beschikbaar waaronder ongekatalyseerde stoomexplosie, mechanokatalytische processen, hoge-energie straling, enz. (Zheng *et al.*, 2009).

3.3 Milde katalytische processen voor (hemi)cellulose conversie

De derde en belangrijkste katalytische route, naast gasificatie en pyrolyse, voor de transformatie van lignocellulose is hydrolyse (chemische route). Hydrolyse is het meest gecompliceerde proces en vertrekt rechtstreeks vanuit cellulose of hemicellulose. Vanuit deze componenten kunnen via hydrolyse en katalyse zogenaamde platformmoleculen geproduceerd worden. Onder deze platformmoleculen vallen suikers (glucose, xylose), polyolen (sorbitol, glycerol, xylitol), furanen (furfural, 5-hydroxymethylfurfural) en zuren (levulinezuur, butaandizuur, melkzuren) (Geboers *et al.*, 2010; Alonso *et al.*, 2010). Platformmoleculen worden gekenmerkt door een hoge zuurstofinhoud met als gevolg dat reacties voor het verwijderen van zuurstof (dehydratie, hydrogenolyse, hydrogenatie, decarbonylatie/decarboxylatie), nodig zijn in de productie van alkanen (Nakagawa *et al.*, 2015; Dusselier *et al*., 2014). Via C-C koppeling reacties (ketonisatie, oligomerisatie, aldolcondensatie) kunnen componenten gevormd worden met een hoger moleculair gewicht

en eventueel vertakkingen worden geïntroduceerd. Het hele conversieproces van lignocellulose tot interessante chemicaliën en brandstoffen kan in feite beschouwd worden als een opeenvolging van transformaties van platformmoleculen tot het gewenste eindproduct (Climent *et al.*, 2014). In wat volgt worden een aantal interessante en recent onderzochte strategieën voor de conversie van (hemi)cellulose beschreven.

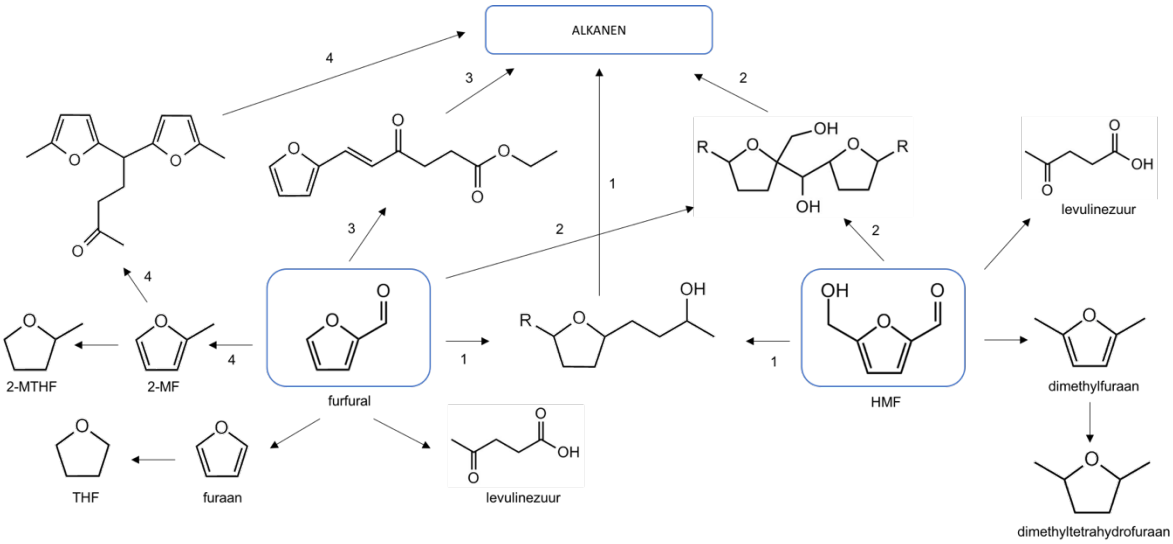
3.3.1 Gekatalyseerde depolymerisatie van cellulose tot suikermonomeren

De hydrolyse van cellulose tot suikermonomeren is een belangrijke stap in de productie van platformmoleculen en uiteindelijk lichte nafta. Cellulose is een onoplosbaar kristallijn polymeer met als gevolg dat het gebruik van zure katalysatoren of enzymen (cellulases) vereist is voor de hydrolyse ervan. De chemische hydrolyse van cellulose verloopt volgens een tweestapsproces waarbij cellulose eerst wordt omgezet in oligomeren, waarna het verder wordt gehydrolyseerd tot glucose (Huber *et al*., 2006). Het moleculair mechanisme voor cellulose hydrolyse verloopt via protonatie van de glycosidische bindingen waarbij het proton, ofwel het zuurstofatoom van de glycosidische binding dan wel het cyclische zuurstofatoom aanvalt. Op die manier ontstaat een geconjugeerd zuur dat verder afgebroken wordt tot een cyclisch carbenium ion. De gevormde intermediairen reageren tot slot met water wat leidt tot de vorming van glucose monomeren en de vrijzetting van het proton (Xiang *et al.*, 2003).

3.3.2 Furaanafgeleiden als platformmoleculen voor alkaanproductie

5-hydroxymethylfurfural (HMF) en furfural zijn frequent gebruikte platformmoleculen in de literatuur voor alkaanproductie. De vorming van HMF geschiedt via zure hydrolyse van cellulose tot glucose, dat geïsomeriseerd wordt tot fructose. De zuur-gekatalyseerde dehydratie van fructose in water leidt uiteindelijk tot HMF. Furfural wordt gevormd door mildere zure hydrolyse van amorf hemicellulose tot xylose en verdere dehydratie (Huber *et al.*, 2006). Een interessante chemische route voor de vorming van alkanen vanuit HMF en furfural verloopt via een aldolcondensatie. Een aldolcondensatie is de zuur/base-gekatalyseerde vorming van een C-C binding tussen twee reactieve carbonyl componenten. Een additionele hydrogenatie of hydrodeoxygenatie stap is vereist voor een volledige defunctionalisatie van de gevormde intermediairen. Een tweede mogelijke route verloopt via hydroxyalkylatie/alkylatie van 2-methylfuraan (2-MF) dat gevormd wordt door hydrogenatie

van furfural. Verdere hydrogenatie leidt tot alkanen in het dieselbereik. Een overzicht van verschillende interessante componenten die gevormd kunnen worden vanuit HMF en furfural, wordt weergegeven in Figuur 4. De R groep geeft aan dat de component gevormd kan worden vanuit zowel furfural (R = H) als HMF (R = CH_2OH). De verschillende routes leiden tot alkanen en vormen telkens een specifiek proces dat verder wordt beschreven.



Figuur 4: Overzicht van mogelijke routes voor de valorisatie van furfural en HMF tot alkanen en andere interessante chemicaliën. Afkortingen: HMF, 5-hydroxymethylfurfural. 2-MF, 2-methylfuraan. 2-MTHF, 2-methyltetrahydrofuraan. THF, tetrahydrofuraan.

Route 1: aldolcondensatie

Aldolcondensatie van HMF of furfural met carbonyl componenten, typisch aceton, over basische homogene katalysatoren (bijvoorbeeld NaOH) leidt tot vorming van alkanen in het dieselgebied (Xing *et al*., 2010). Ook basische heterogene katalysatoren zoals gelaagde dubbelhydroxiden (LDH's), chitosan-gels en gemengde oxides ($MgO\text{-}ZrO_2$, $MgO\text{-}Al_2O_3$ en $CaO\text{-}ZrO_2$) zijn met succes getest (Liu *et al.*, 2010; Kayser *et al.*, 2012; Faba *et al.*, 2012). In al deze reacties worden typisch twee adducten gevormd waarbij het tweede adduct een condensatieproduct is van het eerste adduct en een andere HMF of furfural molecule. Verdere dehydratie en hydrodeoxygenatie resulteert in de vorming van alkanen (route 1, Figuur 4).

Dumesic *et al.* stelde de condensatie van HMF met aceton voor in een bifasische reactor met NaOH als katalysator. De gevormde aldol componenten kunnen verder omgezet worden tot $C_7\text{-}C_{15}$ alkanen over een bifunctionele Pd/Al_2O_3 of $Pt/NbPO_5$ katalysator.

Daarnaast patenteerde Dumesic *et al.* ook nog een proces (route 2, Figuur 4) voor de productie van C_{10} en C_{12} alkanen via hydrogenatie van HMF/furfural gevolgd door zelfcondensatie en verdere diepe hydrogenatie/dehydratie (Huber *et al.*, 2005).

Olson en Heide patenteerden recent een proces (route 3, Figuur 4) voor de productie van C_9-C_{15} alkanen vanuit cellulose. In dit proces wordt cellulose thermokatalytisch gedepolymeriseerd tot levulinezuur en levulinezuur esters, die vervolgens worden gecondenseerd met furfural of andere carbonyl componenten over zure of basische katalysatoren (PTSA, Amberlyst-15, NaOH, hydrotalcieten, MgO). Hydrogenatie en/of hydrodeoxygenatie van het gevormde condensatieproduct over metalen zoals Pd, Pt, Ru, Fe en Ni op een koolstof/alumina *support* resulteert in een alkaanmengsel (Olson & Heide, 2012).

Route 2: Hydroxyalkylatie/alkylatie van 2-methylfuraan

Een veelbelovend proces voor de productie van alkanen via hydroxyalkylatie/alkylatie van 2-methylfuraan is het Sylvan proces, dat recent werd ontwikkeld door Corma *et al.* (route 4, Figuur 4). Dit proces omvat twee consecutieve katalytische stappen: (i) een hydroxyalkylatie/alkylatie van drie moleculen 2-methylfuraan of hydroxylatie van 2-methylfuraan met ketonen of aldehyden, tot vorming van een zuurstofhoudende hydrofobe dieselprecursor en (ii) een complete hydrogenatie tot een mengsel van lange vertakte alkanen. De katalysatoren die gebruikt worden, zijn analoog aan het proces van Olson en Heide, namelijk p-tolueensulfonzuur (PTSA) of Amberlyst-15 voor de hydroxyalkylatie/alkylatie en Pt op koolstof/alumina voor de complete hydrogenatie. Ook microporeuze en gelaagde zeolieten zoals Beta, USY en ITQ-2, en sulfonzuurharsen zijn getest als mogelijke katalysatoren voor dit proces. De hoogste opbrengsten werden bekomen met ITQ-2 zeoliet (Corma *et al.*, 2012).

3.3.3 Levulinezuur als platformmolecule voor alkaanproductie

Het laatste zuur-gekatalyseerde hydrolyse product van cellulose is levulinezuur, een van de belangrijkste platformmoleculen in de productie van alkanen vertrekkende vanuit lignocellulose. Levulinezuur of 4-oxopentaanzuur wordt gevormd door dehydratie van hexoses in zure media tot HMF, dat door opeenvolgende dehydratiestappen levulinezuur, alsook mierenzuur en humines, produceert (Van de Vyver *et al.*, 2011). De hoge functionaliteit

van levulinezuur (ketongroep en zure functie) maakt van deze component een interessante platformmolecule van waaruit verschillende chemische routes mogelijk zijn. De vorming van bijvoorbeeld levulinezuur esters (brandstofadditieven) vanuit levulinezuur, is mogelijk via verschillende katalytische routes. Daar in deze masterproef de focus ligt op de productie van alkanen en meer specifiek lichte nafta, worden twee mogelijke deoxygenatieroutes voor alkaanvorming vertrekkende vanuit levulinezuur beschreven.

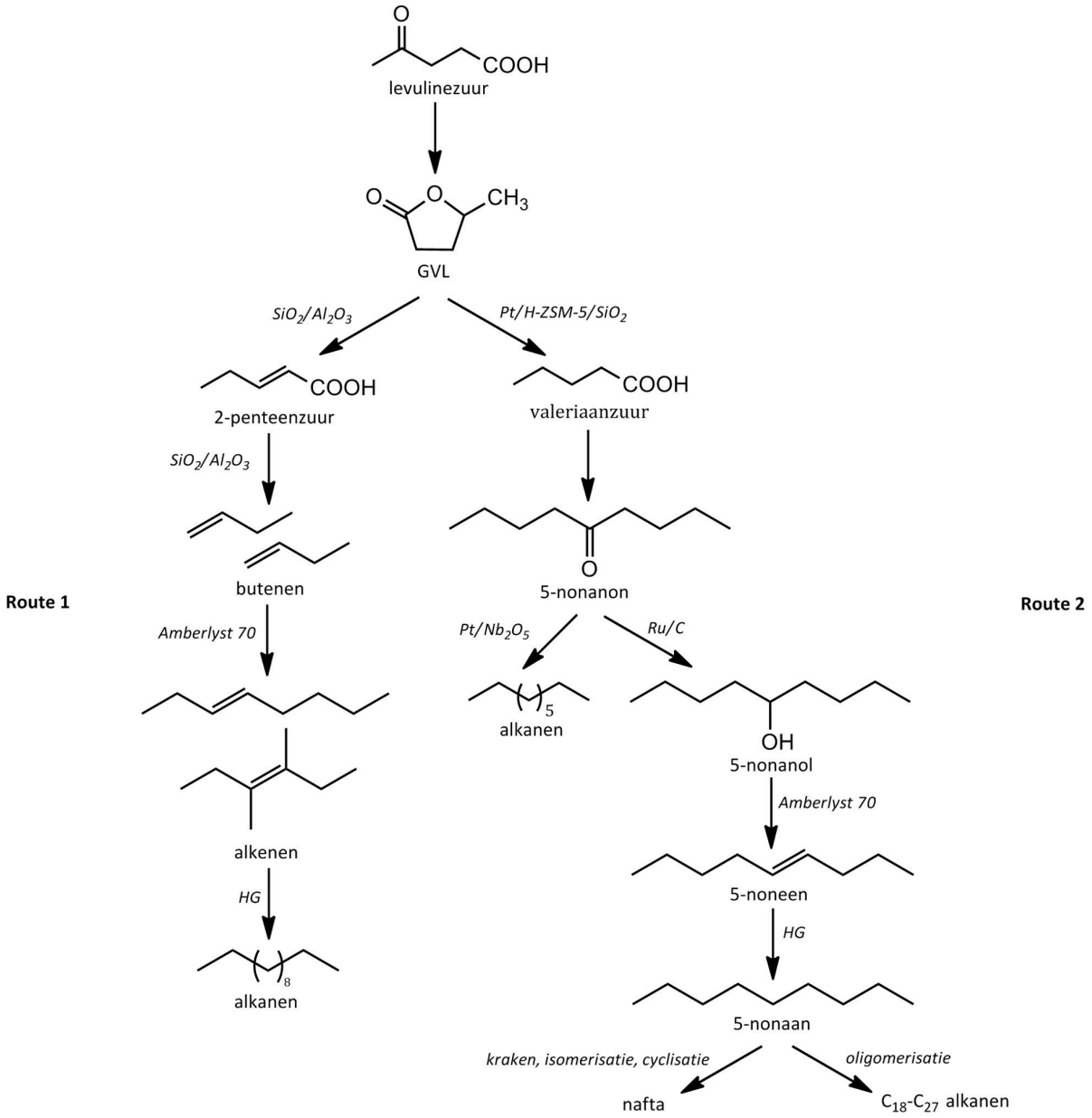
Deoxygenatieroute 1: de γ-Valerolacton-route

Een eerste mogelijke route is de reductie van levulinezuur tot γ-Valerolacton (GVL), een cyclisch ester en tevens platformmolecule in de productie van (additieven voor) brandstoffen. GVL heeft toepassingen als additief in de brandstofsector, solvent en precursor voor de productie van voedingsadditieven en parfums (Horvath *et al.*, 2008). GVL kan geproduceerd worden uit levulinezuur via twee mogelijke katalytische routes. De eerste route omvat de gekatalyseerde hydrogenatie van levulinezuur tot γ-hydroxyvaleriaanzuur dat via een intramoleculaire esterificatie wordt omgezet in GVL (Morrison & Boyd, 1983; Starodubtseva *et al.*, 2005). De tweede route is de zuur-gekatalyseerde dehydratie van levulinezuur tot angelica lactonen gevolgd door dehydrogenatie tot GVL (Serrano-Ruiz & Dumesic, 2011). De productie van alkanen vanuit GVL is mogelijk via twee routes die worden weergegeven in Figuur 5. De eerste route verloopt via de zuur-gekatalyseerde ringopening van GVL tot 2-penteenzuur over een SiO_2/Al_2O_3 katalysator. Penteenzuur ondergaat vervolgens opeenvolgende decarboxylaties tot vorming van een equimolair mengsel van butenen. Oligomerisatie van het buteenmengsel over Amberlyst 70 of H-ZSM-5 leidt tot vorming van alkenen. Door hydrogenatie ontstaan vervolgens alkanen die fluctueren rond C_{12} (Bond *et al.*, 2010). In de tweede route wordt GVL in de eerste plaats omgezet tot valeriaanzuur (pentaanzuur). Deze omzetting gebeurt via een zuur-gekatalyseerde ringopeningsreactie gevolgd door hydrogenatie in aanwezigheid van een bifunctionele Pt/H-ZSM-5/SiO_2 katalysator (Lange *et al.*, 2010). Ketonisatie van twee pentaanzuurmoleculen leidt tot vorming van 5-nonanon, dat verder opgewaardeerd kan worden tot vloeibare alkanen via hydrogenatie/dehydratie over Pt/Nb_2O_5 en resulteert in de vorming van *n*-nonaan (Serrano-Ruiz *et al.*, 2010). Een tweede manier is het gebruik van een Ru/C katalysator voor de omzetting van 5-nonanon tot 5-nonanol, dat door opeenvolgende dehydratie en isomerisatie over Amberlyst 70 omgezet wordt in noneen. Hydrogenatie van noneen levert nonaan. Vanuit

nonaan kunnen grotere alkanen gevormd worden door oligomerisatie of kleinere alkanen door kraking, isomerisatie of cyclisatie, afhankelijk van de toepassing (Alonso *et al.*, 2010).

Deoxygenatieroute 2: de MTHF-route

Een tweede mogelijke route voor de productie van alkanen uit levulinezuur, is de katalytische hydrogenatie van levulinezuur tot methyltetrahydrofuraan (MTHF). In dit proces wordt levulinezuur in de eerste plaats omgezet tot GVL via een hierboven beschreven route. Het gevormde GVL wordt vervolgens gehydrogeneerd tot 1,4-pentaandiol dat spontaan dehydratie ondergaat tot MTHF. Mogelijke katalysatoren hiervoor zijn bifunctionele PdRe/C katalysatoren, nanocomposiet Cu/SiO_2 katalysatoren, Cu/ZrO_2 en rutheniumcomplexen (Elliott & Frye, 1998; Upare *et al.*, 2011; Du *et al.*, 2012). Hydrogenolyse van het gevormde MTHF in de aanwezigheid van $Pt(acac)_2$ in CF_3SO_3H resulteert in de vorming van een mengsel van lichte alkanen (hoofzakelijk C_4-C_5 alkanen) (Mehdi *et al.*, 2008).



Figuur 5: De γ-Valerolacton-route voor de productie van alkanen uit levulinezuur. Vanuit γ-Valerolacton zijn er twee verschillende routes mogelijk, hier weergegeven als Route 1 en Route 2. Afkortingen: GVL, γ-Valerolacton. HG, hydrogenatie.

3.3.4 Sorbitol als platformmolecule voor alkaanproductie

Een derde interessante platformmolecule voor de productie van vloeibare koolwaterstoffen die hier wordt beschreven is sorbitol, een belangrijke bouwsteen en additief in verscheidene industrieën. De vorming van sorbitol geschiedt via hydrogenatie van glucose over een rutheniumkatalysator (Geboers *et al.*, 2010). Voor de conversie tot alkanen stelde Dumesic *et al.* als eerste APR voor, een proces waarin de zuurstofinhoud van de gebruikte *feedstock* wordt gereduceerd met *in-situ* H_2 generatie. Dit proces verloopt via een bifunctionele reactieroute met als eerste stap de productie van H_2 en CO_2 door C-C splitsing

en WGS over een Pt-katalysator. Ook wordt sorbitol in deze stap gehydrateerd op silica-alumina tot isosorbide. Voor sorbitol als *feedstock* in APR kan volgende reactievergelijking worden geschreven:

$$C_6H_{14}O_6 + 6\ H_2O \longrightarrow 6\ CO_2 + 13\ H_2 \qquad (4)$$

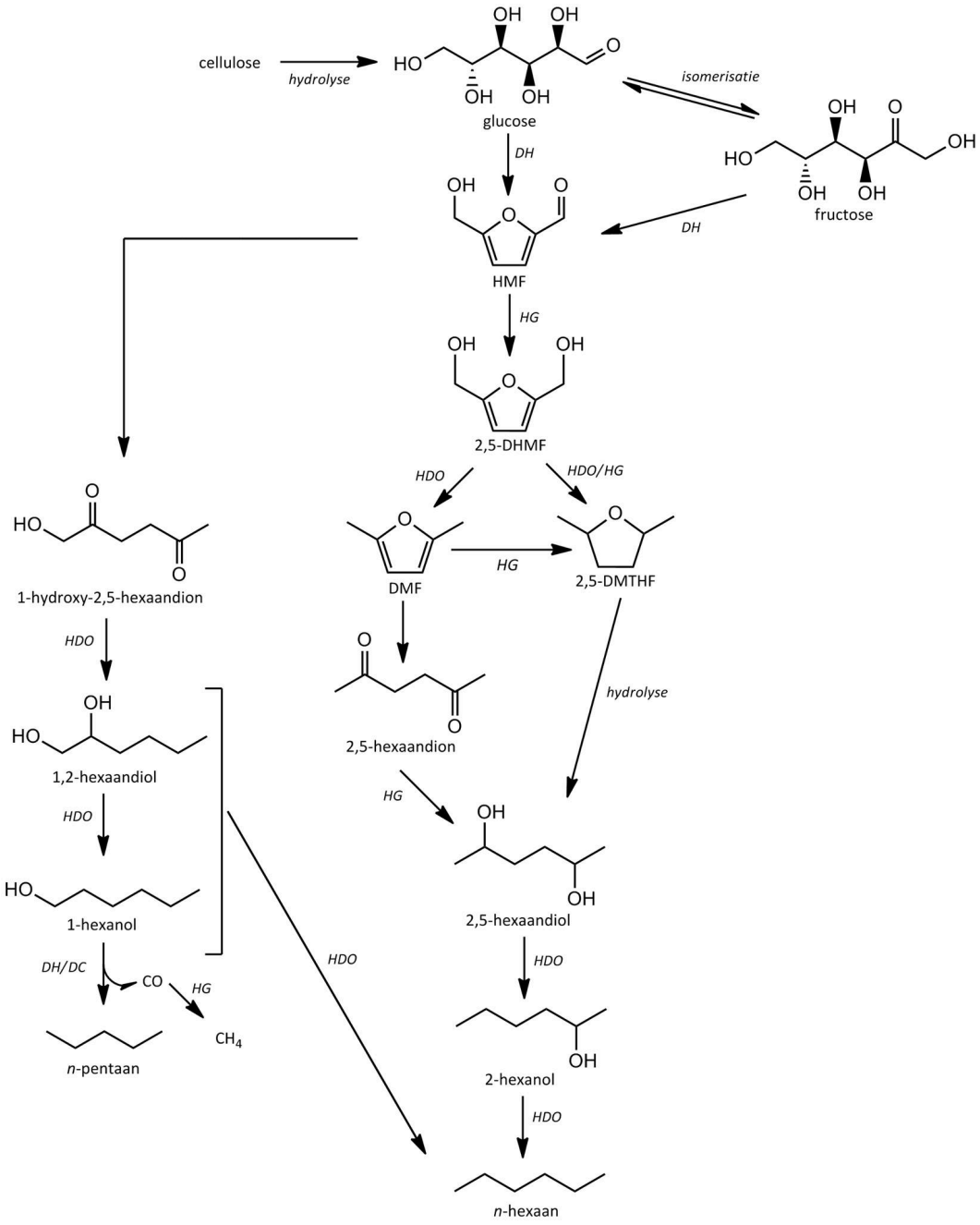
De tweede stap omvat de hydrogenatie van isosorbide op Pt. Het gevormde waterstof wordt volledig verbruikt door hydrogenatie van de gedehydrateerde intermediairen wat resulteert in de omzetting van sorbitol tot alkanen, H_2O en CO_2. Herhaling van deze stappen in de aanwezigheid van waterstof leidt tot zwaardere alkanen zoals *n*-hexaan. Lichtere alkanen worden gevormd indien C-C splitsing sneller is dan hydrogenatie van de gedehydrateerde intermediairen. Vanuit H_2 en CO_2 leiden methanatie en FTS tot vorming van CH_4, H_2O en lichte alkanen (Huber *et al.*, 2004).

3.3.5 One-pot processen voor alkaanproductie

In wat voorafging werd de aandacht gevestigd op platformmoleculen als bouwsteen voor de productie van vloeibare koolwaterstoffen. De mogelijkheden naar en vanuit deze moleculen zijn zeer divers, maar nog geen eenduidige processen voor de omzetting van cellulose tot alkanen kwamen reeds aan bod. Twee belangrijke *one-pot* processen zijn gerapporteerd door de groep van Tomishige en Sels. Beide processen betreffen de productie van *n*-hexaan vanuit cellulose in een bifasisch systeem, maar de gebruike katalysatoren en reactiepaden zijn verschillend.

In het proces van Tomishige *et al.* wordt *n*-hexaan gevormd door gebruik te maken van een Ir-ReO_x/SiO_2 katalysator en H-ZSM-5 bij een temperatuur van 220 °C, een druk van 20-80 bar en een reactietijd van 12 h. De reactieroute voor de vorming van *n*-hexaan verloopt in drie stappen. In de eerste stap wordt cellulose gehydrolyseerd tot glucose over H-ZSM-5 via wateroplosbare oligosachariden. Vervolgens wordt glucose gehydrogeneerd tot sorbitol over de Ir-ReO_x/SiO_2 katalysator. Tot slot leidt hydrogenolyse van sorbitol over Ir-ReO_x/SiO_2 en H-ZSM-5 tot vorming van *n*-hexaan. De hexaanopbrengsten in dit proces liggen boven 70% en recuperatie van de katalysator onder de gebruikte condities is mogelijk (Liu *et al.*, 2014).

In het proces ontworpen door de Sels groep wordt gewerkt met een gemodificeerde Ru/C katalysator bij een temperatuur van 220 °C, een H_2-druk van 50 bar en een reactietijd van 5 h. Een belangrijke uitdaging in deze synthese is de integratie van zure cellulose hydrolyse en selectieve hydrodeoxygenatie van zuurgevoelig HMF in één enkel systeem. Dit wordt gerealiseerd door te werken met een bifasisch systeem opdat hydrogenatie en dehydratie efficiënt kan plaatsgrijpen in de organische fase, en een ideale omgeving wordt gecreëerd voor de zuurgevoelige reactie-intermediairen. Modificatie van de commerciële Ru/C katalysator is noodzakelijk om de selectiviteit naar HMF-hydrogenatie te verhogen en zo de vorming van sorbitol, door glucose hydrogenatie, te minimaliseren. De voorgestelde HMF-route wordt weergegeven in Figuur 6. Hydrogenatie van HMF leidt tot vorming van 2,5-dihydroxymethylfuraan (2,5-DHMF) dat verder wordt gehydrodeoxygeneerd tot *n*-hexaan. Naast *n*-hexaan wordt ook *n*-pentaan gevormd, maar dit gebeurt in de eerste plaats via de omzetting van 2,5-DHMF tot 1-hydroxy-2,5-hexaandion. Verdere hydrogenatie en decarbonylatie resulteren uiteindelijk in de vorming van *n*-pentaan. Het reactiemechanisme naar methylcyclopentaan, een derde belangrijk eindproduct, is echter nog onduidelijk (Op de Beeck *et al.*, 2015).



Figuur 6: Eén-pot reactieroute voor de productie van *n*-hexaan en *n*-pentaan vanuit cellulose. Afkortingen: HG, hydrogenatie. HDO, hydrodeoxygenatie. DH, dehydratie. DC, decarbonylatie.

3.3.6 Hemicellulose als vertrekpunt voor alkaanproductie

De katalytische deoxygenatieroutes die aan bod zijn gekomen, gingen allen uit van cellulose. Naast cellulose is ook hemicellulose een interessante bron voor de productie van vloeibare alkanen. Hemicellulose is een amorf suikerpolymeer zodat hydrolyse tot xylose plaatsvindt onder veel mildere condities dan voor cellulose. Dehydratie van xylose leidt tot furfural dat gehydrogeneerd kan worden tot furfuryl alcohol. Hydrolyse van furfuryl alcohol

leidt uiteindelijk tot levulinezuur (Dutta *et al.*, 2012). De koppeling –en deoxygenatieroutes voor levulinezuur en furfural tot alkanen zijn hierboven reeds uitgebreid besproken (zie hoofdstuk 3, secties 3.3.2 en 3.3.3). Tomishige *et al.* rapporteerde recent ook een *one-pot* proces voor de productie van *n*-pentaan vanuit hemicellulose in een bifasisch Ir-ReO_x/SiO_2/H-ZSM-5/H_2SO_4 katalytisch systeem bij 190 °C. In tegenstelling tot de procedure van Tomishige *et al.* beschreven in sectie 3.3.5, blijkt het toevoegen van een zuur hier noodzakelijk opdat de pH van het reactiemengsel voldoende laag is voor een efficiënte C-O hydrogenolyse (Liu *et al.*, 2016). Het is duidelijk dat de valorisatie van zoveel mogelijk lignocellulose componenten leidt tot een meer efficiënte en rendabele bioraffinaderij.

3.4 Milde katalytische processen voor lignine conversie

De laatste bouwsteen van lignocellulose die nog niet aan bod is gekomen, is het hoog vertakte polyfenolisch lignine. Lignine wordt algemeen beschouwd als een moeilijk te verwerken component als gevolg van zijn hoge reactiviteit. Deze hoge reactiviteit heeft lignine te danken aan zijn gesubstitueerde fenolcomponenten, die de neiging hebben om zelfs bij de kleinste concentraties en reactietemperaturen te reageren (Zhao & Lercher, 2012). Dit recalcitrante gedrag heeft ertoe geleid dat de bioraffinaderij zich voornamelijk is gaan focussen op delignificatie van lignocelullose stromen. De gevormde ligninestroom wordt hierbij eerder beschouwd als een afvalstroom, die gebruikt kan worden voor warmtegeneratie of de productie van minder waardevolle materialen. Met de opkomst van tweede generatie biobrandstoffen wordt lignine echter belangrijker als bron voor de productie van brandstoffen zodat een heroverweging van het potentieel van lignine noodzakelijk blijkt. Vanuit chemisch oogpunt blijkt lignine eveneens een interessante bron te zijn voor de productie van verscheidene chemicaliën zodat de valorisatie ervan van essentieel belang wordt en efficiënte verwerkingsroutes noodzakelijk zijn. De focus van de bioraffinaderij dient verschoven te worden zodat naast maximale valorisatie van cellulose en hemicelulose, ook lignine efficiënt kan verwerkt worden tot brandstoffen, chemicaliën en materialen (Van den Bosch *et al.*, 2015).

3.4.1 Valorisatietechnieken voor geïsoleerd lignine

Ondanks lignine een groot potentieel heeft als duurzame bron zijn valorisatietechnieken voor lignine minder ontwikkeld als deze voor polysachariden. De

belangrijkste obstakels in de valorisatie van lignine zijn de aanwezigheid van sterke etherbindingen, de hoge affiniteit voor de vorming van een meer condense structuur bij thermochemische verwerking en een lage productselectiviteit (Azadi *et al.*, 2013). Om lignine te valoriseren kan er een onderscheid gemaakt worden tussen thermochemische processen en processen die volgen uit depolymerisatie van geïsoleerd lignine (met de nadruk op alkaanvorming).

Thermochemische processen zoals gasificatie en pyrolyse (zie hoofdstuk 3, sectie 3.1.1 en 3.1.2) kunnen ook toegepast worden op geïsoleerd lignine. Pyrolyse van lignine leidt tot bio-olie, kool en gassen waarvan de samenstelling verschilt naargelang de gebruikte houtsoort voor lignine. Gasificatie van lignine resulteert in een gasmengsel bestaande uit H_2, CO, CO_2 en CH_4 met samenstellingen afhankelijk van de gebruikte condities en houtsoort (Beis *et al.*, 2010). Verdere opwaardering van het gasmengsel leidt opnieuw tot syngas dat via Fischer-Tropsch chemie verder omgezet kan worden tot brandstoffen en chemicaliën.

Katalytische processen kunnen aangewend worden om lignine monomeren, verkregen na depolymerisatie van geïsoleerd lignine, via HDO om te zetten in cyclische alkanen. Deze conversie vindt typisch plaats in vloeistoffase bij hoge H_2-drukken en lagere temperaturen (100 – 400 °C). Zo kunnen lignine monomeren en dimeren selectief gehydrodeoxygeneerd worden tot cycloalkanen over katalytische systemen bestaande uit een zuur en een metaal. Verschillende zuur-metaal combinaties, zoals H_3PO_4 en een *supported* metaalkatalysator (Pd/C, Ru/C, Rh/C en Pt/C), H-ZSM-5 en Pd/C, Nafion/SiO_2 en Raney Ni, en een bifunctionele Ni/H-ZSM-5 katalysator zijn met succes getest bij 200 – 300 °C (Zhao & Lercher, 2012). Een nadeel van deze systemen is de moeilijke recuperatie van het zuur uit het reactiemengsel. Fukuoka *et al.* beschreef de hydrodeoxygenatie van fenolen zoals propylfenol en propylguaiacol onder zuur-vrije condities met C-*supported* Pt-katalysatoren in water bij 280 °C (Ohta *et al.*, 2011). Ook HDO van lignine-afgeleide fenolen met nanopartikel katalysatoren in Brönsted zure ionische vloeistoffen, leidt tot vorming van alkanen (Yan *et al.*, 2010).

Naast cycloalkanen kunnen ook (gealkyleerde) cyclohexanolen, aromaten, (gealkyleerde) fenolen en dicarboxylzuren gevormd worden uit deze lignine monomeren (Nakagawa *et al.*, 2014; Lin *et al.*, 2011; Chang *et al.*, 2013; Vardon *et al.*, 2015).

Context en doelstellingen

De valorisatie van biomassa tot brandstoffen, chemicaliën en materialen is een belangrijk onderzoeksdomein geworden in zowel de huidige academische wereld als de chemische industrie. Ondermeer de onmiddellijke vorming van alkanen, meer specifiek lichte nafta, vanuit biomassa is interessant gezien de brede waaier aan toepassingen. Ongeacht het veelbelovend karakter van recent gepubliceerde papers omtrent de één-pot hydrodeoxygenatie van (ligno)cellulose tot lichte nafta, is verder onderzoek met het oog op commercialisatie essentieel (Liu *et al*., 2014; Op de Beeck *et al.*, 2015). Daarom focust deze masterproef zich op volgende twee doelstellingen: (i) de invloed van de (ligno)cellulose *feedstock* op de efficiëntie van het deoxygenatieproces en (ii) de ontwikkeling van een duurzame bioraffinaderij met betrekking tot hernieuwbare H_2. Wat betreft de invloed van de (ligno)cellulose *feedstock* worden in een eerste deel de fysische cellulose eigenschappen gelinkt aan de efficiëntie van het deoxygenatieproces, om vervolgens de aanwezigheid van onzuiverheden/nevenstromen (hemicellulose en lignine) te evalueren.

Met betrekking tot cellulose-variatie worden verscheidene commerciële cellulose substraten met verschillende fysische eigenschappen getest. In totaal worden drie eigenschappen geëvalueerd: kristalliniteit, partikelgrootte en polymerisatiegraad. Zo wordt getracht te achterhalen welke karakteristieken bepalend zijn voor hoge alkaanopbrengsten en hoe hierop kan worden ingespeeld. Voor de omzetting van cellulose tot vloeibare alkanen wordt gebruik gemaakt van een door het COK ontwikkelde procedure waarin cellulose in één stap kan worden omgezet in alkanen, hoofdzakelijk *n*-hexaan. Dit proces steunt op het gebruik van een bifasisch systeem en een combinatie van twee katalysatortypes: zuur en redox. De reactieroute tot *n*-hexaan verloopt in twee delen: (i) zuur-gekatalyseerde hydrolyse van cellulose gevolgd door dehydratie van glucose tot HMF in de waterfase en (ii) systematische zuur/redox-gekatalyseerde diepe hydrodeoxygenatie van HMF tot niet-gefunctionaliseerde koolwaterstoffen. De specifieke reactieroute wordt verwezenlijkt door het bifasisch systeem en modificatie van de redoxkatalysator (Op de Beeck *et al.*, 2015).

Directe omzetting van ruwe biomassastromen tot vloeibare alkanen vormt een grotere uitdaging daar het aanwezige cellulose ingebed is in een matrix van hemicellulose en lignine (Ennaert *et al.*, 2016). Met betrekking tot de eerste doelstelling wordt de invloed van deze onzuiverheden en de efficiënte valorisatie van nevenstromen onderzocht in een tweede

fase van deze masterproef. Zo wordt gezocht naar optimale condities voor de opwaardering van de verschillende houtcomponenten. Hiertoe worden in de eerste plaats cellulose substraten onderzocht met een kleine hoeveelheid aan onzuiverheden. Systematische toename van onzuiverheden resulteert finaal in het onderzoek van hout in zijn geheel. De vraag rijst of de efficiënte valorisatie hiervan mogelijk is via een één-stapsproces en of niet beter een meerstapsprocedure kan aangewend worden. Zo geeft bijvoorbeeld de *lignin-first* benadering, in tegenstelling tot vele andere voorbehandelingen, aanleiding tot valorisatie van de volledige lignocellulose met vorming van enerzijds een lignine-olie en anderzijds een vaste suikerpulp. De aanwezigheid van hemicellulose en lignine in de valoriatie van ruwe biomassa is vanuit industrieel oogpunt van wezenlijk belang. De toekomstige bioraffinaderij zal immers dergelijke stromen, eerder dan zuivere cellulose stromen, aanwenden (Cherubini & Strømman, 2011). Idealiter worden voorbehandelingstappen van biomassa gereduceerd tot een minimum omwille van de enorme kost.

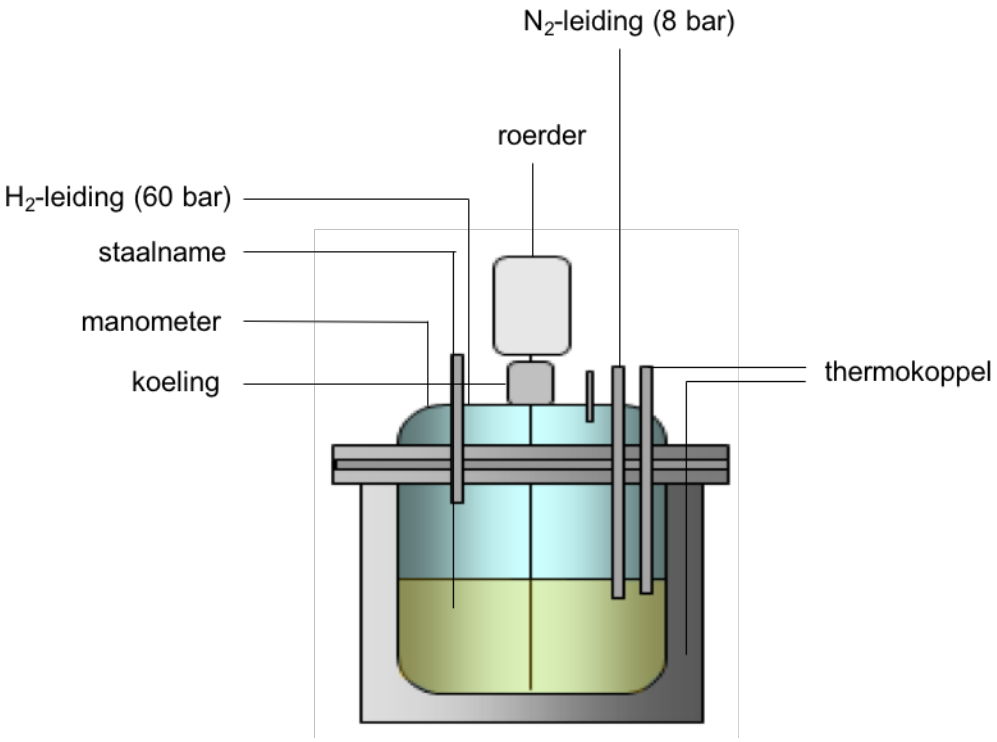
Het identificeren en opbouwen van massa- en energiestromen doorheen de toekomstige bioraffinaderij vormt een belangrijke uitdaging binnen de context van een duurzame biogebaseerde samenleving. Met betrekking tot hernieuwbare H_2 worden eerst twee theoretische modellen uitgewerkt voor de selectieve productie van *n*-hexaan en benzeen. Vervolgens worden deze toegepast op de beste hydrodeoxygenatie reactie uit het eerste resultatenhoofdstuk in de vorm van een bioraffinaderij-concept. Op die manier wordt een eerste stap gezet in de ontwikkeling van een duurzaam katalytisch deoxygenatieproces uitgaande van biomassa.

Deel 2: Materiaal en methoden

4 Katalytische hydrodeoxygenatie reacties

4.1 Batch reactor

De katalytische reacties en katalysatorvoorbehandelingen worden uitgevoerd in een 100 ml batch Parr-reactor van *Parr Instrument Company*, zoals schematisch wordt weergegeven in Figuur 7. Een meer volledige schematische weergave van de batch reactor is te vinden in Bijlage A. Deze reactor bestaat in het algemeen uit twee grote eenheden: een reactorkop en een reactorvat. Via veiligheidsringen en een teflon-dichting worden beide eenheden samengehouden en is de reactor in zijn geheel gasdicht. De reactorkop is voorzien van een extern aangedreven roerder, een koelingsysteem, een in- en uitlaat, en een doorslagklep voor de veiligheid. Het reactorvat wordt gevuld met de nodige reagentia, katalysatoren en solventen. Via een centrale sturingseenheid (*Parr 4842 Reactor Controller*) kunnen de temperatuur en druk geregeld en opgevolgd worden. Het verwarmen van de reactor verloopt elektrisch via een verwarmingsmantel waarvan de temperatuur kan opgevolgd worden via twee thermokoppels (één voor het reactorvat en één voor de verwarmingsmantel). De druk in het reactorvat wordt gemeten door middel van een manometer.



Figuur 7: Vereenvoudigde schematische weergave van de 100 ml batch Parr-reactor.

4.2 Modificatie van de katalysator

Voor de modificatie van commerciële 5 wt% Ru/C wordt typisch 1 g Ru/C samen met 0,25 g *tungstosilicic acid* (TSA, $H_4SiW_{12}O_{40}$) en 40 ml gedestilleerd water, geroerd in de 100 ml batch Parr-reactor. Alvorens te roeren wordt de reactor vijfmaal gespoeld met N_2 om resterende zuurstof te verwijderen. Vervolgens wordt de reactor onder een H_2-druk van 50 bar gebracht en de reactorinhoud geroerd op 700 rpm. Het mengsel wordt zo snel mogelijk verwarmd tot 210 °C waarna het voor 1 h op deze temperatuur wordt gehouden. Na het doorlopen van de voorbehandelingsprocedure wordt de reactor gekoeld tot kamertemperatuur en, na het aflaten van de druk, geopend. De gesynthetiseerde katalysator (htTSA(2)Ru/C) wordt gefilterd, gewassen met gedestilleerd water tot neutrale pH en voor 48 h gedroogd bij kamertemperatuur tot constant gewicht.

4.3 Voorbehandelingen cellulose

4.3.1 Mechanische ball-milling

Ball-milling van Avicel PH-101 cellulose wordt uitgevoerd met een Retsch PM1000 planetary mill, een 50 ml ZrO_2 pot en 10 ZrO_2 ballen (∅ 10 mm) voor 0,5 h; 2 h en 6 h bij 500 rpm en een onderbreking van 10 minuten na elk uur.

4.3.2 Zeven

Voor het zeven van Vivapur 200 cellulose wordt een testzeef van Fritsch GmbH met een poriegrootte van 125 μm gebruikt. Er worden zo twee fracties verkregen die beide in katalytische deoxygenatie reacties worden gebruikt.

4.4 Standaard reactieprocedure

Een hele reeks substraten (cellulose, hemicellulose, lignine en houtsoorten), weergegeven in Tabel 1, worden getest in de door het COK ontwikkelde katalytische deoxygenatie reactie. Voor zo'n reactie wordt typisch 2 g substraat; 0,25 g htTSA(2)Ru/C; 4,8 g TSA, 30 ml gedestilleerd water en 10 ml *n*-decaan samengebracht in een afgesloten reactorvat. De reactor wordt vijfmaal gespoeld met N_2 waarna deze onder een H_2-druk van 50 bar wordt gebracht. Het reactiemengsel wordt geroerd op 700 rpm en verwarmd tot 150 °C. Vanaf 150 °C (start reactie) wordt de reactor verder verwarmd tot 220 °C met een snelheid van 0,5 °C/min. Na het verstrijken van de tijdsduur wordt de reactor gekoeld in een ijsbad tot

9 °C waarna de druk wordt afgelaten en de reactor wordt geopend voor staalname. Eventuele kleine wijzigingen met betrekking tot de reactieprocedure worden telkens nadrukkelijk aangegeven in het resultatenhoofdstuk.

Tabel 1: Overzicht van de verschillende substraten getest volgens de standaard reactieprocedure.

Type cellulose	Type hemicellulose	Type lignine	Type hout
Avicel PH-101	Xylaan	Kraft	Berk
Sigmacell Type 20		Organosolv	Populier
Sigmacell Type 50		Lignine-olie (berk)[d]	*Softwood*
Sigmacell Type 101			Miscanthus
Whatman filter 1			
Whatman filter 4			
Whatman filter 5			
Vivapur 200			
α-cellulose[a]			
Wheat straw 1[a,b]			
Wheat straw 2[a,c]			

[a] α-cellulose en *wheat straw* 1/2 zijn geen zuivere cellulose substraten. [b] *Wheat straw* ethanol organosolv. [c] *Wheat straw* ethanol organosolv + *bleached*. [d] Lignine-olie verkregen na reductieve fractionatie van berk (niet zelf uitgevoerd).

4.4.1 Hemicellulose substraten

Daar hemicellulose meer amorf is dan cellulose worden hemicellulose substraten ook getest bij mildere reactiecondities (minder zuur) en een aangepast temperatuurprogramma.

4.4.2 Houtsoorten

De vorming van lichte nafta vertrekkende van hout (één-pot proces) wordt nagegaan volgens de standaard reactieprocedure. Bijkomend worden ook reacties uitgevoerd met Ru/C. Verschillende houtsoorten met verschillende samenstelling worden hiertoe getest, zoals weergegeven in Tabel 2. De hoeveelheid hout dat initieel wordt toegevoegd aan het reactorvat is afhankelijk van de samenstelling en wordt zodanig gekozen dat telkens 2 g C_5-C_6 suikers aanwezig zijn.

Tabel 2: Overzicht van de verschillende houtsoorten en hun samenstelling volgens Van den Bosch *et al.*, 2015.

Houtsoort	Klason lignine (wt%)	*Extractives* (wt%)	C_6-suikers (C%)	C_5-suikers (C%)
Berk	19	3	39	21
Populier	21	4	44	15
Softwood	27	5	54	6
Miscanthus	24	2	39	22

4.4.3 Suikers en suiker-gerelateerde componenten

Vier verschillende suikers: xylose, xylitol, glucose en sorbitol worden getest in katalytische reacties met drie verschillende katalysatortypes (Rh/C, Ru/C en htTSA(2)Ru/C). Hiertoe wordt 1,3 g substraat; 2,4 g TSA; 0,5 g katalysator, 30 ml water en 10 ml *n*-decaan samengebracht in een reactorvat dat vervolgens vijfmaal wordt gespoeld met N_2 en onder een H_2-druk van 50 bar wordt gebracht. Voor het temperatuursprogramma wordt eerst zo snel mogelijk verwarmd tot 110 °C (start reactie) waarna de temperatuur wordt opgedreven tot 220 °C aan 2 °C/min. Na 5 h reactie wordt de reactor gekoeld in een ijsbad tot 9 °C waarna de druk wordt afgelaten en de reactor wordt geopend.

4.4.4 Modelcomponenten en effectieve stromen

In de omzetting van hout tot lichte nafta wordt het potentieel van reductieve lignocellulose fractionatie geëvalueerd. Dit proces resulteert in de vorming van een vaste suikerpulp (met katalysator) en een lignine-olie. Typisch wordt 2 g berk; 0,3 g Ru/C en 40 ml methanol samengebracht in een 100 ml batch Parr-reactor. De reactor wordt vervolgens gespoeld met N_2 en onder een H_2-druk van 30 bar gebracht. Het mengsel wordt geroerd op 700 rpm en de temperatuur wordt opgedreven tot 250 °C (Van den Bosch *et al.*, 2015). De procedure wordt zelf niet uitgevoerd en de bekomen stromen zijn afkomstig van de Sels-onderzoeksgroep. Om deze stromen te testen worden in de eerste plaats deoxygenatie experimenten uitgevoerd met modelcomponenten. Het gaat hier om zuivere substraten die het meest representatief zijn voor de respectievelijke stromen. Op basis van deze experimenten worden verder de eigenlijke stromen getest. Tabel 3 toont een overzicht van de verschillende stromen met respectievelijke modelcomponenten en reactiecondities.

Tabel 3: Overzicht van de geteste stromen en modelcomponenten met bijhorende reactiecondities.

Stroom	Modelcomponent(en)	Reactiecondities
Vaste suikerpulp	α-cellulose	Standaard reactieprocedure
Lignine-olie	2-Methoxy-4-propylfenol	Analoog aan 4.4.3
Vloeibare suikerfractie	Methyl β-D-xylopyranoside	Analoog aan 4.4.3
	Methyl α-D-glucopyranoside	Analoog aan 4.4.3

5 Karakterisatie van (ligno)cellulose

5.1 Thermogravimetrische analyse

Thermogravimetrische analyse (TGA) wordt uitgevoerd op een *TGA Q500* van *TA Instruments* ter bepaling van het watergehalte. De instrumentatie bestaat uit een oven, thermokoppel, warmtewisselaar, balans en roterende staalhouder. De substraten worden aangebracht op vooraf gecalcineerde en gewogen platina staalhouders. Vervolgens wordt onder zuurstofatmosfeer verwarmd tegen 4 °C/min tot een temperatuur van 250 °C. Het is tijdens dit verwarmingsproces dat het massaverlies van het substraat wordt gemeten. De data worden geanalyseerd met de software *TA Universal Analysis 2000*.

5.2 X-stralen diffractie

De kristalliniteit van de cellulose substraten wordt geanalyseerd met X-stralen diffractie (*X-ray diffraction*, XRD) op een diffractometer van het type *STOE Stadi P* met Ge(111) monochromator. De X-stralen worden gegenereerd door een CuK_{a1}-bron (λ = 0,154 nm) en de intensiteit wordt gemeten in het 2θ bereik tussen 0° en 62,5°. Bepaling van de kristalliniteit gebeurt aan de hand van de *XRD peak height method* ontwikkeld door Segal *et al.*, 1959:

$$\mathrm{Crl}(\%) = \frac{\mathrm{I}_{002} - \mathrm{I}_{\mathrm{AM}}}{\mathrm{I}_{002}} \cdot 100 \qquad (5)$$

met I_{002} de maximale intensiteit van het (002) vlak en I_{AM} de minimale intensiteit tussen de (10$\bar{1}$) en (021) reflectie.

5.3 Rasterelektronenmicroscopie

Rasterelektronenmicroscopie (*Scanning electron microscopy, SEM)* is een microscopische techniek ter visualisatie van het oppervlak. De substraten worden hiertoe aangebracht op een grafietlaagje en beladen met een goudlaagje *via sputter coating*. Coating van de sample is noodzakelijk voor een efficiënte geleiding van elektronen, reductie van schade door hitte en het verlenen van mechanische stabiliteit. Een elektronenbundel van 5 kV wordt ingestraald en detectie gebeurt met een elektronenmicroscoop van het type *Philips XL 30 FEG*.

5.4 Laser diffractie spectroscopie

De partikelgrootte van de verschillende substraten wordt opgemeten via Laser Diffractie Spectroscopie (*Laser diffraction spectroscopy*, LDS) via een Microtrac S 3500. Hiertoe wordt typisch 0,2 g staal aangebracht in een turbotrac autofeeder waarna de deeltjes worden gemeten met een TRI-LASER multi-detectie systeem. De verkregen data worden geanalyseerd met Microtrac flex 11.0.0.3 software.

5.5 Fourier-Transform-Infraroodspectroscopie

Voor Fourier-Transform-Infraroodspectroscopie (FT-IR), een techniek voor chemische structuurbepaling, worden KBr plaatjes van diverse (hemi)cellulose stalen voorbereid. De FT-IR spectra worden opgemeten op een FT-IR spectrofotometer van het type Bruker IFS 66v/S met een frequentie tussen 400 en 4000 cm^{-1}.

5.6 Viscositeitsmeting

De polymerisatiegraad van de verschillende cellulose substraten wordt bepaald op basis van viscositeitsmetingen en een aangekochte standaard (Norme NF G06-037). Typisch wordt 0,125 g (of 0,015 g indien een hoge DP wordt verwacht) cellulose opgelost in 50 ml van een 0,5 M koperethyleendiamine oplossing. Voor de bepaling van de viscositeit wordt de tijdsduur gemeten die nodig is voor het substraat (in oplossing) om te vloeien tussen twee punten van een capillaire viscometer (Schott Geräte) in een waterbad bij 30 °C. Op basis van de opgemeten tijden voor de verschillende stalen (t) en de blanco (t_0) kan de specifieke viscositeit (η_a) bepaald worden via de empirische formule:

$$\eta_a = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{t - t_0}{t} \qquad (6)$$

met η/η_0 de relatieve viscositeit. Vervolgens kan $\eta.C$ bepaald worden met behulp van de aangekochte standaard. Daar de concentratie C (uitgedrukt in droge cellulose massa per 100 ml oplossing) gekend is, kan eenvoudig de viscositeit bepaald worden en verder de polymerisatiegraad via de formule (α = 1 en K = 0,0075):

$$DP_v^a = \frac{\eta}{K} \qquad (7)$$

6 Analyse van het reactieproduct

6.1 Chromatografische scheiding via gaschromatografie

De productsamenstelling van het reactiemengsel (apolaire fase) wordt bepaald via gaschromatografie (GC). Hiertoe wordt gebruik gemaakt van een *Hewlett Packard HP 5890* gaschromatograaf met een 60 m lange HP 1 kolom (diameter: 0,320 mm; filmdikte: 1 μm). Deze apolaire kolom bestaat uit 100 % dimethyl-polysiloxaan zodat de scheiding voornamelijk gebeurt op basis van verschil in kookpunt. De parameters van de GC-analysemethode op de kolom worden weergegeven in Tabel 4.

Tabel 4: Parameters van de GC-analysemethode op een HP 1 kolom.

Parameter	Waarde
Injectievolume	1 μl
Temperatuur injector	280 °C
Draaggas	N_2
Detector	Vlamionisatiedetector
Temperatuur detector	300 °C
Begintemperatuur kolom	100 °C
Verwarmingssnelheid 1	25 °C/minuut
Eindtemperatuur 1	140 °C
Verwarmingssnelheid 2	25 °C/minuut
Eindtemperatuur 2	290 °C

6.2 Kwantitatieve bepaling van de componenten in de apolaire fase

Analyse van het chromatogram geeft informatie omtrent de identificatie en kwantificatie van de individuele componenten in het reactiemengsel. De identificatie gebeurt op basis van experimenteel bepaalde retentietijden. De oppervlakte onder de productpieken is dan weer evenredig met de concentratie van de producten in het staal. Om de concentraties van de aanwezige producten te bepalen, moet daarnaast ook nog de sensitiviteitsfactor (SF) van elke component in rekening worden gebracht. De bepaling van deze sensitiviteitsfactoren gebeurt op basis van verdunningsreeksen voor elke component afzonderlijk. Uit analyse van deze verdunningsreeksen worden dan ijklijnen opgesteld die de verhouding van de piekoppervlakken van de component en de externe standaard uitzetten

ten opzichte van de molaire verhouding van de component en de externe standaard. De sensitiviteitsfactor wordt vervolgens bepaald door vergelijking 8, waarbij *n*-octaan als externe standaard wordt gebruikt. Wanneer de massa van de externe standaard bij elke analyse nauwkeurig wordt genoteerd, kan de onbekende massa van de component bepaald worden.

$$SF_X = \frac{\frac{A_{ES}}{m_{ES}}}{\frac{A_X}{m_X}} \qquad \rightarrow \qquad m_X = \frac{A_X}{\frac{A_{ES}}{m_{ES}}} \tag{8}$$

De uiteindelijke opbrengsten worden uitgedrukt in mol% C (voorgesteld met % in deel 3) en gevonden als:

$$\text{Opbrengst (mol\% C)} = \frac{\#\text{ mol C in product}}{\#\text{ mol C in feedstock}} \cdot 100 \tag{9}$$

Bepaling van het aantal mol C in het product gebeurt op basis van de hierboven beschreven parameters (retentietijd en SF). Om het aantal mol C in de *feedstock* te bepalen, dient in de eerste plaats het experimenteel bepaalde watergehalte afgetrokken te worden van de initieel toegevoegde hoeveelheid substraat. Via het moleculair gewicht van het substraat en het aantal koolstoffen in elke component kan nu eenvoudig het aantal mol koolstof in de reactor berekend worden.

6.3 Chromatografische scheiding via vloeistofchromatografie

De productsamenstelling van de polaire fase wordt bepaald via vloeistofchromatografie (*high-performance liquid chromatography*, HPLC) op een *Agilent 1200 series Liquid Chromatograph*. Deze chromatograaf is uitgerust met een brekingsindex-detector en een *Metacarbo67 C* kolom met een lengte van 30 cm en een diameter van 6,5 mm. Voor de bereiding van de stalen wordt 1 ml $CsCO_3$ toegevoegd aan 1 ml van de polaire fase opdat het staal een pH waarde van 7 heeft. Hiervan wordt telkens 10 µl geïnjecteerd en over de kolom (op een temperatuur van 85 °C) gestuurd met MilliQ water als eluens en een stroomsnelheid van 0,5 ml/min. Analoog aan sectie 6.2 wordt ook hier gewerkt met experimenteel bepaalde retentietijden en piekoppervlakken voor een kwantitatieve bepaling van de componenten.

Deel 3: Resultaten en discussie

7 Inleiding

De valorisatie van hout tot vloeibare alkanen, meer specifiek lichte nafta, staat centraal binnen deze masterproef en wordt verwezenlijkt via twee concrete doelstellingen die uiteenvallen in vier hoofdstukken.

In het eerste hoofdstuk wordt de invloed van cellulose eigenschappen op alkaanopbrengsten bestudeerd. Verschillende cellulose substraten die onderlig verschillen in kristalliniteit, partikelgrootte en polymerisatiegraad, worden hiertoe getest in katalytische deoxygenatie reacties. De aandacht wordt hierbij voornamelijk gevestigd op de karakterisatie en hoe deze fysische eigenschappen kunnen bijdragen tot een efficiëntere katalytische conversie.

Het tweede hoofdstuk neemt de duurzaamheid van het katalytisch proces onder de loep. Eerst worden twee theoretische concepten uitgewerkt voor groene H_2-productie. Op basis van de hieruit verkregen informatie wordt een potentiële bioraffinaderij voorgesteld, uitgaande van de beste HDO reactie uit hoofdstuk 8.

In het derde hoofdstuk wordt de transitie van zuivere cellulose naar hout bestudeerd. Zo worden eerst cellulose substraten getest met een minimale hoeveelheid onzuiverheden, gevolgd door experimenten met nevenstromen en uiteindelijk hout in zijn geheel. Verscheidene houtsoorten worden getest en geëvalueerd in één-pot processen met de focus op het vinden van optimale condities voor een efficiënte valorisatie van de verschillende houtcomponenten.

Het vierde en laatste hoofdstuk bespreekt de valorisatie van hout via reductieve katalytische fractionatie. Deze veelbelovende technologie produceert een vaste suikerpulp en een lignine-olie die elk afzonderlijk kunnen gevaloriseerd worden (Van den Bosch *et al.*, 2015). De verschillende productstromen worden getest op basis van experimenten met modelsubstraten (*proof-of-concept*). Vanuit deze experimenten wordt een aanzet gegeven voor de belangrijkste uitdagingen in verder onderzoek.

8 Cellulose-variatie

In dit eerste hoofdstuk wordt de invloed van substraatvariatie op alkaanopbrengsten bestudeerd. Hiertoe worden veel gebruikte zuivere cellulose poeders (Avicel PH-101 en verschillende Sigmacell celluloses) en minder voorkomende cellulose substraten (Vivapur en whatman filters), die fysisch verschillend zijn, getest. Drie belangrijke fysische eigenschappen met betrekking tot de karakterisatie en verwerking van celulose worden geëvalueerd: kristalliniteit, partikelgrootte en polymerisatiegraad (Hendriks & Zeeman, 2009). Karakterisatie van de verschillende celluloses gebeurt via de technieken beschreven in hoofdstuk 5. De verschillende zuivere celluloses met bijhorende opbrengsten en karakteristieken staan samengevat in Tabel 7.

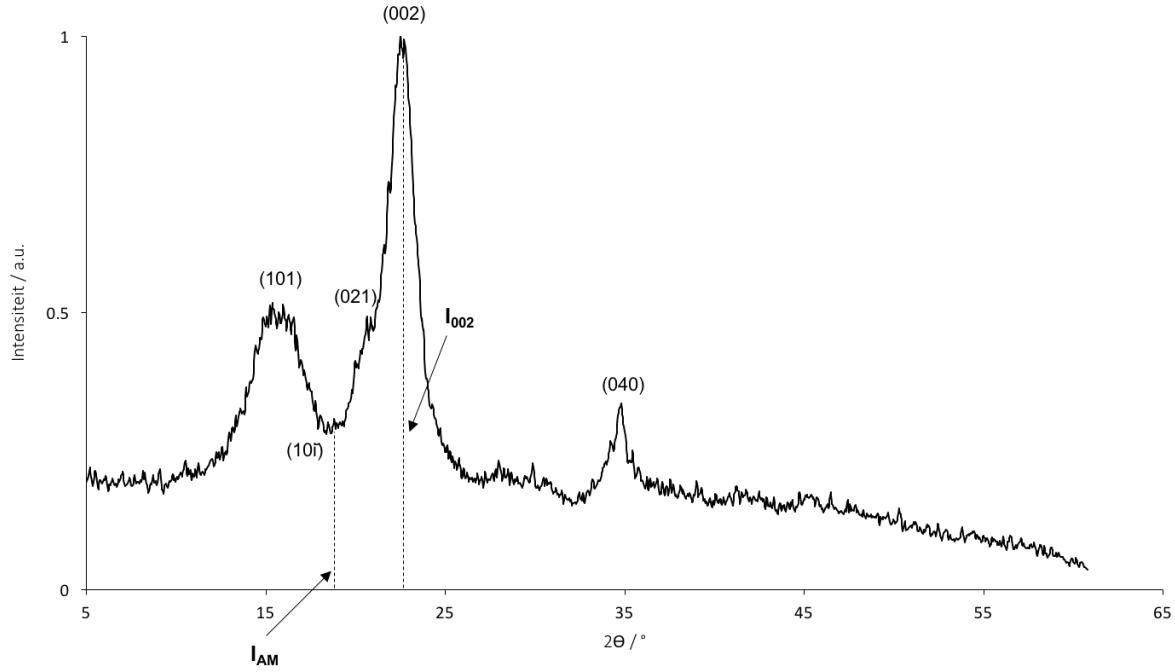
8.1 Kristalliniteit

De mechanische, thermische en vloei-eigenschappen van polymeren worden in belangrijke mate bepaald door de kristalliniteit, die de graad van structurele orde weerspiegelt (Clasen, 2015). De kristalliniteit van de cellulose substraten wordt opgemeten via XRD en een diffractogram van Avicel PH-101 wordt weergegeven in Figuur 8. Voor cellulose poeders kunnen vijf kristalvlakken onderscheiden worden: (101), (10$\bar{1}$), (021), (002) en (040). Op basis van de maximale intensiteit (I_{002}) van de (002) reflectie en de minimale intensiteit (I_{AM}) tussen de (002) en (101) reflectie, kan de kristalliniteit eenvoudig berekend worden via de reeds beschreven *XRD peak height method* (zie hoodstuk 5, sectie 5.2).

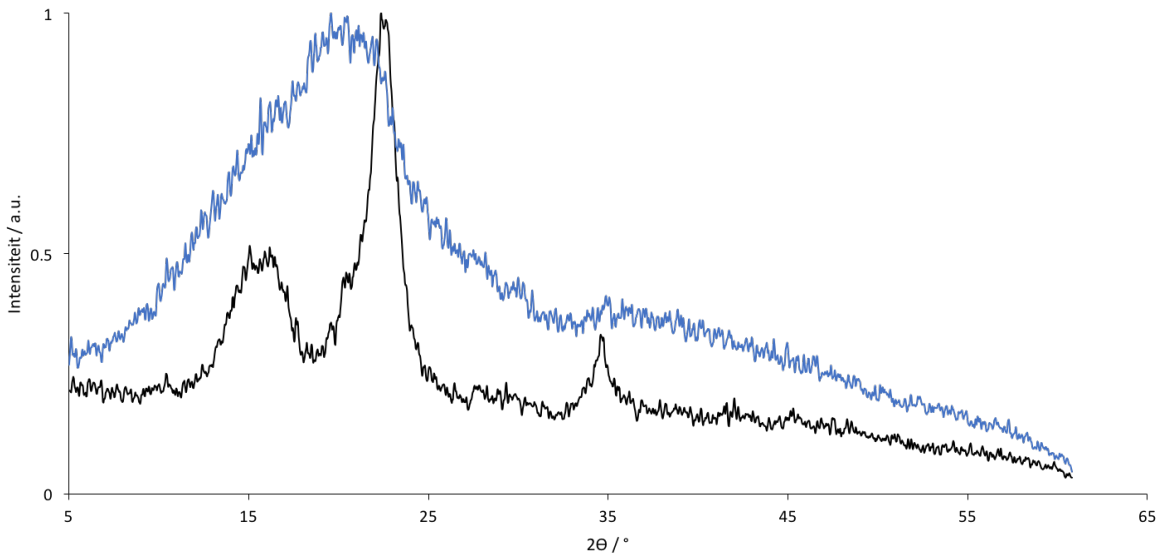
De invloed van de kristalliniteit op de opbrengsten aan lichte nafta wordt bestudeerd door *ball-milling* van Avicel cellulose. Deze voorbehandeling leidt tot disruptie van de aanwezige waterstofbindingen met als gevolg een betere toegankelijkheid van de β-glycosidische bindingen en een toename van de amorficiteit (Van de Vyver *et al.*, 2010). Na 6 h *ball-milling* is de kristalliniteit afgenomen van 79 Crl% tot minder dan 5 Crl% (Tabel 7), wat ook weerspiegeld wordt in Figuur 9. Het diffractogram van Avicel cellulose vertoont duidelijke pieken terwijl een amorfe bult waar te nemen is voor *ball-milled* Avicel cellulose.

Wanneer de opbrengsten aan lichte nafta voor de verschillende Avicel celluloses met elkaar vergeleken worden, dan kan worden vastgesteld dat de kristalliniteit geen invloed heeft op de efficiëntie van het katalytisch systeem. Vanuit industrieel oogpunt is dit een interessant gegeven daar geen voorafgaande behandelingen, met betrekking tot het meer

amorf maken, nodig zijn voor een efficiënte katalytische conversie tot lichte nafta.



Figuur 8: Diffractogram van Avicel PH-101 opgemeten via XRD met aanduiding van de intensiteiten nodig voor de berekening van de kristalliniteit. Ook de pieken die overeenstemmen met de respectievelijke kristalvlakken worden weergegeven.



Figuur 9: Diffractogram van Avicel PH-101 (zwart) en Avicel PH-101 na 6 h *ball-milling* (blauw).

8.2 Partikelgrootte

De partikelgrootte verdelingen van de verschillende cellulose substraten, opgemeten door middel van LDS, worden weergegeven in Bijlage B. De invloed van deze eigenschap op de alkaanopbrengsten is meer uitgesproken en Tabel 5 toont de opbrengsten aan lichte nafta voor de commerciële Avicel en Sigmacell celluloses ten opzichte van de partikelgrootte. Deze resultaten tonen een positieve correlatie tussen de partikelgrootte en de alkaanopbrengsten. Zo heeft Sigmacell Type 101, met een partikelgrootte van 16 μm, een opbrengst van 51% lichte nafta alkanen terwijl Sigmacell Type 50, met een partikelgrootte van 97 μm, een opbrengst van 65% heeft.

Tabel 5: Opbrengsten aan lichte nafta alkanen in functie van de partikelgrootte voor verschillende cellulose substraten.

			Opbrengst (%)
Type cellulose	Voorbehandeling	Partikelgrootte (μm)	Lichte nafta[a]
Avicel PH - 101	Geen	68	62
	Ball-milling 0,5 h	56	57
	Ball-milling 2 h	56	58
	Ball-milling 6 h	57	62
Sigmacell Type 20	Geen	29	56
Sigmacell Type 50	Geen	97	65
Sigmacell Type 101	Geen	16	51

[a] Lichte nafta: *n*-butaan, *n*-pentaan, *n*-hexaan, 2-methylpentaan, 3-methylpentaan, methylcyclopentaan en cyclohexaan.

Om deze waarneming te bevestigen werd selectief gezocht naar een cellulose substraat met een grotere partikelgrootte dan deze weergegeven in Tabel 5. Vivapur cellulose, dat een een partikelgrootte van 204 μm heeft, werd geselecteerd en getest voor en na zeven in twee fracties. De fractie groter dan 125 μm heeft een partikelgrootte die bijna driemaal zo groot is als de partikelgrootte van de fractie kleiner dan 125 μm, wat duidelijk te zien is in de partikelgrootte verdelingen van de drie Vivapur celluloses (Figuur 10a). Meer visueel kan dit verschil in partikelgrootte waargenomen worden via SEM-afbeeldingen van de verschillende substraten, zoals weergegeven in Figuur 10c. Katalytische reacties met beide fracties onthullen een 10% toename in opbrengst aan lichte nafta voor de grote fractie.

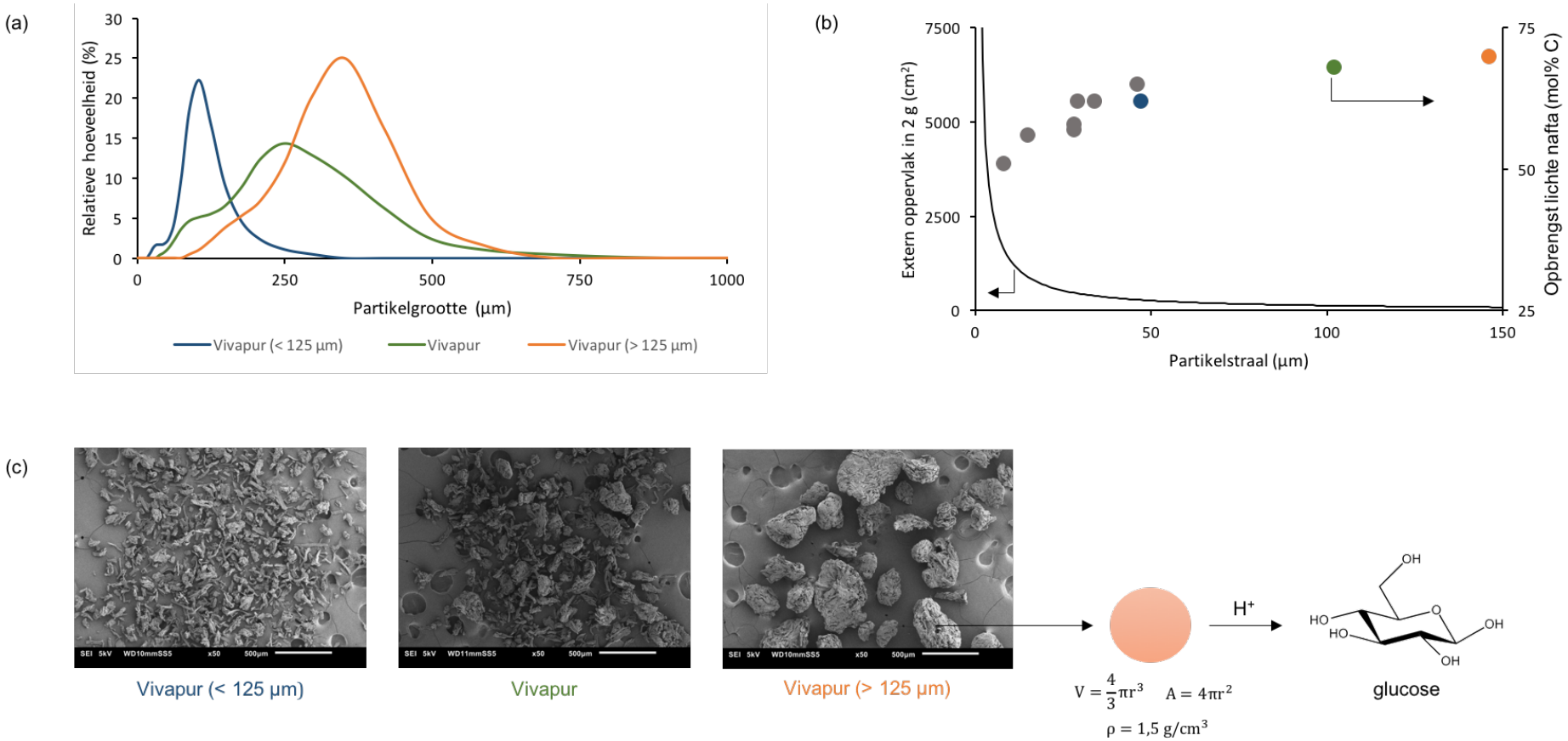
Opvallend met betrekking tot de SEM-afbeeldingen van de drie Vivapur celluloses, alsook deze van andere cellulose substraten weergegeven in Figuur 21 (zie Bijlage C), is de sfericiteit van de cellulose partikels. Uitgaande van sferische cellulose partikels en een constante cellulose dichtheid van 1,5 g/cm^3, kan een plot worden opgesteld die het extern oppervlak samen met de opbrengst aan lichte nafta uitzet in functie van de partikelstraal (Figuur 10b). Het extern oppervlak is één van de belangrijkste factoren in de zure hydrolyse van cellulose aangezien het zuur daarop zijn werking uitoefent (Arantes & Saddler, 2011; Maurer *et al.*, 2012; Sasaki *et al.*, 1998). Via de formules voor volume en oppervlak van een sfeer kan een correlatie gevonden worden tussen de partikelstraal en het extern oppervlak (Figuur 10c). Met het gegeven dat telkens 2 g cellulose wordt toegevoegd aan de reactor, kan volgende uitdrukking geschreven worden:

$$V_{sfeer} = \frac{r_{partikel}}{3} \cdot A_{sfeer} = 1{,}33\ cm^3 \qquad (10)$$

waarin de correlatie tussen het extern oppervlak (A_{sfeer}) en partikelstraal (r) zit vervat als:

$$A_{sfeer} = \frac{3{,}99\ cm^3}{r_{partikel}} \qquad (11)$$

Wat meteen opvalt in Figuur 10b is de exponentiële afname van het extern oppervlak in functie van de partikelstraal, terwijl de opbrengst aan lichte nafta volgens een omgekeerde trend toeneemt. In de sterk zure omgeving zullen reactie-intermediairen zoals HMF aanleiding geven tot vorming van nevenproducten zoals humines, dat bovendien meer uitgesproken is bij hogere suikerconcentraties (Patil & Lund, 2011; Ooms *et al.*, 2014). De verdere omzetting tot lichte nafta alkanen is hierdoor minder efficiënt met lagere opbrengsten tot gevolg. Grote partikels hebben minder extern oppervlak zodat de zure katalysator minder oppervlak ter beschikking heeft voor zijn hydrolyse activiteit. Dit leidt tot een meer graduele vrijgave van glucose en lagere suikerconcentraties zodat de conversie ervan tot lichte nafta efficiënter gebeurt. Voor kleine cellulose partikels daarentegen, die veel meer extern oppervlak hebben, wordt tegelijkertijd veel meer glucose vrijgezet zodat meer nevenproducten gevormd worden en de totale opbrengsten lager zijn.



Figuur 10: Partikelgrootte verdelingen van de drie Vivapur celluloses opgemeten via LDS (a). Extern oppervlak en opbrengst aan lichte nafta in functie van de partikelstraal (b). Voor de berekening van het extern oppervlak wordt uitgegaan van sferische cellulose partikels en een constante cellulose dichtheid van 1,5 g/cm^3. SEM-afbeeldingen (vergroting: x50) van de drie Vivapur celluloses en een schematische voorstelling van een cellulose partikel met bijhorende formules voor volume en oppervlakte (c).

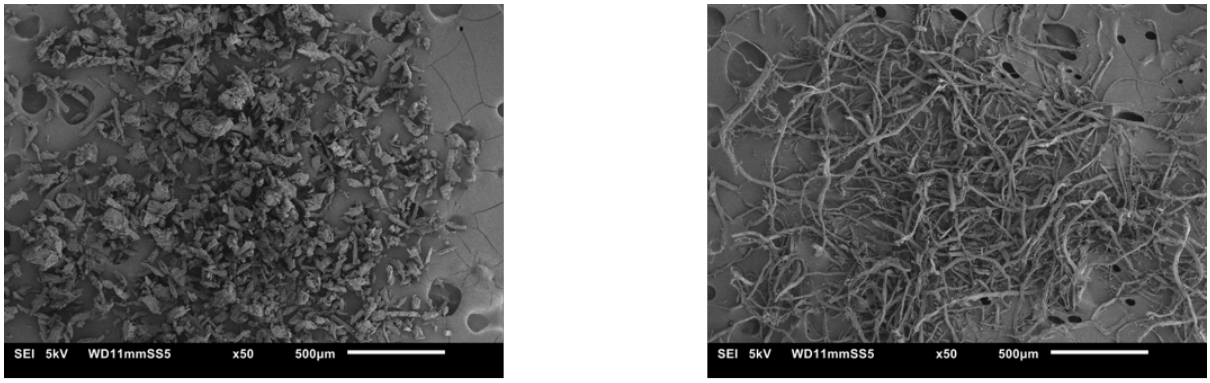
8.3 Polymerisatiegraad

De laatste fysische eigenschap die wordt onderzocht is de polymerisatiegraad, uitgedrukt in aantal anhydroglucose-eenheden per keten. De DP van de verschillende substraten wordt bepaald via viscositeitsmetingen en een aangekochte standaard (Norme NF G06-037). Om de invloed van deze eigenschap op de alkaanopbrengsten te evalueren, worden drie whatman filters, gekend om hun hoge DP, onderzocht (Hubbell & Ragauskas, 2010). Ondanks deze substraten minder gebruikelijk zijn, tonen de IR-spectra duidelijke overeenkomsten met Avicel en Sigmacell cellulose (zie Bijlage D). Een overzicht van de berekeningen voor de drie substraten is te vinden in Tabel 6.

Een eerste manier om een beeld te krijgen over de DP van een substraat is het gebruik van SEM. Figuur 11 toont SEM-afbeeldingen van Sigmacell Type 50 cellulose en Whatman filter 4 cellulose met respectievelijk een DP van 165 en 685. In tegenstelling tot Sigmacell, dat gekenmerkt wordt door verschillende cellulose partikels, heeft Whatman filter 4 een zeer dense vezelachtige structuur met lange ketens (zie ook Bijlage C, Figuur 22). Ondanks geen duidelijke correlatie bestaat tussen de polymerisatiegraad en de alkaanopbrengsten, zijn de hoge opbrengsten voor de Whatman cellulose filters opvallend. Dit wijst erop dat niet alleen grote partikels, maar ook een dens vezelachtig netwerk aanleiding geeft tot hoge alkaanopbrengsten in dit specifiek katalytisch systeem.

Tabel 6: Bepaling van de DP voor de drie whatman filters op basis van viscositeitsmetingen. De toegepaste formules zijn terug te vinden in sectie 5.6 van deel 2.

Meting	Blanco	Whatman filter 1	Whatman filter 4	Whatman filter 5
1 (s)	134,26	169,39	155,09	157,21
2 (s)	133,76	170,53	156,88	156,09
3 (s)	134,57	170,98	156,38	157,04
Gewicht staal (g)		0,015	0,015	0,0149
Watergehalte staal (%)		1,628	1,426	1,216
Gemiddelde tijd (s)	134,20	170,35	156,12	156,78
Standaardafwijking (s)	0,41	0,64	0,92	0,60
η_a		0,27	0,16	0,17
[η]. C		0,249	0,152	0,161
[η]		8,437360224	5,139962532	5,469189913
DP_V		**1125**	**685**	**729**



Sigmacell Type 50 Whatman filter 4

Figuur 11: SEM-afbeeldingen van Sigmacell Type 50 en Whatman filter 4. Vergroting: x50.

8.4 Vergelijkende analyse en besluit

Twee belangrijke aspecten voor de verwezenlijking van hoge alkaanopbrengsten zijn grote partikels of een dense vezelachtige structuur. De kristalliniteit blijkt de alkaanopbrengsten niet te beïnvloeden en om de gehele invloed van DP te evalueren, dienen meer substraten getest te worden. Tabel 7 toont een overzicht van al deze eigenschappen, met bijhorende alkaanopbrengsten, voor de verschillende geteste cellulose substraten.

Een belangrijk gegeven met betrekking tot de partikelgrootte om hoge alkaanopbrengsten te bekomen, is de graduele vrijgave van glucose in oplossing dat op twee mogelijke manieren kan gerealiseerd worden. In de eerste plaats kan gewerkt worden in batch-modus met cellulose substraten die grote partikelgroottes hebben (zie supra). Een tweede mogelijke oplossing is het gebruik van een fed-batch systeem waarin cellulose gradueel kan toegevoegd worden. Zo ligt de cellulose concentratie in de reactor lager (minder extern oppervlak) en is op elk moment minder thermolabiel glucose aanwezig zodat de verdere degradatie ervan verhinderd wordt (Ooms *et al.*, 2014). Om dit te simuleren worden een aantal experimenten uitgevoerd met meer en minder substraat in plaats van de gebruikelijke 2 g. Een experiment met 4 g Sigmacell Type 50 cellulose vertoont 23% minder opbrengst aan lichte nafta in vergelijking met het 2 g experiment, wat de trend in Figuur 10b bevestigd. De toename in alkaanopbrengsten indien 1 g en 1,5 g cellulose worden getest, is relatief gezien veel minder (zo'n 2 – 4%) dan wanneer 4 g wordt getest. Ook dit ligt in lijn met Figuur 10b waarin een plateau wordt bereikt voor de opbrengsten bij kleine externe oppervlakken. Al deze waarnemingen suggereren dat het verwezenlijken van nog hogere

alkaanopbrengsten enkel mogelijk is door in te spelen op andere aspecten van het katalytisch systeem, zoals katalysator, temperatuur en solvent.

De DP's van de verschillende geteste cellulose substraten, met uitzondering van Sigmacell Type 50 en Whatman filters, zijn weinig verschillend en allemaal kleiner dan 200. Ennaert *et al.* toonde recent aan dat de impact van DP op de reductieve hydrolyse van cellulose tot hexitolen pas tot uiting komt voor een DP groter dan 200. De invloed van DP op de efficiëntie van het systeem is verwaarloosbaar wanneer deze kleiner is dan 200 eenheden (Ennaert *et al.*, 2016). Om de invloed van polymerisatiegraad op alkaanopbrengsten beter te kunnen bestuderen, dienen dus meer cellulose substraten getest worden die sterker variëren in DP.

Tot slot dient opgemerkt te worden dat de meeste katalytische systemen, bijvoorbeeld de één-pot alkaansynthese ontwikkeld door Tomishige *et al.*, een meer toegankelijk en gedegradeerd cellulose vereisen. Bovenstaande observaties suggereren echter een minimum aan voorbehandelingen voor dit katalytisch systeem. Een mogelijke verklaring hiervoor is de verschillende reactieroute die beide systemen doorlopen, alsook de uiteenlopende reactiecondities. In het systeem van Tomishige *et al.* wordt gewerkt met een zure heterogene katalysator die een meer toegankelijke cellulose vereist. *Ball-milling* verhoogt namelijk de opbrengsten (van 49% naar 83%) aan *n*-hexaan bij 190 °C en verlaagt de reactietijd (van 24 u naar 12 u) drastisch. De reactieroute verloopt via het stabiele sorbitol dat verdere hydrogenolyse ondergaat tot *n*-hexaan (Liu *et al.*, 2014). Voor het hierboven beschreven katalytisch systeem is de reactietijd sneller omwille van (i) de betere interactie tussen de homogene zure katalysator en cellulose, en (ii) de hogere reactiviteit van de reactie-intermediairen. De opbrengsten daarentegen zijn lager (Tabel 7) maar het feit dat voorbehandelingen tot een minimum dienen gereduceerd te worden, is interessant voor de industriële bioraffinaderij. Voorbehandelingen brengen namelijk een enorme kost met zich mee wat dit systeem economisch gezien ten gunste komt (Agbor *et al.*, 2011). Bovendien maakt het systeem van Tomishige ook gebruik van duurdere katalysatormaterialen (Ir-ReO_x/SiO_2) in tegenstelling tot Ru/C (Liu *et al.*, 2014). Zo kost bijvoorbeeld 1 kg Ir zo'n 14 800 euro terwijl 1 kg Ru zo'n 1190 euro kost. De prijzen voor de verschillende edelmetalen zijn terug te vinden in Bijlage E.

Tabel 7: Eigenschappen en opbrengsten van de verschillende geteste cellulose substraten. Afkorting: n.b., kon niet bepaald worden.

		Eigenschappen			Opbrengst (%)		
Type cellulose	Voorbehandeling	Kristalliniteit (Crl%)	Partikelgrootte (µm)	DP (# eenheden)	*n*-Hexaan	Andere alkanen[a]	Lichte nafta
Avicel PH-101	Geen	79	68	161	46	16	62
	Ball-milling 0,5 h	53	56	149	42	15	57
	Ball-milling 2 h	< 5	56	137	42	16	58
	Ball-milling 6 h	< 5	57	116	46	16	62
Sigmacell Type 20	Geen	76	29	168	41	15	56
Sigmacell Type 50	Geen	80	91	165	47	18	65
Sigmacell Type 101	Geen	48	16	442	38	13	51
Whatman filter 1	Geen	69	n.b.	1125	46	19	65
Whatman filter 4	Geen	65	n.b.	685	49	20	69
Whatman filter 5	Geen	61	n.b.	729	47	19	66
Vivapur	Geen	78	204	170	49	19	68
	Zeven: < 125 µm	74	93	179	45	17	62
	Zeven: > 125 µm	80	291	170	51	19	70

[a] Andere alkanen: *n*-butaan, *n*-pentaan, 2-methylpentaan, 3-methylpentaan, methylcyclopentaan en cyclohexaan

9 Duurzaamheid van het katalytisch proces

Het identificeren en opbouwen van een duurzaam deoxygenatie proces voor de toekomstige bioraffinaderij vormt een belangrijke uitdaging binnen de context van een biogebaseerde samenleving. Naast het gebruik van biomassa als chemische *feedstock* zijn ook het (her)gebruik van CO_2, de integratie van hernieuwbare energie (bijvoorbeeld zonne-energie), alsook de valorisatie van afvalstromen belangrijke stappen in de realisatie ervan (Abate *et al.*, 2015). Een interessant concept binnen dit scenario is de productie van H_2 uit niet-fossiele bronnen. De dag van vandaag is de grootste hoeveelheid H_2 afkomstig van *steam-methane reforming* (SMR), een endotherm katalytisch proces waarin stoom bij hoge temperaturen wordt gebruikt voor de productie van H_2 uit aardgas (U.S. Department of Energy, 2016). De totstandkoming van een duurzame bio-economie vereist echter het gebruik van hernieuwbare bronnen voor H_2-productie, bijvoorbeeld zonne-energie of biomassa. De zoektocht naar nieuwe technologieën voor groene H_2-productie is de laatste jaren een *hot topic* geworden als gevolg van het grote potentiaal van H_2 als energiebron. Veelbelovende groene technologieën zijn onder andere fotokatalytische watersplitsing, APR en biomassa gasificatie (Dincer, 2012; Huber *et al.*, 2005).

In dit hoofdstuk worden twee theoretische concepten voorgesteld voor de productie van hernieuwbare lichte nafta op een koolstof- en waterstofneutrale manier. Na deze uitwerking worden deze twee modellen toegepast op de beste HDO reactie uit hoofdstuk 8: Vivapur (> 125 μm) cellulose (Tabel 7). Op die manier wordt een eerste stap gezet in de ontwikkeling van een algeheel duurzaam katalytisch proces.

9.1 Model 1: van glucose tot *n*-hexaan

Voor dit eerste theoretisch concept wordt een model ontworpen dat de 100% selectieve productie van *n*-hexaan, modelcomponent in de HDO van cellulose, uit glucose verondersteld. Wanneer een netto consumptie van 7 moleculen H_2 per glucose eenheid in rekening wordt gebracht, dan kan HDO van *n*-hexaan tot glucose geschreven worden als:

$$C_6H_{12}O_6 + 7\ H_2 \leftrightarrow C_6H_{14} + 6\ H_2O \qquad (12)$$

Om *n*-hexaan te kunnen produceren op een koolstof- en waterstofneutrale manier, wordt een strategie in het model geïmplementeerd. Deze omvat *steam reforming* van *n*-hexaan tot synthesegas dat, volgens het principe van Le Châtelier-Braun, typisch plaatsgrijpt bij hoge temperaturen (700 – 1000 °C) en lage drukken (10 bar).

$$C_6H_{14} + 6\ H_2O \longleftrightarrow 6\ CO + 13\ H_2 \quad (13)$$

Gekoppeld aan *steam reforming* is de exotherme WGSR:

$$6\ CO + 6\ H_2O \longleftrightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2 \quad (14)$$

zodat volgende totaalreactie kan geschreven worden:

$$C_6H_{14} + 12\ H_2O \longleftrightarrow 6\ CO_2 + 19\ H_2 \quad (15)$$

Indien voor reacties (12) en (15) het verbruik en de productie van H_2 wordt gelijkgesteld, dan kan theoretisch berekend worden hoeveel *n*-hexaan maximaal kan geproduceerd worden (indien een deel van het geproduceerde *n*-hexaan wordt gebruikt voor H_2-productie) om een volledig koolstof- en waterstofneutraal proces te verwezenlijken.

$$19\ C_6H_{12}O_6 + 133\ H_2 \longleftrightarrow 19\ C_6H_{14} + 114\ H_2O \quad (16)$$

$$7\ C_6H_{14} + 84\ H_2O \longleftrightarrow 42\ CO_2 + 133\ H_2 \quad (17)$$

$$19\ C_6H_{12}O_6 \longleftrightarrow 12\ C_6H_{14} + 60\ H_2O + 42\ CO_2 \quad (18)$$

Uit reactievergelijking (18) blijkt dat 63,2% *n*-hexaan (19 eenheden glucose ten opzichte van 12 eenheden *n*-hexaan) op een volledig koolstof- en waterstofneutrale manier kan geproduceerd worden en dus dient 36,8% van het gevormde *n*-hexaan gebruikt te worden voor *steam reforming* (Figuur 12). De cyclus wordt volledig gesloten indien de vrijgekomen CO_2 wordt gebruikt voor (artificiële) fotosynthese.

Om de energie-efficiëntie van het systeem in kaart te brengen, kunnen de energiestromen voor de verschillende reacties bepaald worden. Via de wet van Hess en de

standaard vormingsenthalpieën($\Delta H_f°$), waarvan de waarden te vinden zijn in Bijlage F, kan de verandering in enthalpie eenvoudig berekend worden (Atkins, 1982).

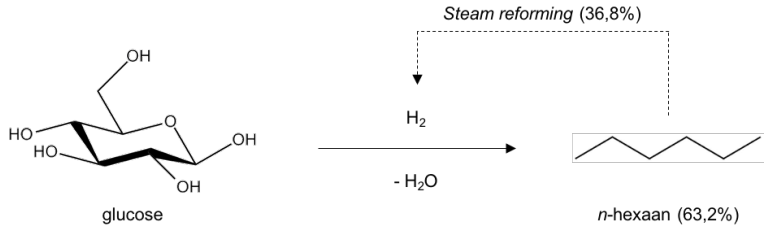
HDO van glucose:

$\Delta H_{f,HDO}° = [19\ (-167{,}4\ kJ/mol) + 114\ (-241{,}8\ kJ/mol)] – [19\ (-1273{,}3\ kJ/mol)] = -6553{,}1\ kJ/mol$

Steam reforming van *n*-hexaan:

$\Delta H_{f,SR}° = [42\ (-393{,}5\ kJ/mol)] – [7\ (-167{,}4\ kJ/mol) + 84\ (-241{,}8\ kJ/mol)] = 4956\ kJ/mol$

Deze thermodynamische berekeningen tonen aan dat de energie die vrijkomt tijdens de HDO van glucose, voldoende is om de daarop volgende *steam reforming* van *n*-hexaan te laten doorgaan. Bijgevolg moet dus geen externe energie aan het systeem worden toegevoegd.



Figuur 12: Theoretisch model voor de duurzame, 100% selectieve productie van *n*-hexaan uit glucose.

9.2 Model 2: van glucose tot benzeen

Katalytische *reforming* van *n*-hexaan tot benzeen is een interessante toepassing voor de petrochemische industrie daar benzeen een belangrijke component is voor de aromaatchemie. Bovendien leidt dehydrocyclisatie van *n*-hexaan tot vorming van H_2 en is mogelijk met een Ge-ZSM-5 zeoliet, uitgewisseld met Cs en geïmpregneerd met Pt, bij hoge temperaturen (475 – 550 °C) en lage drukken (0,35 – 20 bar) (Ghosh *et al.*, 2015). Analoog aan Model 1 kan een stelsel van reactievergelijkingen worden geschreven waarin consumptie en verbruik van H_2 worden gelijkgesteld.

$$5\ C_6H_{12}O_6 + 35\ H_2 \longleftrightarrow 5\ C_6H_{14} + 30\ H_2O \quad (19)$$

$$4\ C_6H_{14} \longleftrightarrow 4\ C_6H_6 + 16\ H_2 \quad (20)$$

$$C_6H_{14} + 12\ H_2O \longleftrightarrow 6\ CO_2 + 19\ H_2 \quad (21)$$

$$5\ C_6H_{12}O_6 \longleftrightarrow 4\ C_6H_6 + 18\ H_2O + 6\ CO_2 \qquad (22)$$

Op basis van vergelijking (20) blijkt dat 80% benzeen kan geproduceerd worden op een volledig koolstof- en waterstofneutrale manier, of anders gezegd dient 20% van het gevormde *n*-hexaan gebruikt te worden voor *steam reforming* (Figuur 13).

Analoog aan Model 1 kunnen de energiestromen berekend worden voor de verschillende stappen van de cyclus. Ook nu levert HDO van glucose voldoende energie voor *steam reforming* en bijkomend voor dehydrocyclisatie van *n*-hexaan.

<u>HDO van glucose:</u>

$\Delta H_{f,HDO}^{\circ}$ = [5 (-167,4 kJ/mol) + 30 (-241,8 kJ/mol)] – [5 (-1273,3 kJ/mol)] = -1724,5 kJ/mol

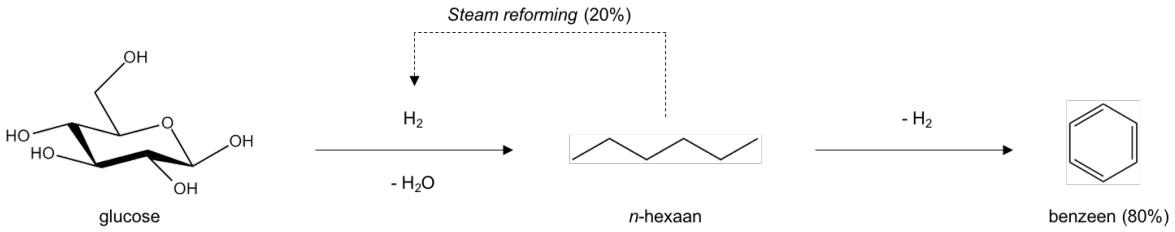
<u>Dehydrocyclisatie van *n*-hexaan:</u>

$\Delta H_{f,DHC}^{\circ}$ = [4 (49,1 kJ/mol)] – [4 (-167,4 kJ/mol)] = 866 kJ/mol

<u>*Steam reforming* van *n*-hexaan:</u>

$\Delta H_{f,SR}^{\circ}$ = [6 (-393,5 kJ/mol)] – [(-167,4 kJ/mol) + 12 (-241,8 kJ/mol)] = 708 kJ/mol

De totale verandering in enthalpie voor het proces kan gevonden worden als $\Delta H_{f,HDO}^{\circ}$ - ($\Delta H_{f,DHC}^{\circ}$ + $\Delta H_{f,SR}^{\circ}$) en bedraagt -150,5 kJ/mol.



Figuur 13: Theoretisch model voor de duurzame, 100% selectieve productie van benzeen uit glucose.

9.3 Bioraffinaderij-concept

In de modellen zoals hierboven beschreven, werd telkens uitgegaan van 100% selectiviteit voor een bepaald product. In een typische HDO reactie van cellulose tot lichte nafta worden echter verschillende componenten gevormd zodat het interessant is deze, met het oog op een volledig duurzaam katalytisch proces, mee in rekening te brengen. In wat volgt wordt een theoretisch concept uitgewerkt dat volledig koolstof- en waterstofneutraal is op basis van de beste HDO reactie beschreven in Hoofdstuk 8 (Vivapur cellulose ;> 125 μm). De productdistributie voor deze reactie wordt getoond in Tabel 8.

Tabel 8: Omzetting van Vivapur (> 125 μm) cellulose met bijhorende opbrengsten.

Solvent	Opbrengst (%)					
n-decaan	*n*-Hexaan	*n*-Pentaan	*n*-Butaan	Andere alkanen[a]	Oxygenates	Som
	51	10	1	8	2	72
Water	Hexitolen[b]	Andere[c]				Som
	4	1				5
Gasfase	Methaan					Som
	3					3

[a] Andere alkanen: 2-methylpentaan, 3-methylpentaan, methylcyclopentaan en cyclohexaan. [b] Hexitolen: isosorbide, isomannide, sorbitanen, sorbitol, mannitol. [c] Andere: glucose, 2,5-DMTHF, 5-HMF, 1,2-hexaandiol en 1-hexanol.

In de eerste plaats dient de totale hoeveelheid geconsumeerd H_2 tijdens het proces bepaald te worden. Een mogelijke benadering hiervoor is de ideale gaswet:

$$pV = n_{H2}RT \longleftrightarrow n_{H2} = pV/RT = 0{,}06 \text{ mol } H_2 \quad (23)$$

met p = 18 atm, V = 0,08 L, R = 0,082 L atm/mol K en T = 298 K. De druk van 18 bar is het verschil in H_2-druk dat wordt opgemeten voor en na HDO bij kamertemperatuur. Uitgaande van een totaalvolume van 110 ml (100 ml batch Parr-reactor en 10 ml extra ten gevolge van het kopvolume) en wetende dat 40 ml wordt ingenomen door de reagentia, wordt een volume van 80 ml (70 ml + 10 ml decaan) voor H_2 verondersteld. De hoeveelheid geconsumeerd H_2 kan ook berekend worden vanuit de gevormde producten en ook hieruit blijkt dat 0,06 mol H_2 geconsumeerd wordt. Op basis van het aantal mol van deze alkanen

gevormd tijdens HDO van Vivapur cellulose, kan eenvoudig het aantal mol verbruikt H_2 gevonden worden (Tabel 9).

Tabel 9: Bepaling van het aantal mol geconsumeerd H_2 tijdens HDO van Vivapur (> 125 μm) cellulose.

Alkaan	HDO van glucose	# mol alkaan	# mol verbruikt H_2
n-Butaan	$C_6H_{12}O_6 + 9\ H_2 \leftrightarrow C_4H_{10} + 6\ H_2O + 2\ CH_4$	0,0002	0,0018
n-Pentaan	$C_6H_{12}O_6 + 8\ H_2 \leftrightarrow C_5H_{12} + 6\ H_2O + CH_4$	0,0015	0,012
n-Hexaan	$C_6H_{12}O_6 + 7\ H_2 \leftrightarrow C_6H_{14} + 6\ H_2O$	0,0059	0,0413
C_6-alkanen[a]	$C_6H_{12}O_6 + 6\ H_2 \leftrightarrow C_6H_{12} + 6\ H_2O$	0,0009	0,0054
Totaal			**0,0605**

[a] C_6-alkanen: 2-methylpentaan, 3-methylpentaan, methylcyclopentaan en cyclohexaan

Het gamma aan gevormde componenten tijdens HDO van Vivapur cellulose, kan in het voordeel gebruikt worden bij de ontwikkeling van een duurzaam proces. Een eerste manier om groene H_2 te produceren is namelijk *steam reforming* van de gevormde C_1-C_5 alkanen: methaan, *n*-butaan en *n*-pentaan. Op basis van de gevormde hoeveelheid mol van elk van deze componenten tijdens het HDO proces en de totale geconsumeerde hoeveelheid H_2, kan berekend worden hoeveel H_2 kan gerecupereerd worden door *steam reforming* ervan.

$$0{,}0019\ CH_4 + 0{,}0019\ H_2O \leftrightarrow 0{,}0019\ CO_2 + \mathbf{0{,}0057\ H_2} \quad (24)$$

$$0{,}0002\ C_4H_{10} + 0{,}0015\ H_2O \leftrightarrow 0{,}0008\ CO_2 + \mathbf{0{,}0025\ H_2} \quad (25)$$

$$0{,}0015\ C_5H_{12} + 0{,}015\ H_2O \leftrightarrow 0{,}0075\ CO_2 + \mathbf{0{,}024\ H_2} \quad (26)$$

Het aantal mol CH_4 volgt uit GC-FID analyse van de gasfase voor een typische cellulose reactie beschreven door Op de Beeck *et al.* Hieruit blijkt dat voor elke mol *n*-butaan en *n*-pentaan respectievelijk tweemaal en éénmaal zoveel mol methaan aanwezig is. Dit brengt het totale aantal mol CH_4 op 0,0019 mol. Bovendien kan het gevormde CO uit de methaanreactie nog WGSR ondergaan zodat de totale hoeveelheid geproduceerd H_2 0,034 mol bedraagt. Wetende dat 0,06 mol H_2 wordt verbruikt tijdens het HDO-proces, dan kan 56,6% H_2 gerecupereerd worden door *steam reforming* van de C_1-C_5 alkanen.

Een strategie om meer H_2 te recupereren, nodig voor een totale duurzame bioraffinaderij, is aromatisatie van de gevormde C_6-alkanen tot benzeen. Volgende reactievergelijkingen kunnen hiervoor opgesteld worden:

$$0{,}006\ C_6H_{14} \longleftrightarrow 0{,}006\ C_6H_6 + 0{,}024\ H_2 \quad (27)$$

$$0{,}0008\ C_6H_{12} \longleftrightarrow 0{,}00008\ C_6H_6 + 0{,}0024\ H_2 \quad (28)$$

$$0{,}006\ C_6H_{14} + 0{,}0008\ C_6H_{12} \longleftrightarrow 0{,}0061\ C_6H_6 + \mathbf{0{,}026\ H_2} \quad (29)$$

waaruit blijkt dat 43,3% H_2 kan gerecupereerd worden door dehydrocyclisatie van de C_6-alkanen. Wanneer beide processen (*steam reforming* en dehydrocyclisatie) samen genomen worden, dan kan in totaal 99,9% groene H_2 geproduceerd worden.

Een laatste mogelijke strategie is APR van de gevormde hexitolen (hoofdzakelijk isosorbide) aanwezig in de polaire waterfase. Voor de vorming van isosorbide en daarop volgend APR en WGSR kunnen volgende vergelijkingen geschreven worden:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 \leftrightarrow C_6H_{10}O_4 + 2\ H_2O \quad (30)$$

$$C_6H_{10}O_4 + 8\ H_2O \longleftrightarrow 6\ CO_2 + 13\ H_2 \quad (31)$$

$$C_6H_{12}O_6 + 6\ H_2O \longleftrightarrow 6\ CO_2 + 12\ H_2 \quad (32)$$

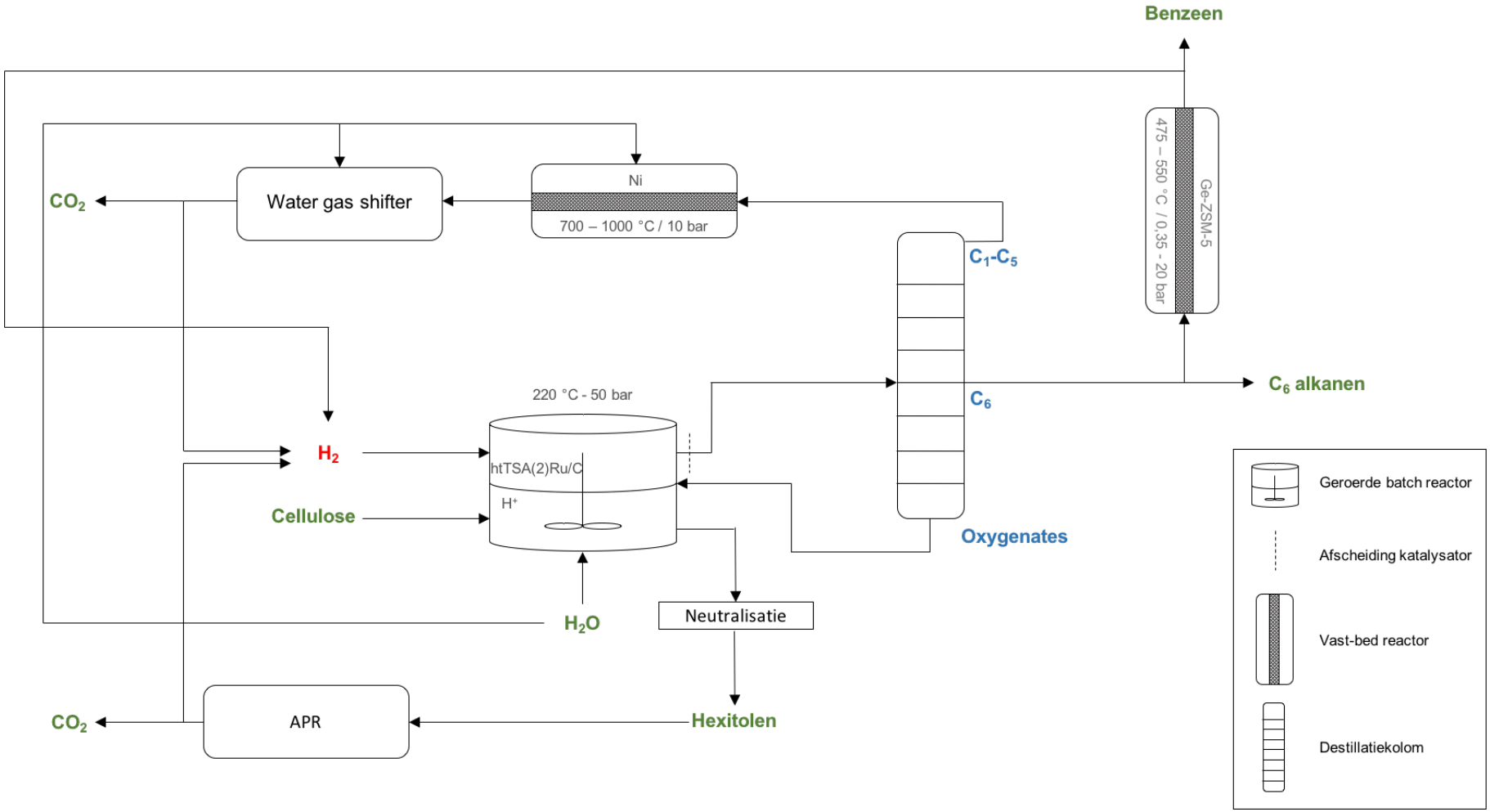
Uit analyse van de polaire waterfase blijkt dat 0,0003 mol isosorbide gevormd wordt. Uit vergelijking 30 blijkt dat 0,0003 mol H_2 wordt geconsumeerd voor de vorming van isosorbide zodat, op basis van vergelijking 32, de totale hoeveelheid gevormd H_2 op 0,0036 mol komt. Uitgaande van 0,06 mol geconsumeerd H_2 kan maar 6% H_2 gerecupereerd worden door APR (en WGSR). Alvorens deze hexitolen APR kunnen ondergaan, dient eerst nog een neutralisatiestap geïntroduceerd te worden daar het aanwezige zuur leidt tot lagere selectiviteiten voor H_2-productie. Verdere omzetting tot H_2 (en CO_2, alkanen) kan uitgevoerd worden met een Pt/TiO_2 katalysator bij 230 °C in een *reforming* reactor (Davda *et al.*, 2005).

In Figuur 14 wordt een potentiële bioraffinaderij voorgesteld op basis van de hierboven beschreven processen. In dit proces wordt het apolair koolwaterstofmengsel, na afscheiding van de redoxkatalysator, door een destillatietoren gestuurd waar drie

alkaanfracties worden gevormd. De C_1-C_5 fractie ondergaat *steam reforming* gevolgd door WGSR voor de productie van groene H_2. De C_6-fractie kan zo gebruikt worden of kan verdere dehydrocyclisatie ondergaan tot vorming van benzeen (met vorming van groene H_2). De resterende fractie (*oxygenates*) wordt terug in de reactor gepompt voor een volgende katalytische cyclus. De waterfractie ondergaat in de eerste plaats de hierboven beschreven neutralisatiestap, eventueel gevolgd door APR van de aanwezige hexitolen tot vorming van H_2.

9.4 Besluit

Twee theoretische modellen voor de 100% selectieve productie van *n*-hexaan en benzeen tonen aan dat een volledig energie-efficiënt, koolstof- en waterstofneutraal katalytisch proces kan verwezenlijkt worden indien respectievelijk 36,8% en 20% van het geproduceerde *n*-hexaan wordt gebruikt voor *steam reforming*. Uitgaande van deze modellen wordt een bioraffinaderij-concept voorgesteld op basis van de beste HDO reactie uit hoofdstuk 8. Hieruit blijkt dat eveneens een volledig koolstof- en waterstofneutraal proces kan gerealiseerd worden indien dehydrocyclisatie van *n*-hexaan gecombineerd wordt met *steam reforming* van de C_1-C_5 fractie. APR van de gevormde hexitolen levert extra H_2 op ondanks hiervoor nog een extra neutralisatiestap nodig is. Bijgevolg lijkt het interessanter deze hexitolen te gebruiken in andere toepassingen, bijvoorbeeld als solvent of weekmakers (Rose & Palkovits, 2012).



Figuur 14: Bioraffinaderij-concept voor HDO van Vivapur (> 125 μm) cellulose en verdere dehydrocyclisatie tot benzeen op een volledig koolstof- en waterstofneutrale manier. Ook APR van de gevormde hexitolen en *steam reforming* van de C_1-C_5 fractie wordt weergegeven.

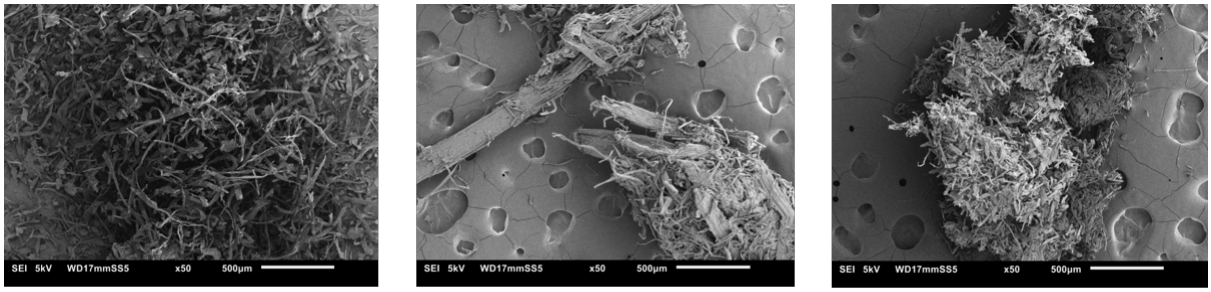
10 Van cellulose tot hout: invloed van onzuiverheden en nevenstromen

In de voorgaande hoofdstukken werd de omzetting van cellulose tot lichte nafta bestudeerd op basis van verschillende fysische eigenschappen, alsook werd de duurzaamheid van dit katalytisch proces onder de loep genomen. Deze omzetting is efficiënt en met hoge opbrengsten voor cellulose substraten die gekenmerkt worden door grote partikels of een dens vezelachtig netwerk. De valorisatie van hout met focus op lichte nafta alkanen vormt echter een grotere uitdaging als gevolg van het aanwezige hemicellulose en lignine (Ennaert *et al.*, 2016). Een uitgebreide studie naar de invloed van deze nevenstromen is dan ook onontbeerlijk in de verwezenlijking van een efficiënte katalytische conversie. De vraag die hierbij rijst, is of het mogelijk is om hout in één enkele stap om te zetten in lichte nafta met hoge opbrengsten en of niet beter kan gebruik gemaakt worden van een meerstapsprocedure, zoals reductieve lignocellulose fractionatie.

10.1 Invloed van onzuiverheden

Om de overgang van zuivere cellulose substraten naar lignocellulose *feedstocks* te maken, worden in de eerste plaats cellulose pulps getest die een kleine hoeveelheid onzuiverheden bevatten. Drie verschillende pulps worden hiertoe onderzocht: α-cellulose, *wheat straw* organosolv pulp en de gebleachte versie ervan. Deze twee laatste substraten worden verkregen na behandeling van *wheat straw* met een verwarmde ethanoloplossing wat leidt tot disruptie van de lignocellulose matrix, hydrolyse van hemicellulose en extractie van lignine. Residueel lignine wordt verder verwijderd door *bleaching*. Wat overblijft is een vaste cellulose pulp en een vloeibare fractie die de hemicellulose, lignine en verschillende andere componenten bevat (Ennaert *et al.*, 2016). De samenstelling van deze verschillende substraten wordt weergegeven in Tabel 10 met Whatman filter 4 als referentie. De reden hiervoor is dat de vezelachtige structuur van dit substraat (zie Figuur 11) het meest aansluit bij cellulose vezels zoals deze voorkomen in de lignocellulose matrix. Analoog vertonen de drie geselecteerde substraten een gelijkaardige vezelachtige structuur (zie Figuur 15; Bijlage C, Figuur 23). Om de efficiëntie van het katalytisch systeem in aanwezigheid van onzuiverheden na te gaan, worden de opbrengsten aan C_6-alkanen beschouwd als volledig afkomstig van C_6-suikers (hoofdzakelijk cellulose). De totale opbrengst aan lichte nafta

daarentegen is afkomstig van C_6-suikers, C_5-suikers en lignine. Op die manier kan eenvoudig nagegaan worden of de cellulose reacties beïnvloed worden door het aanwezige hemicellulose en lignine. De opbrengsten worden getoond in Tabel 10.



α-cellulose | *wheat straw* organosolv | *wheat straw* organosolv + bleached

Figuur 15: SEM-afbeeldingen van α-cellulose, *wheat straw* organosolv en *wheat straw* organosolv bleached. Vergroting: x50.

De opbrengsten aan C_6-alkanen voor de verschillende substraten zijn weinig verschillend, wat impliceert dat de efficiëntie waarmee cellulose wordt omgezet naar alkanen niet beïnvloed wordt door de aanwezigheid van onzuiverheden. De opbrengst aan lichte nafta daarentegen neemt sterk af en bovendien is deze afname groter indien meer onzuiverheden aanwezig zijn. Hieruit kan geconcludeerd worden dat hemicellulose en lignine inefficiënt worden omgezet onder de gegeven condities (zie hoofdstuk 4, sectie 4.4). Zo zijn deze strenge condities te belastend voor een doeltreffende omzetting van het meer amorfe hemicellulose. Dit werd recent ook waargenomen door de groep van Tomishige in de omzetting van hemicellulose tot *n*-pentaan. Het gebruik van het door hen ontwikkeld katalytisch systeem, om selectief *n*-hexaan uit cellulose te vormen, voor de conversie van hemicellulose leidde tot de vorming van grote hoeveelheden humines (Liu *et al.*, 2016). Lignine ondergaat chemische degradatie onder deze condities door repolymerisatie van de reactieve monomeren, bekomen door hydrogenolyse van de etherbindingen, via stabiele C-C bindingen (El Hage *et al.*, 2010). Bovenstaande conclusies tonen aan dat cellulose substraten die een kleine hoeveelheid onzuiverheden bevatten, even efficiënt kunnen omgezet worden in C_6-alkanen dan wanneer zuivere cellulose substraten gebruikt worden. Dit is een interessant gegeven voor de toekomstige bioraffinaderij omdat dit voorafgaande behandelingen voor het verwijderen van de laatste onzuiverheden, onnodig maakt.

Tabel 10: Opbrengsten aan C_6-alkanen en lichte nafta voor drie verschillende cellulose substraten die een kleine hoeveelheid onzuiverheden bevatten. De samenstelling voor elk van de substraten wordt weergegeven.

		Samenstelling (wt%)				Opbrengst (%)[a]	
	Voorbehandeling	C_6-suikers	C_5-suikers	Lignine	Andere[b]	C_6-alkanen[c]	Lichte nafta[d]
Whatman filter 4	Geen	100	/	/	/	57	67
α-cellulose	Geen	83	17	/	/	55	53
Wheat straw	Ethanol organosolv	70	8	16	6	57	45
Wheat straw	Ethanol organosolv + bleached	74	3	6	17	51	52

[a] De opbrengst aan C_6 alkanen wordt beschouwd als volledig afkomstig uit C_6 suikers. De opbrengst aan lichte nafta wordt beschouwd als afkomstig uit C_6-suikers, C_5-suikers en lignine. [b] Andere: eiwitten, acetyl, uronzuren en extractieresiduen. [c] C_6-alkanen: *n*-hexaan, 2-methylpentaan, 3-methylpentaan, methylcyclopentaan en cyclohexaan. [d] Lichte nafta: *n*-butaan, *n*-pentaan en C_6-alkanen.

10.2 Hydrodeoxygenatie van hemicellulose en lignine

De efficiënte omzetting van hemicellulose en lignine, aanwezig als onzuiverheden in cellulose substraten, is niet mogelijk met het hierboven beschreven katalytisch systeem. Om deze waarneming verder te bevestigen, worden zuivere hemicellulose en lignine substraten getest onder de gebruikelijke omstandigheden. Bovendien wordt getracht om vanuit deze observaties te evalueren naar meer optimale condities.

Hydrodeoxygenatie van xylaan, representatief voor hemicellulose, volgens de standaard reactieprocedure resulteert in een totale opbrengst aan lichte nafta van 30%. Een eerste logische verklaring hiervoor is de hoge zuurheid van het systeem. Daar hemicellulose meer amorf is dan cellulose, vindt hydrolyse plaats onder mildere reactiecondities (Negahdar *et al.*, 2016). Een denkpiste die hieruit volgt is het verlagen van de zuurheid, meer bepaald een halvering ervan. Desondanks is de opbrengst aan lichte nafta beperkt tot 11% zodat ofwel de zuurheid te laag is, ofwel dient ingespeeld te worden op andere parameters zoals bijvoorbeeld de temperatuur. Zo wordt dit substraat getest bij een milder temperatuurprogramma (B) dan het standaardprogramma (A) (zie hoofdstuk 4, sectie 4.4). Er wordt eerst zo snel mogelijk verwarmd tot 120 °C waarna de temperatuur verder wordt opgedreven aan 0,5 °C/min tot 190 °C. Het gebruik van dit programma leidt tot veel lagere opbrengsten dan het standaardprogramma. Tabel 11 toont een overzicht van de hemicellulose reacties volgens zuurheid en temperatuurprogramma.

Tabel 11: Hemicellulose reacties ingedeeld volgens zuurheid en temperatuursprogramma. Temperatuursprogramma A: 25 °C – 150 °C, 150 °C – 220 °C (0,5 °C/min). Temperatuursprogramma B: 25°C – 120 °C, 120 °C – 190 °C (0,5 °C/min).

		Opbrengst (%)	
Hoeveelheid zuur (g)	Temperatuursprogramma	*n*-Pentaan	Lichte nafta[a]
4,8	A	14	23
	B	2	4
2,4	A	4	8
	B	1	2

[a] Lichte nafta: *n*-butaan, *n*-pentaan, 2-methylpentaan, 3-methylpentaan, *n*-hexaan, methylcyclopentaan en cyclohexaan.

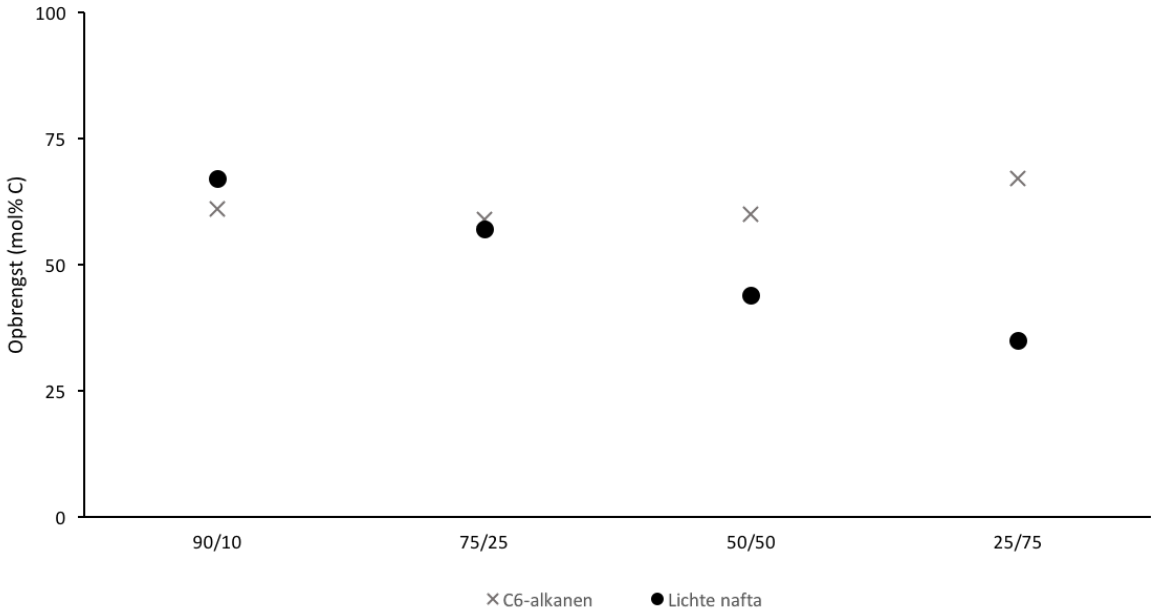
Tot slot worden nog twee lignine substraten, kraft lignine en organosolv lignine, getest volgens de standaard reactieprocedure. Voor beide substraten worden geen lichte nafta alkanen gevormd.

Al deze observaties doen vermoeden dat het gehanteerde katalytisch systeem voor cellulose te streng is voor de efficiënte conversie van zuiver hemicellulose en lignine. Samen met de waarnemingen uit sectie 10.1 kan geconcludeerd worden dat de omzetting van hout tot lichte nafta in een één-pot proces een zeer complexe opgave is als gevolg van de te variërende condities die de verschillende componenten vereisen.

10.3 Simulatie-experimenten voor hydrodeoxygenatie van hout

In de aanloop naar de één-pot conversie van hout in lichte nafta worden verschillende simulatie-experimenten uitgevoerd waarin Vivapur (> 125 μm) cellulose, xylaan en organosolv lignine samen in verschillende verhoudingen worden getest in één pot. Er wordt zo getracht de omzetting van hout na te bootsen en de invloed van onzuiverheden verder in kaart te brengen. Vier experimenten worden uitgevoerd met verschillende verhoudingen cellulose/hemicellulose: 90/10, 75/25, 50/50 en 25/75. Als gevolg van de toenemende aanwezigheid van hemicellulose wordt verwacht dat de totale opbrengst aan lichte nafta, zowel afkomstig van C_5 als C_6-suikers, afneemt van links naar rechts. De uitgevoerde experimenten bevestigen dit en de trend wordt weergegeven in Figuur 16. Deze resultaten liggen in lijn met de voorgaande conclusies omtrent de te strenge condities voor de efficiënte omzetting van hemicellulose.

Tevens kan ook nagegaan worden of de cellulose reacties beïnvloed worden door de aanwezigheid van hemicellulose, naar analogie met de experimenten uit sectie 10.1. De opbrengsten aan C_6-alkanen zijn constant voor de verschillende experimenten met een lichte uitschieter voor de verhouding 25/75 (zie Figuur 16). Een mogelijke verklaring voor deze uitschieter is de lage hoeveelheid aanwezig cellulose (en dus minder extern oppervlak) die, zoals beschreven in sectie 8.2, een meer efficiënte hydrolyse ondergaat (minder huminevorming).



Figuur 16: Opbrengsten aan C_6-alkanen en lichte nafta voor de verschillende simulatie-experimenten. Lichte nafta: *n*-butaan, *n*-pentaan, 2-methylpentaan, 3-methylpentaan, *n*-hexaan, methylcyclopentaan en cyclohexaan.

Om de invloed van lignine te evalueren wordt een reactie uitgevoerd waarin cellulose, hemicellulose en lignine worden toegevoegd in verhoudingen die overeenkomen met de samenstelling van berkenhout (zie Tabel 2). Dit betekent dat, uitgaande van 2 g C_5-C_6 suikers, 1,3 g cellulose; 0,69 g hemicellulose en 0,64 g lignine worden samengebracht in een afgesloten reactorvat. De opbrengsten, zowel aan C_6-alkanen als aan lichte nafta, zijn met respectievelijk 9% en 8% zeer laag in vergelijking met de experimenten zonder lignine. Het lijkt dat het aanwezig lignine een negatieve invloed uitoefent op de efficiënte katalytische omzetting van cellulose.

10.4 Hydrodeoxygenatie van hout

HDO van hout wordt onderzocht door verschillende houtsoorten te testen in katalytische reacties volgens de standaard reactieprocedure. Het gaat hier om één-pot processen waarin getracht wordt hout in één enkele stap efficiënt om te zetten in lichte nafta alkanen. Vier verschillende lignocellulose *feedstocks* worden onderzocht: berk (*Betula pendula*), populier (*Populus*), een *softwood* fractie afkomstig van den (*Pinus*) en spar (*Picea*), en miscanthus (*Miscanthus giganteus*). Al deze substraten zijn snel groeiende gewassen die een groot potentieel hebben als *feedstock* voor de toekomstige bioraffinaderij (Vanholme *et al.*, 2013; Ragauskas *et al.*, 2014). Tabel 12 toont de verschillende houtsoorten met hun respectievelijke samenstelling en opbrengsten. De opbrengsten aan C_6-alkanen worden verondersteld als alleen afkomstig van de C_6-suikers (hoofdzakelijk cellulose), terwijl de opbrengsten aan lichte nafta afkomstig zijn van de C_6-suikers, C_5-suikers en lignine.

Tabel 12: Samenstelling en opbrengsten voor de één-pot conversie van verschillende houtsoorten.

	Samenstelling[a]			Opbrengst (%)[b]	
Houtsoort	C_6-suikers (C%)	C_5-suikers (C%)	Klason lignine (wt%)	C_6-alkanen	Lichte nafta[c]
Berk	39	21	19	19	17
Populier	44	15	21	22	16
Softwood	54	6	27	46	29
Miscanthus	39	22	24	11	7

[a] De samenstelling staat beschreven in het artikel van Van den Bosch *et al.*, 2015. [b] De opbrengst aan C_6-alkanen is verondersteld alleen afkomstig van C_6-suikers. De opbrengst aan lichte nafta wordt verondersteld afkomstig van C_6-suikers, C_5-suikers en lignine. [c] Lichte nafta: *n*-butaan, *n*-pentaan, 2-methylpentaan, 3-methylpentaan, *n*-hexaan, methylcyclopentaan en cyclohexaan.

De opbrengsten aan C_6-alkanen en lichte nafta zijn laag voor de verschillende houtsoorten, met uitzondering van *softwood*, wat erop wijst dat het katalytisch systeem onvoldoende efficiënt is voor deze één-pot conversie. De hogere opbrengsten voor *softwood* volgen uit het feit dat C_6-suikers veel prominenter aanwezig zijn in dit substraat. Zo is ook voor de andere substraten een toename in opbrengst waar te nemen wanneer meer C_6-suikers voorkomen. Wat verder opvalt is dat de opbrengsten aan C_6-alkanen sterk van elkaar verschillen en dit in contrast tot de resultaten uit sectie 10.1 en 10.3. In het geval van hout worden de cellulose reacties nu wel beïnvloed door de aanwezigheid van hemicellulose en

lignine. Deze resultaten suggeren dat hemicellulose en lignine de efficiënte katalytische conversie van cellulose belemmeren als gevolg van de opbouw van het recalcitrant lignocellulose netwerk, waarin deze componenten sterk met elkaar verweven zijn. Om dit verder te staven wordt berkenhout getest met een Ru/C katalysator in plaats van de gebruikelijke htTSA(2)Ru/C. Deze gemodificeerde katalysator is gekend om de sorbitol route te onderdrukken en de HMF-route efficiënter te laten verlopen (Op de Beeck *et al.*, 2015). Zo neemt de opbrengst aan *n*-hexaan in katalytische reacties met Avicel PH-101 toe met 18 mol% C indien de gemodificeerde katalysator wordt gebruikt. Wanneer berkenhout wordt getest, dan verschillen de opbrengsten voor beide katalysatoren nauwelijks. De hydrodeoxygenatie van *softwood* wordt minder beïnvloed dan voor de andere houtsoorten als gevolg van het kleinere aandeel van C_5-suikers en lignine in dit substraat.

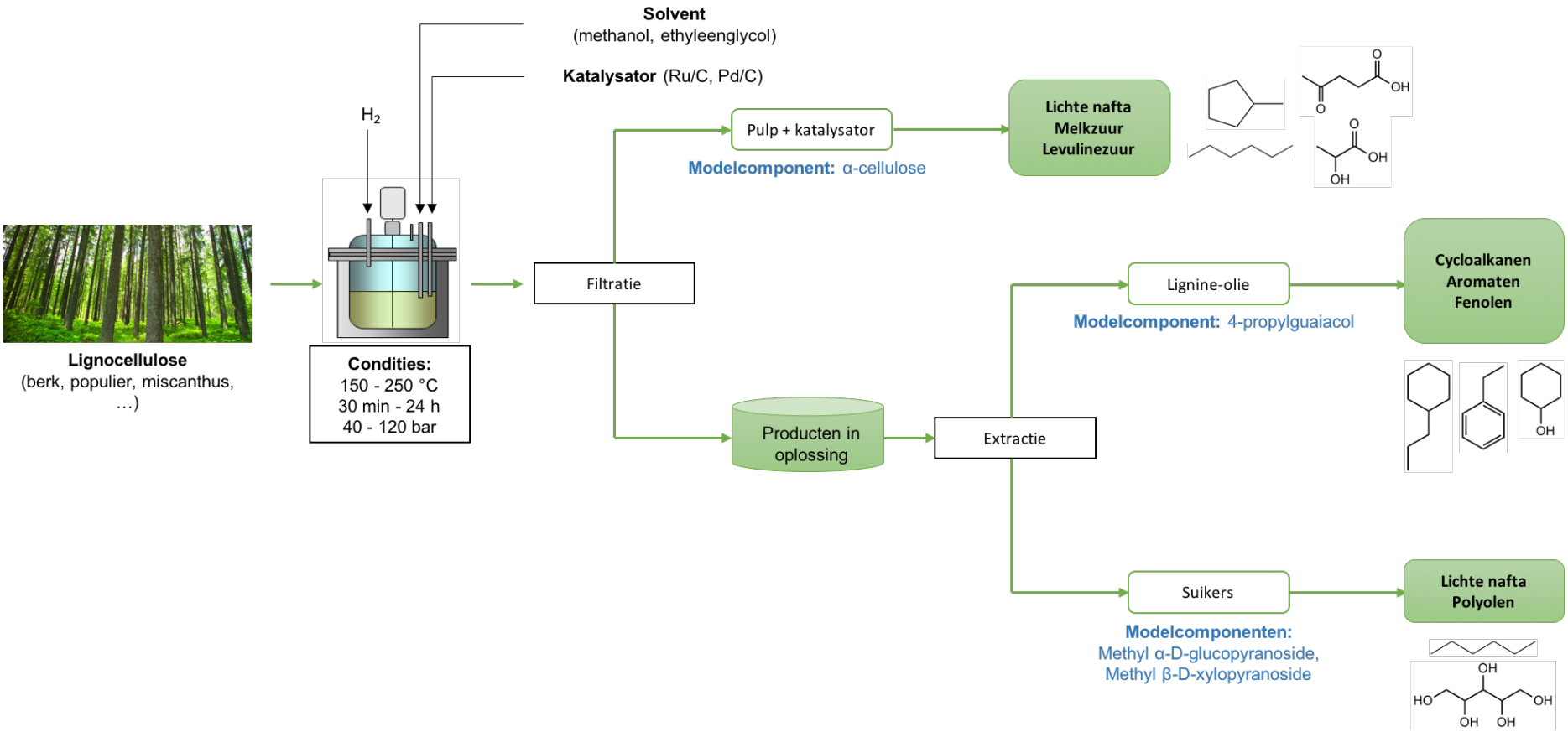
10.5 Besluit

Voor cellulose substraten met een kleine hoeveelheid onzuiverheden zijn de opbrengsten aan C_6-alkanen constant wat erop wijst dat de hexose reacties niet beïnvloed worden door de aanwezigheid van hemicellulose en lignine. De opbrengsten aan lichte nafta nemen sterk af bij een toenemend aantal onzuiverheden daar hemicellulose en lignine niet efficiënt kunnen omgezet worden onder de gegeven condities. De één-pot hydrodeoxygenatie van hout is inefficiënt als gevolg van de resistente lignocellulose matrix en de te verschillende condities die cellulose, hemicellulose en lignine vereisen. Een belangrijke parameter die hierbij in rekening moet gebracht worden, is de hoeveelheid aanwezige C_6-suikers. Hoe meer C_6-suikers, hoe minder het nog aanwezige hemicellulose en lignine de omzetting tot C_6-alkanen beïnvloeden.

11 *Proof-of-concept* voor hydrodeoxygenatie van hout tot lichte nafta via reductieve katalytische fractionatie

De één-pot conversie van hout tot lichte nafta is een uitdagende en complexe opgave als gevolg van de lignocellulose matrix waarin cellulose bedekt wordt door hemicellulose en lignine (Menon & Rao, 2012). Dit creëert een resistent cellulose dat weinig toegankelijk is voor chemische conversie. Bovendien zijn de condities waaronder het katalytisch systeem werkzaam is te belastend voor de efficiënte omzetting van hemicellulose en lignine. Een veelbelovende technologie en oplossing is reductieve lignocellulose fractionatie, een proces waarin lignocellulose biomassa wordt gefractioneerd in een vaste suikerpulp en een lignine-olie bestaande uit mono-, di- en oligomeren. Daarnaast wordt ook nog een suikerfractie gevormd, verkregen door vloeistof-vloeistof extractie (DCM/water) van de ruwe lignine-olie. In deze *lignin-first* strategie wordt lignine eerst geëxtraheerd uit de celwand matrix via solvolyse en ondergaat vervolgens hydrogenolyse in de aanwezigheid van een redoxkatalysator. De opbrengst aan lignine monomeren is maximaal als gevolg van de efficiënte hydrogenolyse in combinatie met reductieve stabilisatie van de reactieve intermediairen. Dit verhindert repolymerisatie reacties die leiden tot nieuwe stabiele C-C bindingen binnen het lignine netwerk (Van den Bosch *et al.*, 2015).

Figuur 17 toont schematisch het reductieve fractionatie proces met bijhorende condities en productstromen. Verschillende organische solventen zijn toepasbaar en eerder onderzoek heeft aangetoond dat methanol en ethyleenglycol het meest geschikt zijn (Schutyser *et al.*, 2015). Commerciële Ru- en Pd-katalysatoren kunnen aangewend worden als redoxkatalysator en beide vertonen een hoge graad van delignificatie met fenolische monomeer opbrengsten tot 50%. De productselectiviteit is verschillend met een veel hogere OH-inhoud van de lignine-olie indien Pd/C wordt gebruikt (Van den Bosch *et al.*, 2015). Recent onderzoek heeft ook aangetoond dat het toevoegen van zuur (H_3PO_4) de delignificatie sterk bevordert en leidt tot de selectieve verwijdering van hemicellulose (Renders *et al.*, 2016). Op die manier ontstaan gescheiden hemicellulose en cellulose stromen wat de valorisatie ten goede komt. Ook binnen de context van het hierboven beschreven katalytisch systeem creëert dit meer opportuniteiten. Zo kan de valorisatie van de zuivere cellulose pulp efficiënt plaatsvinden met het reeds uitvoerig beschreven deoxygenatiesysteem, terwijl de gevormde hemicellulose stroom onder andere optimale condities kan verwerkt worden.



Figuur 17: Schematische voorstelling van de reductieve katalytische fractionatie van lignocellulose. Voor elk van de stromen worden de modelcomponenten weergegeven (blauw) en verschillende eindproducten getoond.

11.1 Studie van de modelcomponenten

De modelcomponenten weergegeven in Figuur 17 zijn representatief voor de stromen bekomen via reductieve lignocellulose fractionatie en worden getest in katalytische deoxygenatie reacties. Drie verschillende katalysatoren worden geëvalueerd: Ru/C, htTSA(2)Ru/C en Rh/C. De keuze voor Rh volgt uit het feit dat dit edelmetaal, net zoals Ru, zeer geschikt is voor de omzetting van biomassa tot alkanen (Davda *et al.*, 2005).

De samenstelling van de vaste suikerpulp, die bestaat uit cellulose en hemicellulose, is sterk afhankelijk van de reactiecondities waaronder de reductieve fractionatie wordt uitgevoerd (Van den Bosch *et al.*, 2015). Algemeen bestaat deze fractie voor het grootste gedeelte uit cellulose en vormt hemicellulose een kleiner aandeel. Hetzelfde gaat op voor α-cellulose dat voor 83 wt% bestaat uit cellulose en voor 17 wt% uit hemicellulose, en op die manier karakteristiek is voor deze stroom. Tabel 13 toont de opbrengst aan *n*-hexaan en C_6-alkanen afkomstig van C_6-suikers, alsook de opbrengst aan lichte nafta afkomstig van C_6-suikers en C_5-suikers. Voor Ru/C wordt ten minste 10% minder *n*-hexaan gevormd dan wanneer de twee andere katalysatoren worden gebruikt. De lichte nafta opbrengsten zijn daarentegen weinig verschillend en de hoogste opbrengsten worden verkregen voor htTSA(2)Ru/C zodat dit de meest geschikte katalysator is voor de valorisatie van de suikerpulp. Ondanks Rh/C ook een geschikte katalysator is, is het een veel duurder edelmetaal zodat ook vanuit economisch perspectief de gemodificeerde Ru/C katalysator een groter potentieel heeft. Zo bedraagt de kostprijs van 1 kg Ru zo'n 1200 euro terwijl 1 kg Rh 20 600 euro kost (zie Bijlage E).

De katalytische hydrodeoxygenatie van 4-propylguaiacol, als modelcomponent voor de lignine-olie, resulteert in de vorming van verschillende cycloalkanen waarvan propylcyclohexaan, propylcyclopentaan en methylpropylcyclopentaan de belangrijkste zijn (Zhao *et al.*, 2011). Tabel 14 geeft de opbrengsten voor de drie verschillende katalysatortypes weer. De opbrengsten zijn hoog met een bijna complete omzetting in cycloalkanen voor htTSA(2)Ru/C en Rh/C. Ru/C is minder selectief als gevolg van de bredere productdistributie die bekomen wordt. Voor Rh/C is de opbrengst aan propylcyclohexaan het hoogst ondanks dit wederom niet opweegt tegen de hoge kostprijs van dit edelmetaal en dus htTSA(2)Ru/C de meest geschikte katalysator is voor deze hydrodeoxygenatie reactie.

Tabel 13: Omzetting van α-cellulose met bijhorende opbrengsten voor drie verschillende katalysatoren.

	Opbrengst van C_6-suikers (%)		Totale opbrengst (%)[a]
Katalysator	*n*-Hexaan	Andere C_6-alkanen[b]	Lichte nafta[c]
Ru/C	34	3	50
htTSA(2)Ru/C	48	8	54
Rh/C	44	8	49

[a] Totale opbrengst is gebaseerd op de hoeveelheid koolstof afkomstig van C_6-suikers en C_5-suikers. [b] Andere C_6-alkanen: 2-methylpentaan, 3-methylpentaan, methylcyclopentaan en cyclohexaan. [c] Lichte nafta: *n*-butaan, *n*-pentaan, *n*-hexaan en C_6-alkanen.

Tabel 14: Omzetting van 4-propylguaiacol met bijhorende opbrengsten voor drie verschillende katalysatoren.

	Opbrengst (%)[a]			
Katalysator	Propylcyclohexaan	Propylcyclopentaan	Methylpropylcyclopentaan	Totaal
Ru/C	69	6	6	81
htTSA(2)Ru/C	78	15	3	96
Rh/C	81	7	7	95

[a] Voor de berekening van de opbrengsten werd de methoxygroep van 4-propylguaiacol in rekening gebracht.

Voor de valorisatie van de suikerfractie worden eerst een aantal deoxygenatie experimenten uitgevoerd met suikermonomeren (glucose en xylose) en polyolen (sorbitol en xylitol). Uitgaande van deze proeven worden twee gemethyleerde suikers (zie Figuur 17) getest om vervolgens de eigenlijke suikerfractie te evalueren. Tabel 15 toont de opbrengsten voor de omzetting van de suikers en polyolen.

Een eerste belangrijke vaststelling op basis van Tabel 15 zijn de hoge opbrengsten aan *n*-butaan en *n*-pentaan voor de conversie van xylose met Rh/C. Een belangrijke opmerking hierbij is dat diezelfde omzetting van xylaan inefficiënt is met opbrengsten van respectievelijk 4% en 10%. Deze resultaten doen vermoeden dat Rh/C een geschikte kandidaat is voor de valorisatie van xylaan en dat moet ingespeeld worden op andere aspecten van het katalytisch systeem (temperatuur en zuurheid).

De getabelleerde gegevens tonen eveneens aan dat het gebruik van de gemodificeerde Ru/C katalysator enkel interessant blijkt voor de valorisatie van glucose. Zo ondergaat sorbitol onder deze condities dehydratie tot het stabiele isosorbide dat weinig

verder reageert tot lichte nafta (Op de Beeck *et al.*, 2015). De reden voor de inefficiënte conversie van xylose en xylitol is niet duidelijk en vereist verder onderzoek.

Tabel 15: Omzetting van de suikers (xylose, glucose) en polyolen (xylitol, sorbitol) met bijhorende opbrengsten voor drie verschillende katalysatoren.

	Opbrengst (%)							
	Xylose		Xylitol		Glucose		Sorbitol	
Katalysator	*n*-Butaan	*n*-Pentaan	*n*-Butaan	*n*-Pentaan	*n*-Hexaan	Andere[a]	*n*-Hexaan	Andere[a]
Rh/C	12	54	9	36	59	18	37	13
Ru/C	8	22	11	7	31	21	31	22
htTSA(2)Ru/C	16	26	15	25	44	24	12	14

[a] Andere: *n*-butaan, *n*-pentaan, 2-methylpentaan, 3-methylpentaan, methylcyclopentaan en cyclohexaan.

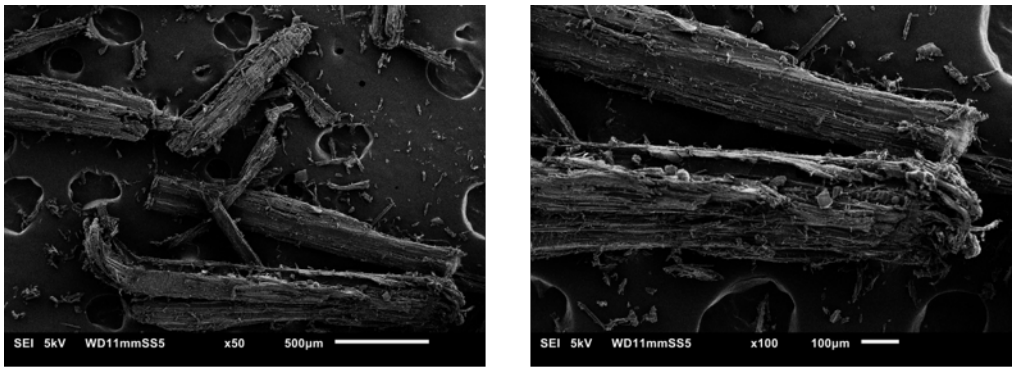
Al deze observaties suggereren het gebruik van Rh/C voor de valorisatie van methyl β-D xylopyranoside en htTSA(2)Ru/C voor de valorisatie van methyl α-D glucopyranoside. Deze katalysatoren werken uitstekend voor de deoxygenatie van beide componenten met 44% opbrengst aan *n*-pentaan voor methyl β-D xylopyranoside en 48% *n*-hexaan voor methyl α-D glucopyranoside. De glucopyranoside stroom wordt eveneens getest met Rh/C waarvoor de opbrengst aan *n*-hexaan zelfs 54% bedraagt.

11.2 Studie van de effectieve stromen

De experimenten die uitgevoerd worden met de modelcomponenten geven een eerste positieve indicatie met betrekking tot de opwaardering van de effectieve stromen. Verder is het testen van deze stromen met verschillende katalysatoren zeer intensief vanuit praktisch standpunt. Zo dienen telkens reductieve fractionaties uitgevoerd te worden om voldoende substraat ter beschikking te hebben voor de katalytische reacties.

Zoals beschreven in sectie 11.1 is de gemodificeerde Ru/C katalysator het meest geschikt voor hydrodeoxygenatie van de suikerpulp. Een belangrijk obstakel is echter de aanwezigheid van de redoxkatalysator op deze pulp na het reductieve fractionatie proces. Een gedeeltelijke recuperatie door solvent-solvent extractie is mogelijk hoewel andere alternatieven, zoals het gebruik van een magnetisch geladen katalysator of extrudaten, aantrekkelijker zijn (Schutyser *et al.*, 2015; Song *et al.*, 2013). De pulp, die hier wordt getest

met htTSA(2)Ru/C, is zuiver en werd verkegen door reductieve fractionatie met Nikkel extrudaten. Figuur 18 toont twee SEM-afbeeldingen van de geteste suikerpulp. De opbrengsten voor het deoxygenatie experiment zijn veelbelovend met 32% *n*-hexaan en 51% lichte nafta alkanen, uitgaande van het feit dat de hoeveelheid koolstof afkomstig is van zowel C_6-suikers als C_5-suikers. Indien enkel de cellulose reacties in beschouwing worden genomen, dan bedraagt de opbrengst *n*-hexaan zelfs 48%.



Figuur 18: SEM-afbeeldingen van een zuivere suikerpulp verkregen na reductieve fractionatie met nikkel extrudaten bij (a) 50x vergroting en (b) 100x vergroting.

Hydrodeoxygenatie van de lignine-olie met htTSA(2)Ru/C produceert, uitgaande van de lignine monomeren, 66% propylcyclohexaan en een kleiner aandeel (17%) andere cycloalkanen. Voor de suikerfractie wordt Rh/C gekozen als beste katalysator. In tegenstelling tot de gemethyleerde suikers zijn de opbrengsten lager met 18% *n*-pentaan en 4% *n*-hexaan. Vermoedelijk treedt degradatie van de suikerfractie op onder de gebruikte condities, wat de lage opbrengsten verklaart.

11.3 Uitdagingen voor verder onderzoek

In de efficiënte valorisatie van de stromen bekomen door reductieve fractionatie steken nog een aantal belangrijke uitdagingen de kop op. Ondanks scheiding van katalysator en pulp mogelijk is, blijft het een obstakel voor het reductieve fractionatie proces dat verder dient geoptimaliseerd te worden. Naast de in sectie 11.2 beschreven oplossingen is *fine-tuning* van de katalysator, zodat deze ook kan gebruikt worden voor verdere hydrodeoxygenatie tot lichte nafta, eveens een mogelijkheid. Een tweede uitdaging is het optimaliseren van de verschillende processen voor de modelcomponenten en effectieve

stromen. Ondanks de opbrengsten voor de effectieve stromen lager zijn, is er voldoende ruimte voor verbetering. Verder dienen deze deze stappen op elkaar afgestemd te worden zodat in totaal één geïntegreerd proces ontstaat. Tot slot dienen ook totale koolstofbalansen opgemaakt te worden voor dit proces.

11.4 Besluit

Een *proof-of-concept* is voorgesteld voor de valorisatie van hout tot lichte nafta via reductieve fractionatie. De bekomen stromen worden benaderd via modelcomponenten die getest worden met verschillende katalysatoren. Rh/C blijkt de meest geschikte katalysator voor de suikerfractie terwijl htTSA(2)Ru/C de beste resultaten levert voor de suikerpulp en lignine-olie. Ondanks de opbrengsten voor de effectieve stromen lager liggen dan voor de modelcomponenten, toont dit concept aan dat de totale valorisatie van hout tot lichte nafta perfect mogelijk is via een juiste combinatie van katalysatoren en condities. Het voordeel van deze aanpak is dat de verschillende stromen kunnen omgezet worden in verschillende gewenste eindproducten. Verder onderzoek dient de verschillende stappen te optimaliseren en te integreren in één enkel proces.

12 Industriële relevantie van het onderzoek

Alvorens over te gaan tot de algemene bespreking en besluit, zijn er nog een aantal belangrijke aspecten die naar voor komen aan het einde van deze masterproef. Er wordt zo getracht een industrieel kader te creëren voor de bekomen resultaten.

Met betrekking tot de brede waaier aan toepassingen die lichte nafta biedt, is katalytische hydrodeoxygenatie van zuivere cellulose tot (hoofdzakelijk) C_6-alkanen, besproken in hoofdstuk 8 en 9, een eerste belangrijke stap in de productie van chemicaliën en materialen. Zo kan *n*-hexaan, afkomstig van de bioraffinaderij, fungeren als grondstof voor de aromaat- en polymeerindustrie. Deze hoge selectiviteit is uniek en biedt hier een belangrijk voordeel op andere systemen, zoals bijvoorbeeld het pyrolytische H_2Bioil proces van Agrawal *et al.* dat een veel lagere productselectiviteit kent (Venkatakrishnan *et al.*, 2015). De minder gewenste C_1-C_5 alkanen, afkomstig van de zuivere cellulose deoxygenatie, kunnen bovendien aangewend worden voor de productie van H_2 wat de duurzaamheid van het hele proces ten goede komt.

Opdat het bekomen alkaanmengsel kan gebruikt worden als benzine, dienen de fysische eigenschappen zo dicht mogelijk aan te leunen bij de internationale standaarden opgelegd door overheden. De standaard voor het kookpunt van benzine bedraagt 50 – 200 °C wat de aanwezigheid van langere koolwaterstoffen in het alkaanmengsel, bekomen door deoxygenatie van zuivere cellulose, vereist. Een elegante oplossing hiervoor wordt gegeven in hoofdstuk 11. Zo kan de lignine-stroom van de reductieve fractionatie gehydrodeoxygeneerd worden tot langere cyclische alkanen, die samen een totaal koolwaterstofmengsel opleveren met vertakte cyclische structuren en betere fysische eigenschappen qua kookpunt. Daarenboven neemt het aantal aanwezige aromaten door deoxygenatie van lignine af. Dit is belangrijk voor conventionele brandstoffen daar aromaten toxisch zijn en leiden tot meer roetvorming (Jenkins *et al.*, 2016). Het octaangetal van het alkaanmengsel kan verder verhoogd worden door isomerisatie van de aanwezige lineaire alkanen (Demirbas *et al.*, 2015).

Tot slot kan het behouden van een hogere functionaliteit, door kortere deoxygenatie, aanleiding geven tot zuurstofhoudende componenten die als octaanboosters in benzine kunnen gebruikt worden (Jenkins *et al*., 2016). Een optimale balans tussen volledige en gedeeltelijke defunctionalisatie dient hiertoe gevonden te worden.

Algemene bespreking en besluit

Het potentieel van biomassa als duurzame koolstofbron voor de productie van brandstoffen, chemicaliën en materialen groeit voortdurend gezien de huidige problematiek omtrent het gebruik van fossiele bronnen. De transitie naar biogebaseerde componenten is echter complex en vereist de ontwikkeling van efficiënte technologieën die zowel vanuit economisch als logistiek standpunt competitief zijn. Een interessante technologie binnen deze context is de selectieve synthese van lichte nafta uit lignocellulose biomassa. Deze technologie steunt op het gebruik van een aan het COK ontwikkeld katalytisch systeem dat in één enkele stap cellulose kan omzetten in lichte nafta alkanen. In deze masterproef werd een stap verder gegaan en getracht dit katalytisch systeem te gebruiken voor de conversie van hout in lichte nafta.

Een eerste objectief van dit onderzoek was het in kaart brengen van de invloed die verschillende fysische cellulose eigenschappen (kristalliniteit, partikelgrootte en polymerisatiegraad) hebben op de alkaanopbrengsten. Hiertoe werden cellulose poeders met verschillende substraatkarakteristieken getest in katalytische deoxygenatie reacties. De kristalliniteit blijkt de opbrengsten niet te beïnvloeden en het effect van de polymerisatiegraad is onduidelijk. De partikelgrootte is daarentegen positief gecorreleerd met de lichte nafta opbrengsten in de zin dat grotere partikelgroottes leiden tot hogere opbrengsten. Zo neemt de opbrengst aan lichte nafta toe van 51% voor Sigmacell Type 101 met een partikelgrootte van 16 μm, tot 70% voor Vivapur cellulose dat een partikelgrootte van 291 μm heeft. Deze observatie is te verklaren op basis van het extern oppervlak van de sferische cellulose partikels. De zure katalysator oefent zijn hydrolyse activiteit uit aan dit oppervlak met als gevolg dat meer glucose wordt vrijgezet voor cellulose poeders met kleinere partikels. Hogere suikerconcentraties in oplossing resulteren in meer nevenproducten (humines) en bijgevolg lagere opbrengsten. Daarentegen gebeurt de vrijzetting van glucose voor cellulose substraten met grotere partikels meer geleidelijk waardoor de redoxkatalysator hier beter op kan inspelen. Vanuit deze inzichten kunnen eveneens de hoge opbrengsten (tot 69%) voor Whatman filters, die een dens vezelachtig netwerk hebben, verklaard worden. Tot slot tonen deze resultaten ook aan dat voorbehandelingen tot een minimum dienen gereduceerd te worden, wat vanuit economisch standpunt interessant is voor de toekomstige bioraffinaderij.

In de aanloop naar deoxygenatie van hout werd de invloed van onzuiverheden (hoofdzakelijk hemicellulose en lignine) onderzocht. Cellulose substraten met een kleine hoeveelheid onzuiverheden, die fysisch sterk gelijken op Whatman filter celluloses, werden daarom getest in deoxygenatie reacties. Deze resultaten tonen aan dat de cellulose reacties niet beïnvloed worden en dat ongeacht de hoeveelheid onzuiverheden, cellulose efficiënt wordt omgezet in C_6-alkanen. Daarnaast daalt de opbrengst aan lichte nafta alkanen met toenemende hoeveelheid onzuiverheden. Hieruit blijkt tevens dat hemicellulose en lignine inefficiënt worden omgezet onder de gegeven condities. Zo is de hoge zuurheid te belastend voor het meer amorfe hemicellulose en treedt chemische degradatie van lignine op. Experimenten met zuivere hemicellulose en lignine substraten bevestigen dit. Wanneer hout wordt getest volgens deze één-pot procedure, dan blijken de opbrengsten aan C_6-alkanen nu wel sterk te variëren naargelang het substraat. De opbouw van het recalcitrante lignocellulose netwerk vormt een soort van barrière voor de efficiënte katalytische conversie van het aanwezige cellulose. Bovendien neemt deze invloed af naargelang de hoeveelheid aanwezige C_6-suikers stijgt. Zo zijn de opbrengsten voor *softwood* relatief hoog (46% C_6-alkanen) in vergelijking met andere houtsoorten als gevolg van hoge hoeveelheid aanwezige C_6-suikers.

Bovenstaande observaties doen vermoeden dat de omzetting van hout tot lichte nafta in één enkele stap te complex is als gevolg van het lignocellulose netwerk en de te verschillende condities die de houtcomponenten vereisen. Een interessante oplossing hiervoor is reductieve lignocellulose fractionatie waarin hout wordt omgezet in een vaste suikerpulp en een lignine-olie. Dit proces werd benaderd via een *proof-of-concept* door experimenten uit te voeren met componenten die representatief zijn voor de verschillende stromen. Zo werd α-cellulose gekozen als modelcomponent voor de suikerpulp, methyl α-D glucopyranoside en methyl β-D xylopyranoside voor de suikerfractie, en 4-propylguaiacol voor de lignine-olie. Experimenten met drie verschillende katalysatoren duiden htTSA(2)Ru/C aan als meest geschikte katalysator voor de valorisatie van de suikerpulp en de lignine-olie. Rh/C kan eveneens gebruikt kunnen worden, maar is vanuit economisch perspectief minder interessant. Deze katalysator levert wel de hoogste opbrengsten voor de gemethyleerde suikers en wordt zodoende gebruikt voor de suikerfractie. Ondanks de opbrengsten voor de effectieve stromen lager zijn dan voor de modelcomponenten, is het een veelbelovende strategie voor totale lignocellulose valorisatie.

De verwezenlijking van een totaal duurzaam katalytisch proces vormt een tweede objectief van dit onderzoek en is enkel mogelijk indien alle elementen van het systeem mee in rekening gebracht worden. Zo is er niet alleen de eigenlijke synthese van lichte nafta, maar ook de productie van CO_2, de vrijgave van energie en de consumptie van H_2. Op basis van deze elementen werden twee theoretische modellen uitgewerkt, die vervolgens toegepast werden op de beste HDO reactie uit het eerste resultatenhoofdstuk. In het eerste model wordt aangetoond dat *steam reforming* van 36,8% van het geproduceerde *n*-hexaan leidt tot voldoende groene H_2 om een totaal koolstof- en waterstofneutraal proces te bekomen. Thermodynamische berekeningen tonen verder aan dat dit proces energie-efficiënt is daar de vrijgekomen energie tijdens de exotherme hydrodeoxygenatie voldoende is om de endotherme *steam reforming* reactie te voorzien. In het tweede model wordt een dehydrocyclisatiestap (van *n*-hexaan tot benzeen) toegevoegd. Aangezien bij deze stap al een deel H_2 wordt geproduceerd, dient nu maar 20% van het gevormde *n*-hexaan gebruikt te worden voor *steam reforming*. Het bioraffinaderij-concept vertrekt van de beste HDO reactie en combineert *steam reforming* van C_1-C_5 alkanen met dehydrocyclisatie van *n*-hexaan. Deze stappen produceren samen voldoende H_2 om het deoxygenatieproces koolstof- en waterstofneutraal te maken. Ook APR van de gevormde hexitolen is een strategie om meer H_2 te recupereren ondanks dit een extra neutralisatiestap vereist.

De totale valorisatie van hout tot lichte nafta is een complexe opgave die nog veel onderzoek vereist. Een aantal uitdagingen werden reeds blootgelegd in dit onderzoek. Een eerste uitdaging is een onderzoek naar de optimalisatie van het gehanteerde katalytisch systeem voor zuivere cellulose substraten. Kunnen de lichte nafta opbrengsten verhoogd worden tot meer dan 70% door in te spelen op andere aspecten van het systeem, zoals temperatuur en solvent? Ook recuperatie van de katalysator en de zoektocht naar substraten die sterker variëren in DP, behoren tot deze *target*. Een tweede uitdaging is het zoeken naar optimale condities om hemicellulose en lignine efficiënt om te zetten in lichte nafta. Deze procedures kunnen vervolgens verder gebruikt worden in het reductieve fractionatie proces om de verschillende stromen zo efficiënt mogelijk te valoriseren. Hierbij is het volledig in kaart brengen van de koolstofbalansen essentieel. Met de focus op benzine als toepassing kan het octaangetal van een al dan niet volledig gedefunctionaliseerd koolwaterstofmengsel, afkomstig van reductieve fractionatie, getest worden. Binnen de context van duurzaamheid dient een volledige *life-cycle assessment* te worden gemaakt.

Referentielijst

Abate, S., Lanzafame, P., Perathoner, S., & Centi, G. (2015). New Sustainable Model of Biorefineries : Biofactories and Challenges of Integrating Bio- and Solar Refineries. *ChemSusChem*, *8(17)*, 2854–2866.

Achilias, D. S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A. A., & Antonakou, E. V. (2007). Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, *149*(3), 536–542.

Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., & Levin, D. B. (2011). Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, *29*(6), 675–685.

Alonso, D. M., Bond, J. Q., & Dumesic, J. A. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*, *12*, 1493–1513.

Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). *Green chemistry: theory and practice*. Oxford: Oxford University Press, 135 p.

Antos, G. J., Aitani, A. M. (2004). Catalytic Naphtha Reforming, Revised and Expanded. Marcel Dekker Inc, New York. 1–10 p.

Anwar, Z., Gulfraz, M., & Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, *7*(2), 163–173.

Arantes, V., & Saddler, J. N. (2011). Cellulose accessibility limits the effectiveness of minimum cellulase loading on the efficient hydrolysis of pretreated lignocellulosic substrates *Biotechnology for Biofuels*, *4*(1), 3.

Atkins P. W. (1982). Physical Chemistry. Oxford University Press, Oxford. 65–68 p.

Azadi, P., Inderwildi, O. R., Farnood, R., & King, D. A. (2013). Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *21*, 506–523.

Aziz, S., Sarkanen, K. (1989). Organosolv pulping: A review. *Tappi Journal, 72*, 169–175.

Balich, G. W., & Aschenbach, C. R. (2004). The Gasoline 4-Stroke Engine for Automobiles. University of Notre Dame, Notre Dame. IN 46556.

Engelhard Industrial Bullion (EIB) Prices. (2016). Retrieved april 13 from https://apps.catalysts.basf.com/apps/eibprices/mp/

Beis, S. H., Mukkamala, S., Hill, N., Joseph, J., Baker, C., Jensen, B., … DeSisto, W. J. (2010). Fast pyrolysis of lignins. *BioResources*, *5*(3), 1408–1424.

Belgacem, M. N., & Gandini, A. (2008). *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Amsterdam: Elsevier, 225-241 p.

Biomass Potential. (2015). Retrieved October 15 from http://ec.europa.eu/agriculture/bioenergy/potential/index_en.htm

Bjørgen, M., Joensen, F., Spangsberg Holm, M., Olsbye, U., Lillerud, K.-P., & Svelle, S. (2008). Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH. *Applied Catalysis A: General*, *345*(1), 43–50.

Bogdan, P. L. (2000). Selective bifunctional multimetallic reforming catalyst. Retrieved march 12 from http://www.google.com/patents/US6013173

Bond, J. Q., Alonso, D. M., Wang, D., West, R. M., & Dumesic, J. A. (2010). Integrated Catalytic Conversion of γ-Valerolactone to Liquid Alkanes for Transportation Fuels. *Science*, *327,* 1110–1114.

Burch, R., & Garla, L. C. (1981). Platinum-Tin Reforming Catalysts. *Journal of Catalysis*, *71*, 360–372.

Cengel, Y. A., Boles, M. A. (2011). Thermodynamics: An Engineering Approach. McGraw-Hill Companies Inc., New York. 944–945 p.

Chang, J., Danuthai, T., Dewiyanti, S., Wang, C., & Borgna, A. (2013). Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Carbon-Supported Metal Catalysts. *ChemCatChem, 5*, 3041–3049.

Cherubini, F. (2010). The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, *51*(7), 1412–1421.

Chu, S., & Majumdar, A. (2012). Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, *488*(7411), 294–303.

Clasen, C. (2015). Design and Analysis of Polymeric Systems. KU Leuven, Belgium.

Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S. (2014). Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, *16*(2), 516.

Company, C. (1996). Motor Gasolines Technical Review, *FTR-1*, 1–69. Retrieved november 26 from papers2://publication/uuid/6AD1FE5D-F69B-43E2-AEB4-974E66626BFA

Corma, A., de la Torre, O., & Renz, M. (2012). Production of high quality diesel from cellulose and hemicellulose by the Sylvan process: catalysts and process variables. *Energy & Environmental Science*, *5*(4), 6328.

Davda, R. R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Cortright, R. D., & Dumesic, J. A. (2005). A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental, 56*, 171–186.

Demirbas, A., Balubaid, M. A., Basahel, A. M., Ahmad, W., & Sheikh, M. H. (2015). Octane Rating of Gasoline and Octane Booster Additives. *Petroleum Science and Technology*, *33*(11), 1190–1197.

Deneyer, A., Renders, T., Van Aelst, J., Van den Bosch, S., Gabriëls, D., & Sels, B. F. (2015). Alkane production from biomass: chemo-, bio- and integrated catalytic approaches. *Current Opinion in Chemical Biology*, *29*, 40–48.

Dincer, I. (2012). Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, *37*(2), 1954–1971.

Du, X.-L., Bi, Q.-Y., Liu, Y.-M., Cao, Y., He, H.-Y., & Fan, K.-N. (2012). Tunable copper-catalyzed chemoselective hydrogenolysis of biomass-derived γ-valerolactone into 1,4-pentanediol or 2-methyltetrahydrofuran. *Green Chemistry*, *14*(4), 935.

Dusselier, M., Mascal, M., Sels, B. F. (2014). Top Chemical Opportunities from Carbohydrate Biomass: A Chemist's View of the Biorefinery. *Toppics in current chemistry: selective catalysis for renewable feedstocks and chemicals*, *11,* 13-35.

Dutta, S., De, S., Saha, B., & Alam, M. I. (2012). Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. *Catalysis Science & Technology*, *2*(10), 2025.

Ekman, A., & Börjesson, P. (2011). Environmental assessment of propionic acid produced in an agricultural biomass-based biorefinery system. *Journal of Cleaner Production*, *19*(11), 1257–1265.

El Hage, R., Brosse, N., Sannigrahi, P., & Ragauskas, A. (2010). Effects of process severity on the chemical structure of Miscanthus ethanol organosolv lignin. *Polymer Degradation and Stability*, *95*(6), 997–1003.

Elliott, D. C., & Frye, J. G. (1999). Hydrogenated 5-carbon compound and method of making. Retrieved november 3 from http://www.google.com/patents/US5883266

Ennaert, T., Op de Beeck, B., Vanneste, J., Smit, A. T., Huijgen, W. J. J., Vanhulsel, A., … Sels, B. F. (2016). The importance of pretreatment and feedstock purity in the reductive splitting of (ligno)cellulose by metal supported USY zeolite. *Green Chemistry*, *18*, 2095–2105.

Faba, L., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2012). Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, *113-114*, 201–211.

Faba, L., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2015). Recent developments on the catalytic technologies for the transformation of biomass into biofuels: A patent survey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *51*, 273–287.

Finley, M. (2012). The Oil Market to 2030--Implications for Investment and Policy. *Economics of Energy & Environmental Policy*, *1*(1), 25–36.

FitzPatrick, M., Champagne, P., Cunningham, M. F., & Whitney, R. A. (2010). A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresource Technology*, *101*(23), 8915–8922.

French, R., & Czernik, S. (2010). Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing Technology*, *91*(1), 25–32.

Gallezot, P. (2008). Catalytic Conversion of Biomass: Challenges and Issues. *ChemSusChem*, *1*(8-9), 734–737.

Geboers, J., Van de Vyver, S., Carpentier, K., de Blochouse, K., Jacobs, P., & Sels, B. (2010). Efficient catalytic conversion of concentrated cellulose feeds to hexitols with heteropoly acids and Ru on carbon. *Chemical Communications*, *46*(20), 3577-3579.

Ghosh, A. K., Stevenson, S., Sullivan, D., Mihut, C., Kulkarni, N., Simmons, M., & Mier, M. (2015). Hydrocarbon aromatization catalyst composition and method of formation. Retrieved march 11 from http://www.google.com/patents/US20150165424

Hendriks, A. T. W. M., & Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology, 100*, 10–18.

Himmel, M. E., Ding, S., Johnson, D. K., & Adney, W. S. (2007). Biomass Recalcitrance: Engineering Plants and Enzymes for Biofuels Production, *Science (February)*, *315*, 804–807.

Horváth, I. T., Mehdi, H., Fábos, V., Boda, L., & Mika, L. T. (2008). γ-Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. *Green Chemistry*, *10*(2), 238.

Hu, J., Yu, F., & Lu, Y. (2012). Application of Fischer–Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion. *Catalysts*, *2*(2), 303–326.

Hubbell, C. A., & Ragauskas, A. J. (2010). Bioresource Technology Effect of acid-chlorite delignification on cellulose degree of polymerization. *Bioresource Technology*, *101*(19), 7410–7415.

Huber, G., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, *2*, 4044–4098.

Huber, G. W., Chheda, J. N., Barrett, C. J., & Dumesic, J. A. (2005). Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates. *Science (New York, N.Y.)*, *308*(5727), 1446–1450.

Huber, G. W., Cortright, R. D., & Dumesic, J. A. (2004). Renewable Alkanes by Aqueous-Phase Reforming of Biomass-Derived Oxygenates. *Angewandte Chemie International Edition*, *43*(12), 1549–1551.

Höök, M., & Tang, X. (2013). Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change — A review. *Energy Policy*, *52*, 797–809.

World Oil Demand. (2015). Retrieved november 9 from https://www.iea.org/oilmarketreport/omrpublic/

International Energy Agency. (2012). Global transport outlook to 2050. *Global Transport Outlook to 2050*.

IPCC. (2007). *Mitigation of climate change: Contribution of working group III to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. *Intergovernmental Panel on Climate Change*.

Jahangiri, H., Bennett, J., Mahjoubi, P., Wilson, K., & Gu, S. (2014). A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. *Catalysis Science & Technology*, *4*(8), 2210–2229.

Jenkins, R. W., Cameron, M. M., Semelsberger, T. A., Chuck, C. J., Gordon, J. C., & Sutton, A. D. (2016). The effect of functional groups in bio-derived fuel candidates. *ChemSusChem, 9*. http://doi.org/10.1002/cssc.201600159

Jiang, G., Nowakowski, D. J., & Bridgwater, A. V. (2010). Effect of the Temperature on the Composition of Lignin Pyrolysis Products. *Energy & Fuels*, *24*(8), 4470–4475.

Kayser, H., Müller, C. R., García-González, C. A., Smirnova, I., Leitner, W., & Domínguez de María, P. (2012). Dried chitosan-gels as organocatalysts for the production of biomass-derived platform chemicals. *Applied Catalysis A: General*, *445-446*, 180–186.

Lange, J.-P., Price, R., Ayoub, P. M., Louis, J., Petrus, L., Clarke, L., & Gosselink, H. (2010). Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuels. *Angewandte Chemie International Edition*, *49*(26), 4479–4483.

Lin, Y. C., Li, C. L., Wan, H. P., Lee, H. T., & Liu, C. F. (2011). Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol on Rh-based and sulfided CoMo and NiMo catalysts. *Energy and Fuels*, *25*(3), 890–896.

Liu, H., Xu, W., Liu, X., Guo, Y., Guo, Y., Lu, G., & Wang, Y. (2010). Aldol condensation of furfural and acetone on layered double hydroxides. *Kinetics and Catalysis*, *51*(1), 75–80.

Liu, S., Okuyama, Y., Tamura, M., Nakagawa, Y., Imai, A., & Tomishige, K. (2016). Selective transformation of hemicellulose (xylan) into *n*-pentane, pentanols or xylitol over a rhenium-modified iridium catalyst combined with acids. *Green Chemistry*, 18, 165.

Liu, S., Tamura, M., Nakagawa, Y., & Tomishige, K. (2014). One-pot conversion of cellulose into n -hexane over the Ir-ReO x/SiO2 catalyst combined with HZSM-5. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *2*, 1819–1827.

Löffler, K., Gillman, N., Leen, R. W. Van, Schäfer, T., Faaij, A., & Plata, L. G. (2010). The Future of Industrial Biorefineries, 40. Retrieved october 24 from www.weforum.org

Lonza H. Hass, H. Maas, A. Reid, & K.D. Rose, L., (2014). EU renewable energy targets in 2020: Analysis of scenarios for transport fuels. *Scientific and Technical Research Series*. http://doi.org/10.2788/74948

Luguel, C. (2011). European biorefinery joint strategic research roadmap for 2020. Retrieved october 19 from http://edepot.wur.nl/186481

Luterbacher, J. S., Martin Alonso, D., & Dumesic, J. A. (2014). Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules. *Green Chemistry*, *16*(12), 4816–4838.

Ma, L., Wang, T., Liu, Q., Zhang, X., Ma, W., & Zhang, Q. (2012). A review of thermal-chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. *Biotechnology Advances*, *30*(4), 859–873.

Maurer, S. A., Bedbrook, C. N., & Radke, C. J. (2012). Cellulase Adsorption and Reactivity on a Cellulose Surface from Flow Ellipsometry. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 51*, 11389–11400.

Mehdi, H., Fábos, V., Tuba, R., Bodor, A., Mika, L. T., & Horváth, I. T. (2008). Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: From Sucrose to Levulinic Acid, γ-Valerolactone, 1,4-Pentanediol, 2-Methyl-tetrahydrofuran, and Alkanes. *Topics in Catalysis*, *48*(1-4), 49–54.

Menon, V., & Rao, M. (2012). Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, *38*(4), 522–550.

Morrison, R. T., Boyd, R. N. (1992). Organic Chemistry. Allyn and Bacon, Boston.

Nakagawa, Y., Liu, S., Tamura, M., & Tomishige, K. (2015). Catalytic Total Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Polyfunctionalized Substrates to Alkanes. *ChemSusChem*, *8*(7), 1114–1132.

Negahdar, L., Delidovich, I., & Palkovits, R. (2016). Aqueous-phase hydrolysis of cellulose and hemicelluloses over molecular acidic catalysts : Insights into the kinetics and reaction mechanism. *Applied Catalysis B : Environmental*, *184*, 285–298.

Ocic, O. (2005). *A Review of: "Oil Refineries in the 21st Century: Energy Efficient, Cost Effective, Environmentally Benign." Energy Sources*. http://doi.org/10.1080/00908310590967265

Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. (2016). Hydrogen production: Natural gas reforming. Retrieved march 4 from http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming

Ohta, H., Kobayashi, H., Hara, K., & Fukuoka, A. (2011). Hydrodeoxygenation of phenols as lignin models under acid-free conditions with carbon-supported platinum catalysts. *Chemical Communications, 47,* 12209–12211.

Olson, E. S., & Heide, C. (2012). Multiproduct biorefinery for synthesis of fuel components and chemicals from lignocellulosics via levulinate condensations. Retrieved november 4 from https://google.com/patents/WO2010141950A2?cl=nl

Ooms, R., Dusselier, M., Geboers, J. A., Op de Beek, B., Verhaeven, R., Gobechiya, E., … Sels, B. F. (2014). Conversion of sugars to ethylene glycol with nickel tungsten carbide in a fed-batch reactor: high productivity and reaction network elucidation. *Green Chemistry*, *16*, 695–707.

Op de Beeck, B., Dusselier, M., Geboers, J., Holsbeek, J., Morré, E., Oswald, S., … Sels, B. F. (2015). Direct catalytic conversion of cellulose to liquid straight-chain alkanes. *Energy & Environmental Science*, *8*(1), 230–240.

Patil, S. K. R., & Lund, C. R. F. (2011). Formation and Growth of Humins via Aldol Addition and Condensation during Acid-Catalyzed Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural. *Energy fuels, 25*, 4745–4755.

Petrus, L., & Noordermeer, M. A. (2006). Biomass to biofuels, a chemical perspective. *Green Chemistry*, *8*(10), 861.

Ragauskas, A. J., Beckham, G. T., Biddy, M. J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M. F., … Wyman, C. E. (2014). Lignin Valorization : Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science, 344*, 1246843.

Rahimi, N., & Karimzadeh, R. (2011). Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Applied Catalysis A: General*, *398*(1-2), 1–17.

Rapagna, S., Jand, N., & Foscolo, P. U. (1998). Catalytic Gasification of Biomass Rich Gas To Produce. *International Journal of Hydrogen Energy*, *23*(I), 551–557.

Renders, T., Schutyser, W., Van den Bosch, S., Koelewijn, S. -F. Vangeel, T., Courtin, C. M., & Sels, B. F. (2016). Influence of Acidic (H3PO4) and Alkaline (NaOH) Additives on the Catalytic Reductive Fractionation of Lignocellulose. *ACS Catalysis*, 6(3), 2055–2066.

Rutkowski, P. (2011). Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the K2CO3 and ZnCl2 addition for bio-oil production. *Fuel Processing Technology*, *92*(3), 517–522.

Sannigrahi, P., Kim, D. H., Jung, S., & Ragauskas, A. (2011). Pseudo-lignin and pretreatment chemistry. *Energy & Environmental Science*, *4*(4), 1306–1310.

Sasaki, M., Kabyemela, B., Malaluan, R., Hirose, S., Takeda, N., Adschiri, T., & Arai, K. (1998). Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, *13*, 261–268.

Schutyser, W., Bosch, S. Van Den, Renders, T., Boe, T. De, Koelewijn, S., Dewaele, A., … Sels, B. F. (2015). Influence of bio-based solvents on the catalytic reductive fractionation of birch wood. *Green Chemistry, 17*, 5035.

Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., & Conrad, C. M. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29, 786–794.

Sels, B. F. (2015). Heterogeneous Catalysis. KU Leuven, Belgium.

Serrano-Ruiz, J. C., Braden, D. J., West, R. M., & Dumesic, J. A. (2010). Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*, *100*(1-2), 184–189.

Serrano-Ruiz, J. C., & Dumesic, J. A. (2011). Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. *Energy & Environmental Science*, *4*(1), 83–99.

Song, Q., Wang, F., Cai, J., Wang, Y., Zhang, J., … Xu, J. (2013). Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation-hydrogenolysis process †. *Energy & Environmental Science, 6,* 994–1007.

Starodusteva, E. V., Turova, O. V., Vinogradov, M. G., Gorshkova, L. S., & Ferpontov, V. A. (2005). Enantioselective hydrogenation of levulinic acid esters in the presence of the Ru II — BINAP — HCl catalytic system. *Russian Chemical Bulletin*, *54*(10), 2374–2378.

Upare, P. P., Lee, J. M., Hwang, Y. K., Hwang, D. W., Lee, J. H., Halligudi, S. B., … Chang, J. S. (2011). Direct hydrocyclization of biomass-derived levulinic acid to 2-methyltetrahydrofuran over nanocomposite copper/silica catalysts. *ChemSusChem*, *4*(12), 1749–1752.

Van de Vyver, S., Geboers, J., Dusselier, M., Schepers, H., Vosch, T., Zhang, L., … Sels, B. F. (2010). Selective bifunctional catalytic conversion of cellulose over reshaped Ni particles at the tip of carbon nanofibers. *ChemSusChem*, *3*(6), 698–701.

Van de Vyver, S., Thomas, J., Geboers, J., Keyzer, S., Smet, M., Dehaen, W., … Sels, B. F. (2011). Catalytic production of levulinic acid from cellulose and other biomass-derived carbohydrates with sulfonated hyperbranched poly(arylene oxindole)s. *Energy & Environmental Science*, *4*(9), 3601.

Van den Bosch, S., Schutyser, W., Koelewijn, S. -F., Renders, T., Courtin, C. M., Sels, B. F. (2015). Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood. *Chemical Communications*, *51*(67), 13158–13161.

Van den Bosch, S., Schutyser, W., Vanholme, R., Driessen, T., Koelewijn, S.-F., Renders, T., … Sels, B. F. (2015). Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps. *Energy & Environmental Science*, *8*(6), 1748–1763.

Vanholme, B., Desmet, T., Ronsse, F., Rabaey, K., & Breusegem, F. Van. (2013). Towards a carbon-negative sustainable bio-based economy. *Frontiers in Plant Science, 4*, 1–17.

Van Puyvelde, P. (2016). Industrial Chemical Processes. KU Leuven, Belgium.

Vardon, D. R., Franden, M. A., Johnson, C. W., Karp, E. M., Guarnieri, M. T., Linger, J. G., … Beckham, G. T. (2015). Adipic acid production from lignin. *Energy & Environmental Science*, *8*(2), 617–628.

Venkatakrishnan, V. K., Delgass, W. N., Ribeiro, F. H., & Agrawal, R. (2015). Oxygen removal from intact biomass to produce liquid fuel range hydrocarbons via fast-hydropyrolysis and vapor-phase catalytic hydrodeoxygenation. *Green Chemistry*, *17*(1), 178–183.

Vispute, T. P., & Huber, G. W. (2009). Production of hydrogen, alkanes and polyols by aqueous phase processing of wood-derived pyrolysis oils. *Green Chemistry*, *11*(9), 1433.

Wang, D., Xiao, R., Zhang, H., & He, G. (2010). Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA–FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *89*(2), 171–177.

Xiang, Q., Lee, Y. Y., Pettersson, P. O., & Torget, R. W. (2003). Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of alpha-cellulose. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *105 -108*(1), 505–514.

Xing, R., Subrahmanyam, A. V., Olcay, H., Qi, W., van Walsum, G. P., Pendse, H., & Huber, G. W. (2010). Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions. *Green Chemistry*, *12*(11), 1933.

Yan, N., Yuan, Y., Dykeman, R., Kou, Y., & Dyson, P. J. (2010). Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenols into Alkanes by Using Nanoparticle Catalysts Combined with Brønsted Acidic Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, *49*(32), 5549–5553.

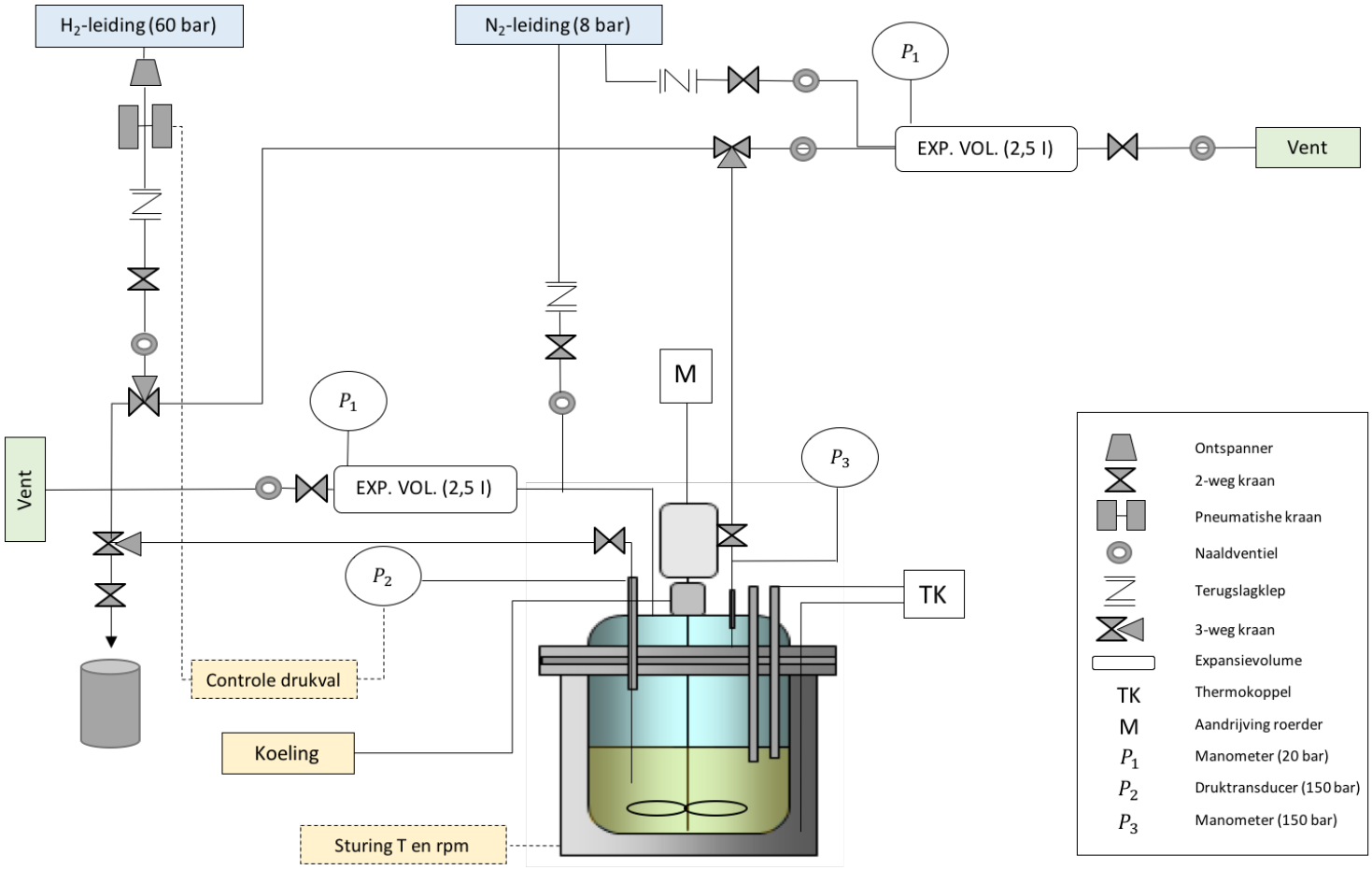
Zhao, C., He, J., Lemonidou, A. A., Li, X., & Lercher, J. A. (2011). Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes. *Journal of Catalysis*, *280*(1), 8–16.

Zhao, C., & Lercher, J. A. (2012). Selective Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenolic Monomers and Dimers to Cycloalkanes on Pd/C and HZSM-5 Catalysts. *ChemCatChem*, *4*(1), 64–68.

Zhao, X., Cheng, K., & Liu, D. (2009). Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *82*(5), 815–827.

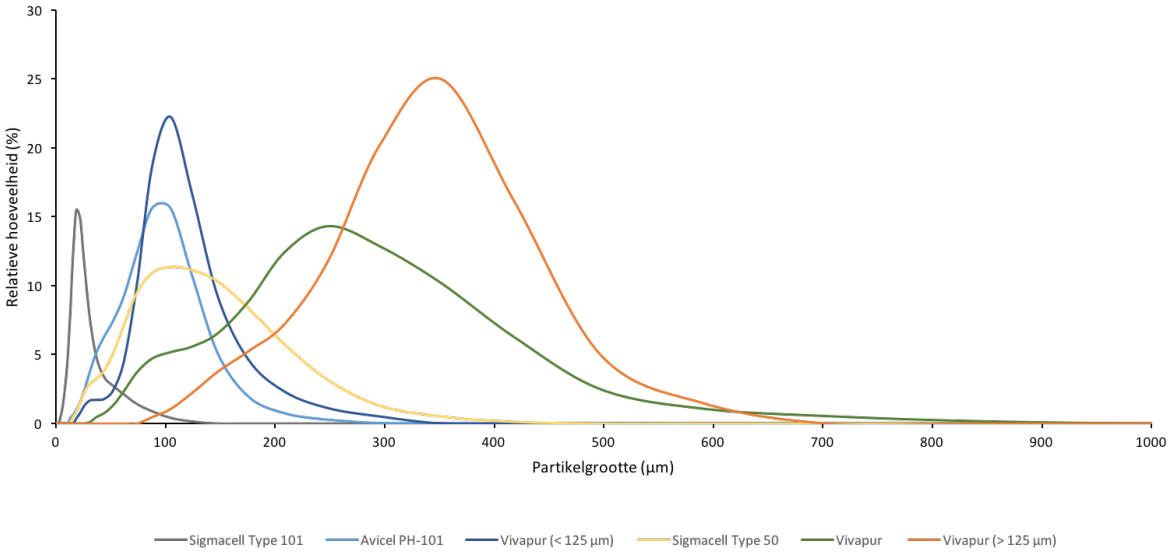
Zheng, Y., Pan, Z., & Zhang, R. (2009). Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, *2*(3), 51–68.

Bijlage A: Batch Parr-reactor (volledig)



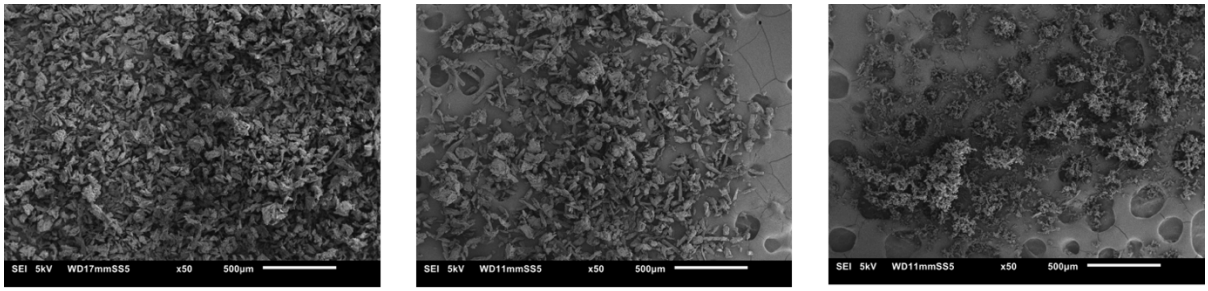
Figuur 19: Volledige schematische weergave van de 100 ml batch Parr-reactor.

Bijlage B: Partikelgrootte verdelingen

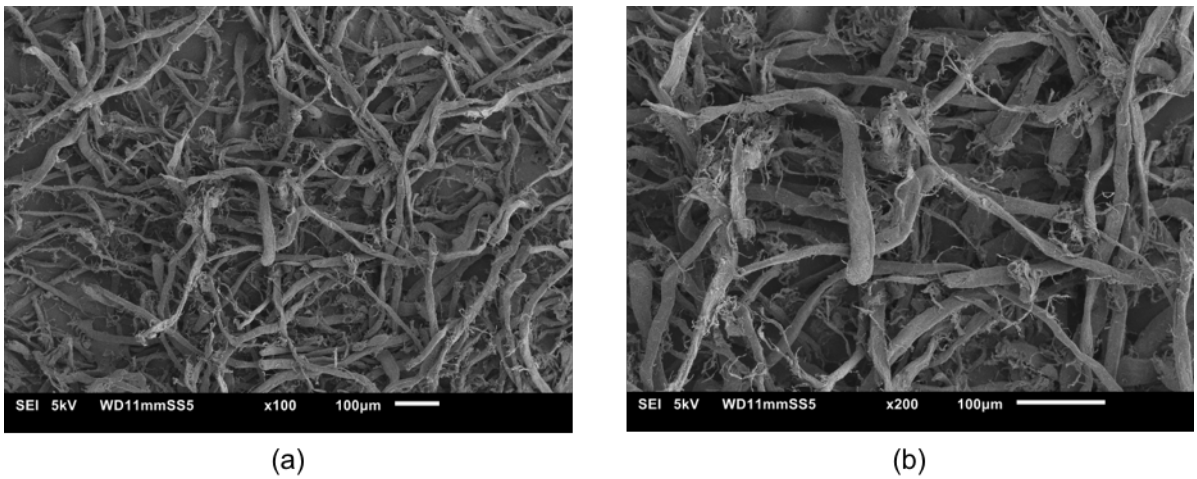


Figuur 20: Partikelgrootte verdelingen van een aantal cellulose substraten opgemeten via LDS.

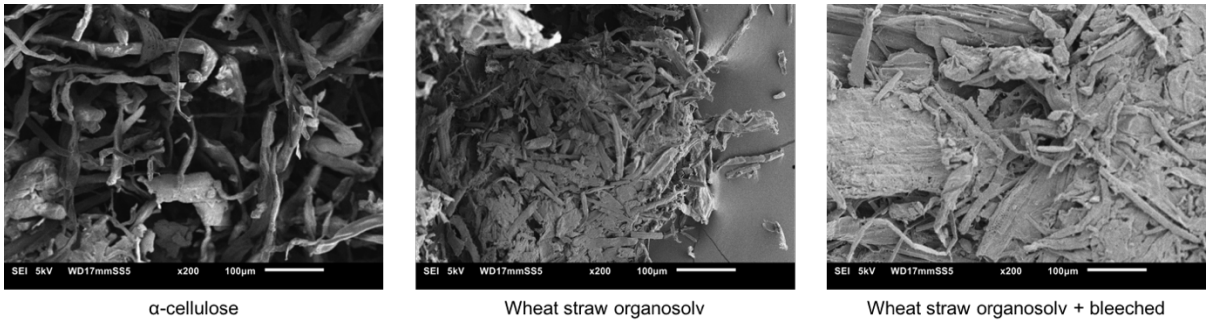
Bijlage C: SEM-afbeeldingen



Figuur 21: SEM-afbeeldingen van Avicel PH-101, Sigmacell Type 50 en Sigmacell Type 101. Vergroting: x50.

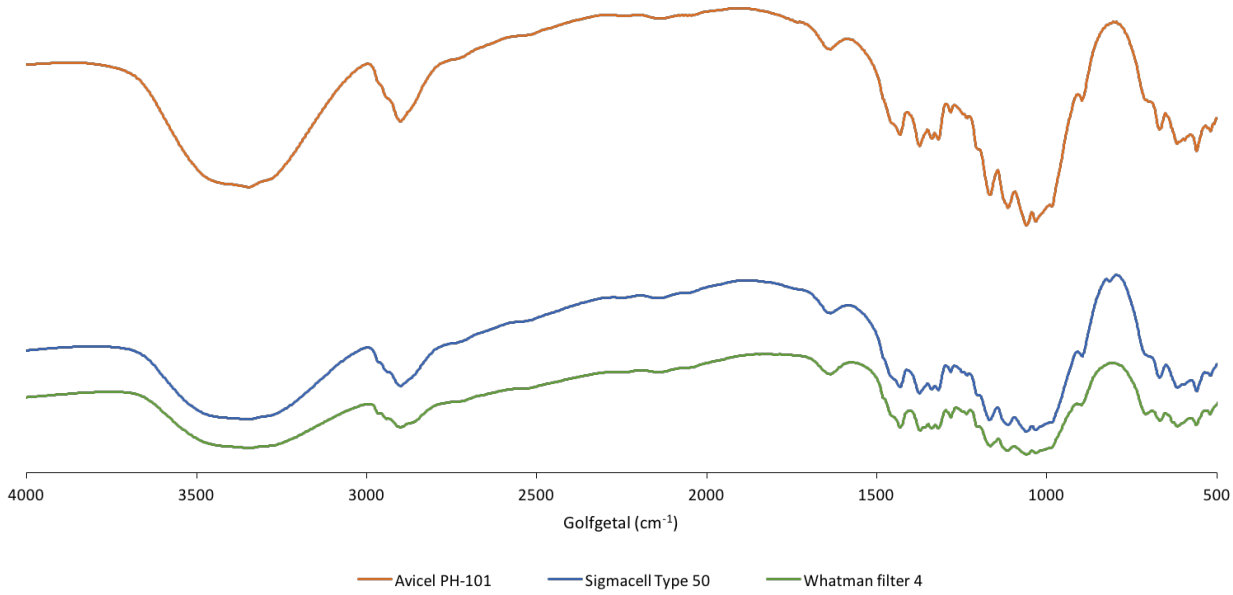


Figuur 22: SEM-afbeeldingen van Whatman filter 4 bij x100 vergroting (a) en x200 vergroting (b).



Figuur 23: SEM-afbeeldingen van α-cellulose, *wheat straw* organosolv en *wheat straw* organosolv + bleached. Vergroting: x200.

Bijlage D: IR-spectra



Figuur 24: IR-spectrum van Avicel PH-101, Sigmacell Type 50 en Whatman filter 4 opgemeten via infraroodspectroscopie.

Bijlage E: Prijzen edelmetalen

Tabel 16: *Engelhard Instustrial Bullion* prijzen voor de verschillende edelmetalen op de Aziatische en Amerikaanse markt volgens BASF, 2016.

Metaal	Symbool	Maateenheid[a]	Azië[b]	U.S.A[b]
Platina	Pt	troy ounce	EUR 868,73	EUR 863,46
Palladium	Pd	troy ounce	EUR 484,38	EUR 484,38
Rhodium	Rh	troy ounce	EUR 640,58	EUR 640,58
Iridium	Ir	troy ounce	EUR 460,69	EUR 460,69
Ruthenium	Ru	troy ounce	EUR 36,86	EUR 36,86
Osmium	Os	troy ounce		EUR 351,00
Rhenium	Re	troy ounce		EUR 1.009,13
Goud	Au	troy ounce		EUR 1.099,51
Zilver	Ag	troy ounce		EUR 13,82

[a] De maateenheid voor edelmetalen wordt typisch uitgedrukt in *troy ounce* (oz) met 1 oz = 31,103 g. [b] De bedragen zijn variabel en officieel uitgedrukt in dollar op de website van BASF. Ze werden omgerekend via de wisselkoers van de Europese Centrale Bank op 13 april 2016.

Bijlage F: Standaard vormingsenthalpieën

Tabel 17: Vormingsenthalpieën bij standaardcondities (25 °C, 1 atm) volgens Cengel & Boles, 2011.

Component	Formule	$\Delta H_f°$ (kJ/mol)
Waterstof	H_2 (g)	0
Koolstofdioxide	CO_2 (g)	-393,5
Water	H_2O (g)	-241,8
Benzeen	C_6H_6 (g)	49,1
n-Hexaan	C_6H_{14} (g)	-167,4
Glucose	$C_6H_{12}O_6$	-1273,3

Bijlage G: Risicoformulier – Biomassa experimenten

1. Identification of the division (users)

Application/contact person: Deneyer Aron/ Dijkmans Jan
Tel: 016 32 45 48 / 016 32 14 63
E-mail address: aron.deneyer@biw.kuleuven.be / jan.dijkmans@biw.kuleuven.be

Division: Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse
Stockroom code[1]:
Head: Prof. Ivo Vankelecom

2. Identification of the experiment

Title(name): Vorming van light naphtha uit biomassa(max. 40 characters)
Start date: 01/09/2015 Planned end date: 31/12/2018

☐ New experiment
☐ Existing experiment without prior risk assessment
☒ Modification/expansion of an existing experiment with prior risk assessment
This modification/expansion concerns (please indicate and describe in the form):
☒ persons
☒ rooms of the experiment
☐ chemicals products
☐ other risks
☐ prolongation
File number or reference number previous advice: 331-01_02-107#R1B (if known)

☐ If HSE FILE available:
☐ experiment in the context of an existing activity
Give the number of the activities:
☐ experiment in the context of a new activity (in consultation with specialised HSE Contact and head of division[1])
Give the title of the new activity for the HSE-file: (max. 40 characters)

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

Description of the chemicals used (or formed)*

Product name	**Cas number**	**Physical state** (solid/liquid/gas)	**Quantity used**	**Concentration used**	**Chemical hazard class (E4/E3/E2/E1)**
1. Cellulose	9004-34-6	Solid			E1
2. Tungstosilicic acid	12027-43-9	Solid			E3
3. Waterstof	1333-73-0	Gas			E4
4. Decaan	124-18-5	Liquid			E2
5. Alkanes: Hexane, … (formed)	110-54-3	Liquid			E3

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

Location of experiment

Building	Room	Description of subactivity (eg. preparation, experiment, follow-up, measurement,…)	Room specifications
Leuven Chem & Tech	03-307 / 03-309 (LKR 3&4)	1. Voorbereiding (afwegen van verschillende substraten; 492-31_03-307_W#Bal1-4	☒ within your own division ☐ allocated to another division*
Leuven Chem & Tech	03-307 / 03-309 (LKR 3&4)	2. Experiment: Parr-reactor (nr: 492-31_03-307_U8#R5A / 492-31_03-30_UB#R1B)	☒ within your own division ☐ allocated to another division*
Leuven Chem & Tech	03-184	3. GC-meting	☒ within your own division ☐ allocated to another division*

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

Persons who conducting the experiment or for a practical the supervisors

Name – first name	Birth date	Staff category
Deneyer Aron	**14/09/1991**	☒ KU ☐ Student KU ☐ UZ ☐ VIB ☐ Externals:
Dijkmans Jan	**27/03/1987**	☒ KU ☐ Student KU ☐ UZ ☐ VIB ☐ Externals:
Cavents Guillaume	**15/08/1993**	☐ KU ☒ Student KU ☐ UZ ☐ VIB ☐ Externals:

3. Description experiment and risk assessment

Description of handling and techniques:

Number* of sub-experiment	Description of handling and techniques	Equipment used	Numbers ** of products used
1	Voorbereiding (afwegen van verschillende substraten)	492-31_03-307_W#Bal1-4	1,2,3,4
2	Experiment (omzetting cellulose bij 220 °C, 50 bar H2)	Parr-reactor (nr: 492-31_03-307_U8#R5A / 492-31_03-30_UB#R1B)	1,2,3,4,5
3	GC-meting	492-31_03-184 (old nrs: 331-01_02-106#GC3 + 331-01_02-107#GC4)	4,5

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

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

Frequency of the experiment:

☒ Daily
☐ Weekly
☐ Monthly
☐ Less than monthly

Risks associated with the chemicals

Before handling chemicals, identify their hazards (R or H and S or P phrases)!
These can be found in the KU Leuven database of hazardous substances (via KU Loket, General, Hazardous materials) or in the manufacturer's safety data sheets.

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

Name of chemical	Hexaan	TSA hydrate	H2			
Explosion and fire hazard						
Extremely or highly flammable (**H220, H222,224, H228,** H225) / (R11,R12)	☒	☐	☒	☐	☐	☐
Flammable gas, aerosol, solid (H221, H223**, H228**)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Self heating, my catch fire **(H251,H252)**	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Fire, explosive – projection hazard (H204, **H202**, **H203**), Mass explode in fire (H205)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Explosive (**EUH001, EUH006, H200, H201**) /(**R1,R2,R3**,R5) +combustible materials (H271, H272)/(R9) + T↑(H240, H241), sealed and T↑ (EUH044) /(R44)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Flammable vapour-air mixture (EUH018)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Explosive peroxides (EUH019)						
Incompatible with water (EUH014, H260) /(R14,R15)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Catches fire spontaneously if exposed to air **(H250)**	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Explosive + metals (R4) + O2 **(R6**)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Incompatible with oxidizing materials (R16)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Unstable product (**R17**, R18, R19)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Acute health hazard						
Highly toxic (**H300, H330, H310**) / (**R26, R27, R28**) + acid (EUH032)/ (R32) Toxic (H311, H331, EUH070) / (R23, R24) + water (EUH029) / (R29) + acid (EUH031) / (R31)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Sever burns (H314) / (R35)	☐	☒	☐	☐	☐	☐
Long-term health hazard						
Carcinogenic or possible carcinogenic (**H350, H350i, H351**) / (**R40, R45, R49**)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Teratogenic (H361d, **H360D**) / (**R61**, R63) and harmful to fertility (H361f, **H360F**) / (**R60**, R62) , both hazards (H361fd, **H360FD, H360Df**, **H360Fd)**	☒	☐	☐	☐	☐	☐
Mutagenic (H341, **H340**) / (**R46**)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Damage to certain organs (H371, H372, **H370**) through prolonged or repeated exposure (H373)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Severe irreversible effects (possible) (R39, R68), Health damage after prolonged exposure (R48)	☐	☐	☐	☐	☐	☐

Other risks associated with the experiment

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

Precautionary measures

Number of subexperiment*	1	2	3	4	5
Collective protective equipment					
- Closed system	☒	☒	☐	☐	☐
- Fume cabinet	☐	☒	☐	☐	☐
- Local ventilation	☒	☒	☐	☐	☐
- General ventilation	☒	☒	☒	☐	☐
- Safety screen	☒	☒	☐	☐	☐
- Waste containers	☐	☐	☐	☐	☐
- Other:	☐	☐	☐	☐	☐
Personal protective equipment					
- Laboratory coat	☒	☒	☒	☐	☐
- Safety glasses	☒ safety spectacles (Artno. 18042) ☐ safety goggles (model ski Artno. 15912) ☐ safety visor (Artno. 24176) ☐ other	☒ safety spectacles (Artno. 18042) ☐ safety goggles (model ski Artno. 15912) ☐ safety visor (Artno. 24176) ☐ other	☒ safety spectacles (Artno. 18042) ☐ safety goggles (model ski Artno. 15912) ☐ safety visor (Artno. 24176) ☐ other	☐ safety spectacles (Artno. 18042) ☐ safety goggles (model ski Artno. 15912) ☐ safety visor (Artno. 24176) ☐ other	☐ safety spectacles (Artno. 18042) ☐ safety goggles (model ski Artno. 15912) ☐ safety visor (Artno. 24176) ☐ other
- Gloves:	☒ disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951) ☐ disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand) ☐ Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931) ☐ other	☒ disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951) ☐ disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand) ☐ Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931) ☐ other	☒ disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951) ☐ disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand) ☐ Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931) ☐ other	☐ disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951) ☐ disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand) ☐ Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931) ☐ other	☐ disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951) ☐ disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand) ☐ Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931) ☐ other
- Masks:	☒ disposable mask P1 (Artno. 15918) ☐ disposable mask P3 (Artno. 16236) ☐ disposable hygienic mack (on demand) ☐ other	☐ disposable mask P1 (Artno. 15918) ☐ disposable mask P3 (Artno. 16236) ☐ disposable hygienic mack (on demand) ☐ other	☐ disposable mask P1 (Artno. 15918) ☐ disposable mask P3 (Artno. 16236) ☐ disposable hygienic mack (on demand) ☐ other	☐ disposable mask P1 (Artno. 15918) ☐ disposable mask P3 (Artno. 16236) ☐ disposable hygienic mack (on demand) ☐ other	☐ disposable mask P1 (Artno. 15918) ☐ disposable mask P3 (Artno. 16236) ☐ disposable hygienic mack (on demand) ☐ other
- Disposable cleanroom cap	☐	☐	☐	☐	☐
- Other	☐	☐	☐	☐	☐

Specific precautionary measures

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

Other:

Work practices

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

Special precautionary measures in case of failure

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

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

Chemical waste

Indicate the waste category of each waste fraction.

Waste fraction	Waste category	Available container
If pure substances:		
hexaan	☐1 - ☐2 - ☒3 - ☐4 - ☐5 - ☐6 - ☐Other	☒
decaan	☐1 - ☐2 - ☒3 - ☐4 - ☐5 - ☐6 - ☐Other	☒
TSA hydrate	☒1 - ☐2 - ☐3 - ☐4 - ☐5 - ☐6 - ☐Other	☒
If mixtures:		
Main component : Reactiemengsel with Katalysator	☒1 - ☐2 - ☒3 - ☐4 - ☐5 - ☐6 - ☐Other	☒

Bijlage H: Risicoformulier – MAP

Deel 1: Identificatie van de afdeling (gebruikers) en beschrijving van de Machines, Apparaten en Proefopstellingen (MAP)

Identificatie van de afdeling:

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

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

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

Toestelnaam: Parr-reactor 100 ml
Serienummer:
Gebouw: Leuven Chem & Tech
Lokaal: 03-309
bouwjaar:
Identificatienummer (afdeling): 492-31_03-309_U8#R1B

Totaal nominaal vermogen: kW
Waterinhoud: 0,1 liter.
Eigen constructie: Ja ☐ Nee ☒
Tweede hands: Ja ☐ Nee ☒
Buitenlandse leverancier: Ja ☐ Nee ☒
De MAP wordt mogelijks verkocht: Ja ☐ Nee ☒

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

☐ Ja ☒ Nvt
☐ Nee, opmerking

Indien samenbouw specifieer de onderdelen:

•

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

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

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

Toepassingsgebied (afbakening) van de risicoanalyse:

☒ Gebruik ☐ Onderhoud ☐ Instellen/afstellen

Bijkomende info:

Deze risicoanalyse betreft:

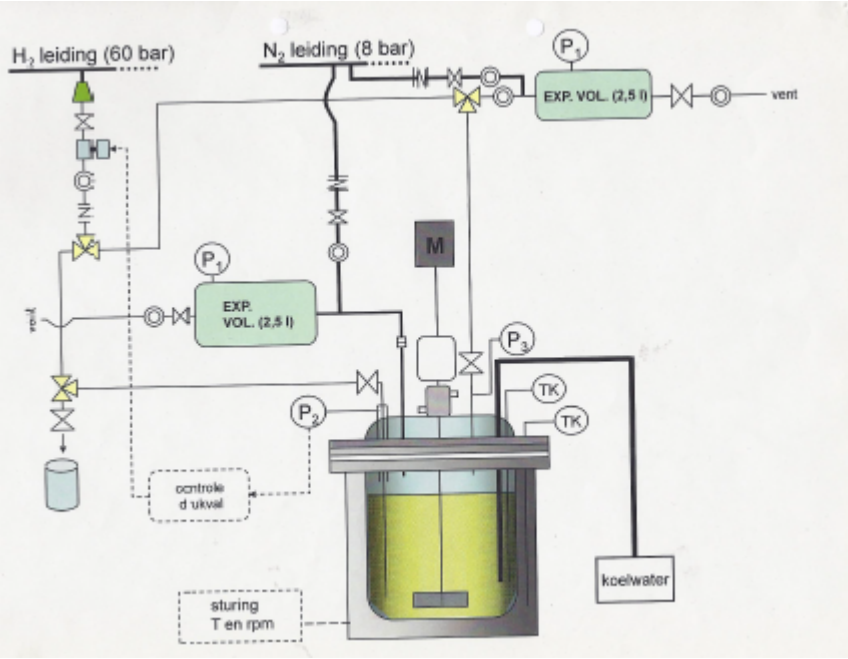
☐ Het betreft een nieuwe MAP
☐ Het betreft een aanwezige/bestaande MAP (nog niet eerder gemeld)
☐ Het betreft afvoeren en definitief uit dienst nemen van een MAP met DossierNr
☒ Het betreft een wijziging/uitbreiding van een bestaande reeds eerder gemelde MAP
Deze wijziging/uitbreiding betreft (gelieve aan te duiden):
☒ lokalen waar het experiment plaatsvindt
☐ andere wijzigingen/ wijziging risico's
Dossiernummer of referentienummer vorig advies: 331-01_02.107#R1B (indien gekend)

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

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

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

	ontspanner
	2-weg kraan
	Pneumatische kraan
	naaldventiel
	terugslagklep
	3-weg kraan
P_1	Manometer (20 bar)
P_2	Druktransducer (150 bar)
P_3	Manometer (150 bar)
	expansievolume
	Koeling reactorkop
TK	thermokoppel
M	Aandrijving roersysteem



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

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

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

Omschrijving van de te nemen maatregelen indien NOK:

•

Uitvallen van nutsvoorzieningen (incl. afwijken van specificaties)

	Beschrijf het gevolg hiervan	Is dit een VGM probleem	Indien een probleem - omschrijving van de maatregel.
Elektriciteit	Uitvallen toestel	NEE	
Ventilatie	Geen ventilatie	JA	Alle gastoevoer en verwarming uitschakelen en het lokaal verlaten
Gasvoorziening	Geen gastoevoer	NEE	
(Koel)water	Geen koeling	NEE	
Perslucht			
Inerte atmosfeer			
Vacuüm			
Andere:			

Kunnen de omschreven maatregelen ook uitgevoerd worden indien de opstelling onbewaakt wordt achtergelaten?

☒ Ja

☐ Neen, de bijkomende maatregelen zijn:

Interactie met de omgeving

Zijn er binnen het lokaal nog andere MAP of infrastructuur met gevaren, zoja welke extra/bijkomende risico's brengen deze met zich mee?

- Ja maar dit brengt geen extra risico's met zich mee.

Omschrijf de reeds geïmplementeerde en de nog te nemen maatregelen:

- Reactor mag enkel gebruikt worden door hiervoor opgeleide personen.
- Dragen van persoonlijke beschermingsmaatregelen
- Bij een te hoge druk zullen de gassen vrijgelaten worden in een expansievat door middel van een breekplaatje
- Lozing van gassen gebeurt rechtstreeks in de afzuiging, gassen komen niet vrij in het lokaal
- Rotor is watergekoeld om oververhitting te voorkomen

Specifiek gevaren	**Voorwaarden voor het melden – duid dit ook aan**
☒ Gebruik van **gassen** (welke + gebruiksdruk):	☐ Vanaf E4 met vrijgave
☐ Gebruik van **cryogene gassen** (welke + hoeveelheid):	☐ Indien kans op zuurstofverdringing (<19%O2 in lucht)
☒ Gebruik van **poeders** (welke):	☐ Vanaf E4 met vrijgave ☐ Pyrofoor
☒ Gebruik van **chemische producten**	☐ Vanaf E4 met vrijgave

Naam product	Cas nr.	Klasse (E1, …)	Hoeveelheid, concentratie	Belangrijkste risico (brandbaar, giftig, …)
Cellulose	9004-34-8	E1	0-10 g	
n-Decaan	124-18-5	E2	20 ml	ontvlambaar
Waterstof	1333-74-0	E4	tot 60 bar	brandbaar
Tungstosilicic acid	12027-43-9	E3	tot 5 g	corrosief

☐ Gebruik van **biologische agentia** (welke):	☐ Steeds, zie bioveiligheid
☐ Gebruik van **ioniserende straling** (welke):	☐ Steeds, zie radioprotectie
☐ Gebruik **niet-ioniserende straling** (welke):	☐ Indien er kans is op blootstelling.
☐ Werken met materiaal **bewerkende machines** (werkplaatsmachines, …)	☐ Steeds
☐ **Magneetvelden**: Maximale veldsterkte: Gauss. ☐ Statisch magneetveld ☐ Wisselend magneetveld: frequentie: Hz	☐ Vanaf een statisch veld van 5 Gauss buiten de opstelling.
☐ Gebruik van **lasers** Laserklasse Golflengtebereik:	☐ Laserklasse 3 en 4 met open bundel (ook tijdens uitlijnen).
☐ Verhoogde/verlaagde **druk** met risico op ☐ uitstoot toxische/brandbare/hete/… gassen of stoffen ☐ breuk op de houder (zonder overdrukbeveiliging)	☐ indien er risico op uitstoot en of breuk is.
☐ Gebruik van **(Hoog)spanning** (vanaf 1000V): Max. Spanning V, Max. outputstroom = mA.	☐ Contacten zijn niet afgeschermd en Imax≥10mA.
☐ **Nano**materialen: specifieer moedermateriaal: ☐ in oplossing ☐ vrij in de lucht	☐ Indien er kans is op blootstelling.
☐ Andere: (val van hoogte, …) •	

Welke concrete risico's zijn aanwezig:

- Hoge druk

Welke concrete maatregelen zijn genomen om de beschreven risico's op te vangen:

- Breekplaatje + expansievat

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

Deel 3: Beoordelen van de risicoanalyse

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

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

☐ Een “NOK (of JA) - uit de risicoanalyse - deel 2” is niet opgevolgd door een afdoende maatregel

☐ De MAP bij “specifieke gevaren - uit de risicoanalyse - deel 2” beantwoordt aan de voorwaarden voor te melden

☐ Bij “specifieke gevaren” uit de risicoanalyse (deel 2) zijn de concrete maatregelen onvoldoende om het risico weg te werken/ te reduceren

☐ Indien het uitvallen van nutsvoorzieningen relevante gevolgen heeft in kader van VGM.

☐ Ondanks het implementeren van de beschreven maatregelen, is er nog steeds een reële kans op een lichamelijk letsel (korte en/of lange termijn)

☐ Het betreft een zelf gemaakte of zelf samengestelde MAP met risico’s bij gebruik.

☐ De afdeling vraagt bijkomend advies aan de Dienst VGM

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

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

Naam - voornaam	**Personeelsgroep**
Deneyer Aron	☒ KU ☐ Student KU ☐ UZ ☐ VIB ☐ Externen:
Cavents Guillaume	☐ KU ☒ Student KU ☐ UZ ☐ VIB ☐ Externen:

Vulgariserende samenvatting

De uitstoot van CO_2, de uitputting van fossiele bronnen en verschillende geopolitieke kwesties zijn thema's die veelvuldig in de belangstelling staan van media en maatschappij. Al deze problemen zijn een gevolg van onze afhankelijkheid van ruwe olie, een natuurlijke grondstof die onmisbaar is geworden voor onze economie en geïndustrialiseerde samenleving. Een belangrijke fractie van deze ruwe olie is de zogenaamde lichte nafta fractie, een mengsel van koolwaterstoffen met een kookpunt tussen 30 en 150 °C. Lichte nafta heeft verschillende toepassingen en wordt gebruikt voor de productie van brandstoffen, aromaten en polymeren. Voorbeelden van veel voorkomende afgeleide producten zijn benzine, plastics, nylon, medicijnen, pijpleidingen en kleding.

De bovengenoemde problematiek heeft ertoe geleid dat wetenschappers een zoektocht zijn gestart naar meer duurzame alternatieven die ruwe olie kunnen vervangen. Een veelbelovend alternatief is lignocellulose biomassa, een natuurlijke koolstofbron opgebouwd uit een netwerk van suikers (cellulose/hemicellulose) en aromaten (lignine), dat abundant aanwezig is in de celwand van plantaardig materiaal. Door middel van katalysatoren, materialen die een chemische reactie versnellen zonder zelf verbruikt te worden, kan deze lignocellulose omgezet worden in lichte nafta.

Deze masterproef onderzoekt hoe deze omzetting zo efficiënt mogelijk kan gebeuren en legt zo de uitdagingen bloot voor verder onderzoek. In de eerste plaats wordt getracht de conversie van cellulose tot lichte nafta, via een aan het COK ontwikkelde procedure, te optimaliseren door verschillende cellulose eigenschappen te evalueren. Vanuit deze resultaten wordt stapsgewijs geëvolueerd naar uiteindelijk hout, een belangrijke bron van lignocellulose, in zijn geheel. Uit dit onderzoek blijkt dat de omzetting van hout in één enkele stap te complex is als gevolg van de te verschillende condities die de verschillende houtcomponenten vereisen. Een interessante oplossing hiervoor is de zogenaamde reductieve lignocellulose fractionatie. Dit is een katalytisch proces waarin hout gescheiden wordt in een vaste suikerpulp en een lignine-olie. Beide stromen kunnen vervolgens verder opgewaardeerd worden volgens de voor deze componenten meest geschikte condities.