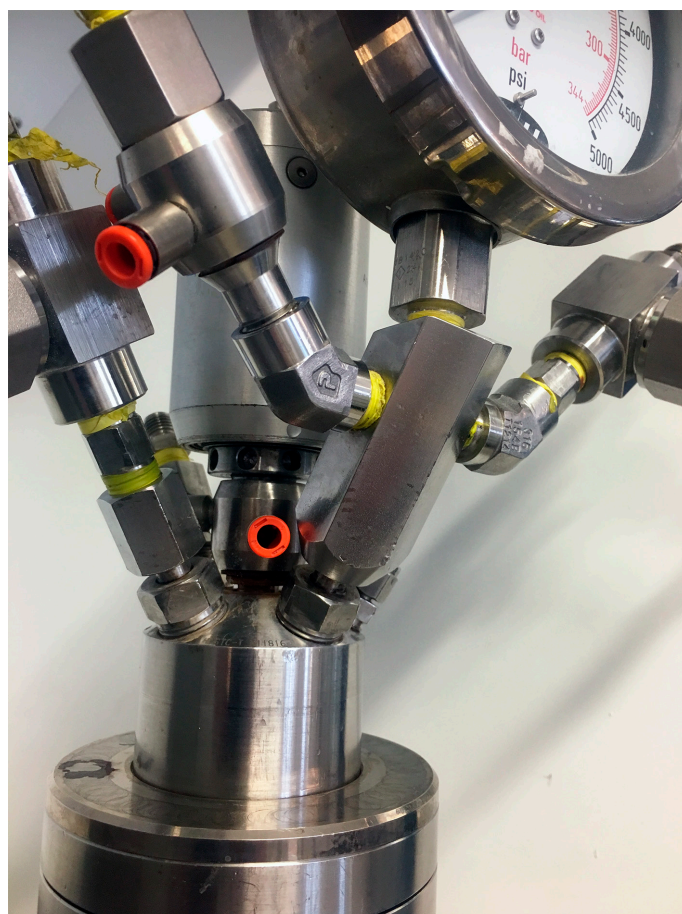


Katalysatorval och beaktanden vid flerstegsomvandling av glukos till glycerol



Øyvind Nørregård

Institutionen för kemiteknik
Examensarbete 2018

Katalysatorval och beaktanden vid flerstegsomvandling av glukos till glycerol

Øyvind Nørregård

Institutionen för Kemiteknik

Lunds Universitet

2018-04-03

Handledare: Christian Hulteberg

Handledare: Andreas Leveau

Examinator: Hans Karlsson

Abstract

Through hydrogenation of glucose to sorbitol followed by hydrogenolysis of sorbitol to glycerol a pathway to produce bio propane from lignocellulosic material has been confirmed.

A wide range of catalyst were tested, in an autoclave batch reactor, to scout the activity of catalysts already proven active, according to previous literature, as well as catalysts not mentioned in literature for the specific reaction. Catalysts well known for both the hydrogenation of glucose and the hydrogenolysis of sorbitol are catalyst including either nickel or ruthenium as the active metal.

The most active system was found to be Ni supported on γ -Al₂O₃ for both the hydrogenation and the hydrogenolysis. For the more unknown process step, the hydrogenolysis, the selectivity was considerably high, 44%. This was though found after almost the triple operating time compared to certain literature with still low conversion rates of 36%, which was explained by the mild conditions and the low catalyst to sorbitol ratio 0.5 wt.-%.

Other unexpected findings was the negative effect of a basic promoter for most systems and also the regenerating effect of sorbitol when adding hydrogen to the system which introduces further possibilities in research; studying tentatively the effect of hydro cracking derived from the high reactivity, specifically for the acidic catalyst, and if the retro-aldol is a crucial step, only obtained before the adding of hydrogen.

Förord

Detta projekt har genomförts i samarbete med Biofuel-Solution AB och Institutionen för Kemiteknik, LTH, Lund, med start 2015-02-04 och slutförts 2017-01-31. Anledningen till projektet har uppstått genom att Biofuel-Solution under ett antal år har lyckats skapa en processkedja för att utvinna propan ur glycerol. Denna framgång har medfört en vilja att skapa ett helt grönt processled med start från cellulosa ur vilket detta projekt blivit möjligt.

Projektet har genomförts i Biofuel Solution ABs egna lokaler, belägna i Tygelsjö, strax söder om Malmö, Sverige. Medfinansierare till projektet har varit Calor Gas Limited, samt Energimyndigheten via Energiforsk AB.

Jag skulle främst vilja tacka Christian Hulteberg för förtroendet att genomföra projektet. Jag skulle vilja tacka mina handledare Andreas Leveau och Jan Brandin för råd och tankar under projektets framfart och ett väldigt stort tack till Henrik Almqvist för råd och tips vad gäller analyser och provtagning som gjorde att vi till sist kunde få fram en metod som gick att lita på.

Även ett tack till övriga anställda på Hulteberg Chemistry & Engineering för den support jag fått när det känns som svårast att ta sig vidare i projektet.

Innehållsförteckning

Abstract	I
Förord	II
1 Inledning	1
1.1 Syfte	1
1.2 Disposition	1
2 Litteraturstudie	2
2.1 processkoncept	2
2.1.1 Förbehandling.....	2
2.1.2 Hydrolys.....	3
2.1.3 Hydrering.....	3
2.1.4 Hydrogenolys.....	9
2.2 Diskussion	11
3 Experimentellt arbete	13
3.1.1 Försöksuppställning	13
3.1.2 Preparation av katalysatorer	13
3.1.3 Katalysatorkaraktisering.....	14
3.1.4 Försöksupplägg	14
4 Resultat	16
4.1.1 Aktivitetsförsök.....	16
4.1.2 Karakterisering.....	20
4.2 Diskussion	22
5 Slutsatser	24
5.1 Framtida arbete	24
6 Referenser	25

1 Inledning

Glycerol har under en större del av 1900-talet varit en kemikalie som funnit största delen av sitt användningsområde inom kosmetika och livsmedelsindustrin och har inte krävt volymer som är att jämföra med de bulkkemikalier som finns idag. Men under några decennier har produktionen ökat avsevärt vilket kan härledas till den ökande produktionen av bio-diesel, FAME/RME, i vilken glycerol är en biprodukt. Till följd av den ökade volymen glycerol har priset sjunkit till ett nuvarande pris runt 100 - 150 \$/ton. Detta låga pris på glycerol samt rådande EU-direktiv [1] att minst 10 % av bränslet inom transportsektorn skall komma från förnybara bränslen har lett till att intressen av att finna användbara produkter för glycerol har ökat. Det ökade intresse kommer därmed medföra en större efterfrågan på glycerol och en ökad produktion för att fortsätta kunna hålla nere priset.

Genom katalys, speciellt heterogenkatalys och heterogenkatalytiska processer produceras flertalet av de bulkkemikalier som vidare används till förädling idag. Katalysatorns främsta uppgift, att sänka aktiveringsenergin i steget från reaktant till specifik produkt, möjliggör processled som utan katalysator inte varit kostnadseffektiva. Bireaktioner som lätt uppstår vid omvandlingen kan även hindras genom att reaktionsvägen för den önskade reaktionen framhävs genom katalysatorn.

Ett företag som funnit ny mark för glycerolens användande genom heterogenkatalys är Biofuel-Solution i Tygelsjö, söder om Malmö. Genom ett led av heterogenkatalytiska reaktionsvägar har man erhållit en process för att omvandla glycerol genom dehydratisering och hydrering till propan. Denna process kan väntas nå ett stort nytt användningsområde vilket kommer medföra att efterfrågan på glycerolen kommer att öka och därmed även priset. I ett led att försöka göra sig oberoende av den möjliga framtida prisändringen, genom att kunna säkerställa råvara, och i försök att ställa om från fossila bränslen till alternativa gröna vägar genom biomassa, cellulosa, har detta examensarbete uppkommit.

1.1 Syfte

Detta examensarbete har i syfte att undersöka möjligheten för omvandling av glukos till glycerol genom heterogenkatalys. Inom undersökningen ingår att speciellt utvärdera material som lämpar sig användas som katalysatorer för de två tänkta processleden; hydrering av glukos till sorbitol följt av hydrogenolys av sorbitol till glycerol, men även att i mindre omfattning undersöka reaktionsbetingelser i en de båda processleden.

1.2 Disposition

Rapporten är uppdelad i två delar, där den första delen som består av en litteraturstudie ligger till grund för den efterföljande experimentella delen. Varje del avslutas med en diskussion.

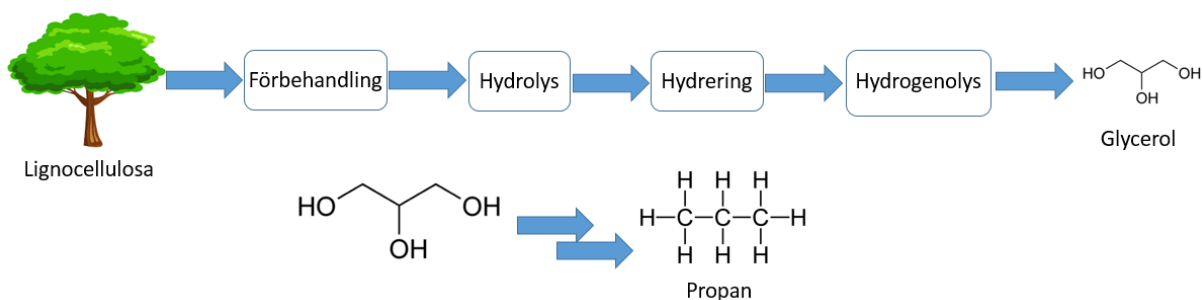
2 Litteraturstudie

Nedan presenteras den litteraturred som sedan ligger till grund för det efterföljande experimentella arbetet.

2.1 processkoncept

För att en process skall kunna definieras som grön skall det ingående kolbaserade råvaruflödet komma från icke fossila källor. Då dagens glycerol till stor del kommer som biprodukt från biodiesel eller som restprodukt från slakteriavfall kan propan bildad från den råvaran anses vara grön. Detta medför en god startpunkt för att den framtagna processen på Biofuel-Solution att erbjuda ett koncept för att kunna erhålla grön propan. Men som vid all höjd efterfrågan kommer även ett högre pris. För att kunna motverka en eventuell höjning av priset på råvara, för att kunna säkerställa råvaruflödet i sig och för att kunna behålla processen grön har intresset att kunna framställa glycerol från biomassa ökat.

Genom att framställa glycerol från glukos som startmaterial möjliggörs en processväg från biomassa, speciellt ur ett svenskt perspektiv från träfiber. Processen kommer i stora drag likna den som är grund för andra bioprocesser så som framställning av bioetanol. En övergripelig bild av processen kan ses i Figur 1.



Figur 1 Övergripeligt processflöde för produktion av glycerol och senare till slutprodukten bio-propan.

Då propan idag enbart produceras från fossil råvara finns det än fler incitament att starta en grön produktion ur ett såväl miljöperspektiv som ur ett ekonomiskt. Med priset på bearbetade strömmar från massabruk är det möjligt att erhålla ett fullvärdigt startmaterial till ett pris runt 125 \$/ton glukos vilket med rimliga utbyten på 35 % skulle medföra en kostnad på runt 265 \$/ton glycerol. Med detta i hänsyn till det nuvarande priset som tenderar att vara stabilt runt 150 \$/ton är det ett relativt lågt pris i förväntan att det skulle stiga mot priser innan glycerol erhöles som en restprodukt från biodieseltillverkningen, väl över 550 \$/ton [2]. Priset för propan är högst geografiskt beroende men kan vid förenkling uppskattas till ca 1250 \$/ton.

2.1.1 Förbehandling

Metoder för förbehandlingen kan delas in i fysiska, kemiska, fysikalisk-kemiska och biologiska [3]. Fysiska metoder, så som malning, är vanligtvis för energikrävande vilket gör dem ohållbara [4]. En metod som lämpar sig kommersiellt är att använda syraförbehandling, vilken främst kan

användas för förbehandling av biomassa från träd så som tall och pil. Denna kemiska metod fungerar genom att den separerar hemicellulosan från lignin och även delvis bryter ned strukturen i såväl ligninet, hemicellulosan och cellulosa [5]. En negativ aspekt med syraförbehandling är att en del socker går förlorat vid degraderingen av cellulosa till att bilda andra biprodukter som inte lämpar sig för vidare processande till att göra glycerol [6]. Dessa biprodukter kan delas in i främst tre grupper; furaner, svaga syror, och fenoliska föreningar [5]. Furaner som uppstår vid förbehandling är 5 hydroxymetyl-5-furfural (HMF) och furfural. Dessa bildas vid dehydrering av hexoser och pentoser. Bildandet av dessa är starkt beroende av hur förbehandlingen utförs. Koncentrationen vid enstegsförbehandling kommer till exempel skilja sig från en tvåstegsbehandling.

Tre svaga syror som genereras vid förbehandlingen är ättiksyra, levulinsyra och myrsyra. Ättiksyra bildas vid deacetylering av hemicellulosa. Såväl myrsyra och levulinsyra är produkter vid nerbrytning av HMF, men myrsyra kan också bildas ur furfural.

De fenoliska föreningar som bildas vid syraförbehandling är brett antal olika föreningar. Lignin interagerar på olika sätt i olika sorter av lignocellulosa och därmed varierar koncentration och fördelning av olika fenoliska föreningar mycket beroende på vilken sorts lignocellulosa som bearbetas. Vid bearbetning av gran är vanillin och syringaldehyd vanligt förekommande.

Samma typer av biprodukter som nämnts ovan har även visat sig uppstå vid våtoxidering av halm och vid ångförbehandling av blast från sockerrör och majs [5]. Dock skiljer sig mängderna biprodukt och även att vissa av de ovannämnda föreningarna inte bildas vid dessa typer av förbehandling jämfört med syraförbehandling.

En lovande typ av förbehandling är en alkalisk metod kallad AFEX (Ammonia Fiber EXplosion) i vilken biomassan behandlas med ammoniak under tryck [7]. AFEX fungerar bättre för biomassa med låg ligninnehåll och passar därför bättre för jordbruksspill än för mjuka träslag.

2.1.2 Hydrolyys

Efter att ligninet separerats bort och strukturen i den resterande cellulosa och hemicellulosa delvis brutits ner kan hydrolyys utföras. Hydrolysen har som syfte att konvertera fibrerna, polysackariderna, i cellulosa och hemicellulosa till monosackarider. Denna konvertering görs med hjälp av tillsats av enzym som visat sig effektiva [8]. För att kunna bryta ner både hemicellulosa, som består av såväl hexoser och pentoser, och cellulosa, som består av enbart hexoser, används en mix av enzymer.

2.1.3 Hydrering

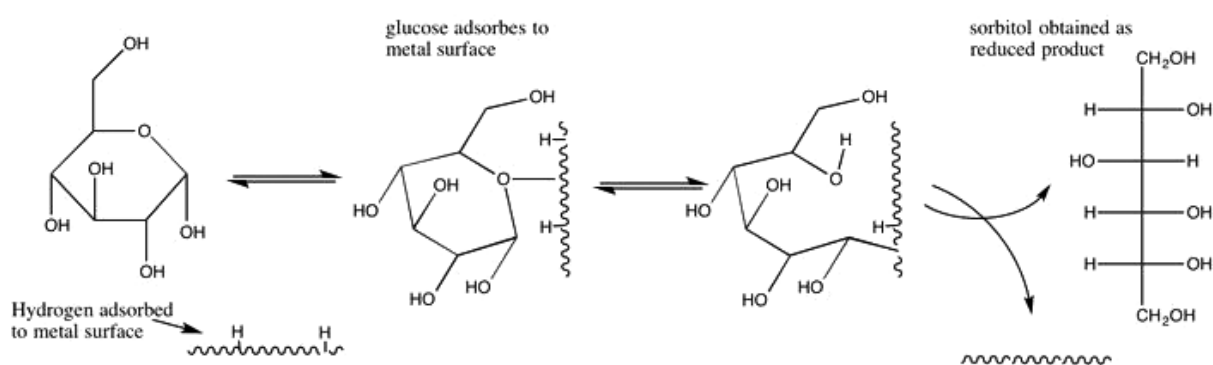
Hydreringsreaktionen definieras av att vätgas, H_2 , adderas till en molekyl. En allmän formel för förloppet kan ses i reaktion 1 nedan.



Som kan urskiljas ur reaktionen sker väteupptaget vanligtvis vid omättade kolbindningar, då vätemolekylen i sig inte är nukleofil nog att kunna adderas till karbonylkol, kol-syrebindningar

[9]. Dock har det visats möjligt att selektivt även hydrera karbonylkol vid omvandling av akrolein till 1-propenol, med hjälp av en viss storleksfördelning av platinakristaller vid temperaturer mellan 220–270 K under vakuum [10]. Hydreringsreaktionen är katalytisk och sker alltid vid närvarande av en metallyta, som kan bestå av en rad olika metaller men oftast övergångsmetaller såsom palladium, platina, nickel bland flera.

Då reaktionen enbart sker vid metallytan är det viktigt att kunna skapa en stor metallytareal på vilken reaktionen kan äga rum. Detta görs genom att dispergera metallen på ett bärrmaterial, varpå katalysatorn tar sin form. När katalysatorn väl fått sin form krävs en reduktion, en kemisorption av vätegas, av metallytan vilket medför en klyvning av väte-vätebindningen och därmed kan distribueras ut över hela metallytan [9]. När väl substratet momentant binder in till metallytan möjliggörs en överföring av vätet till substratet. För den tänkta hydreringen av D-glukos till D-sorbitol kan stegen liknas vid de i Figur 2 nedan.



Figur 2. Möjligt scenario för metallkatalyserad glukosreduktion till sorbitol.

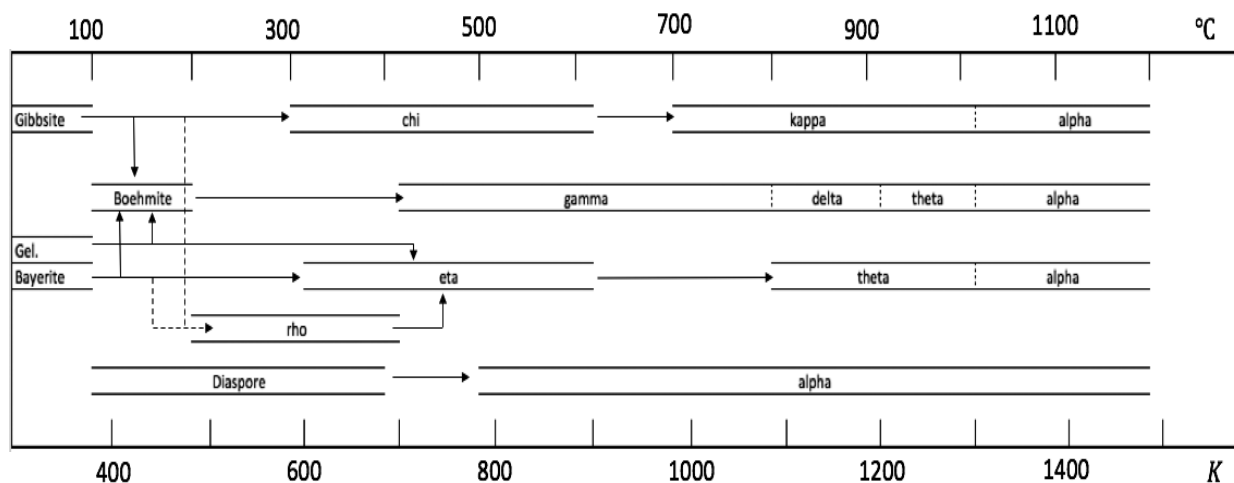
2.1.3.1 Katalysatorer – Bakgrund

Katalysatorer används för att förändra de kinetiska förhållanden för en reaktion, därmed sagt att den inte kan förändra jämvikten för en specifik reaktion men däremot jämviktsförhållandet i en produktblandning som är kinetiskt begränsad. Genom att ändra de kinetiska förhållandena ändras även hastigheten för att uppnå jämvikt. Detta görs genom att aktiveringsenergin förändras.

En katalysator består ofta i grund av tre delar; ett supportmaterial, ett bärrmaterial samt en aktiv fas. Typiska supportmaterial är metallytor som värmebehandlas, sådant att små metalltrådar växer ut ur ytan, eller syntetiskt framställda keramer, så som kordierit, med fördefinierade porsystem, men kan också enbart bestå av bärrmaterial i sig som är pelleterat. Bärrmaterialet, då det beläggs på ett annat supportmaterial, består ofta av en metalloxid eller en blandning av flera metalloxider och har i främsta uppgift att ge ytförstoring till det ursprungliga supportmaterialet. Bärrmaterialet kan utöver detta ha flera olika funktioner till katalysatorn då pH-värdet för ytan är olika för olika metaller. Vanliga bärrmaterial är till exempel Al_2O_3 , samt SiO_2 som har en sur yta vilket medför att vid impregnering i tex ett salt löst i vatten kommer supportytan vara negativt laddad och kommer därför lätt ta upp positivt laddade metalljoner/metalljonkomplex. Support som istället är basiska är till exempel, CeO_2 samt magnesiumaluminiumspinell, $Mg[Al_2O_4]$. Dessa erhåller en negativt laddad yta, som kan

adsorbera positivt laddade metalljoner, genom att lösningen, i vilket metallsaltet är löst, har ett högre pH.

Likt värmebehandling av supportmaterial som är rena metaller kan även kristallstrukturen för bärarmaterial som består av keramer förändras med vilken temperatur den värmebehandlas. Detta kan medföra olika egenskaper till både ytan men främst bulkmateriallets porsystem, se Figur 3, för värmebehandling av olika aluminiumoxider.



Figur 3 Stabilitet av aluminiumhydroxider vid olika temperaturer.

Inflytandet av strukturen och diffusionsegenskaper kring den kan vara väldigt avgörande för vilken aktivitet en katalysator uppvisar då kristallstrukturen ofta är tätt sammankopplat till vilken ytarea materialet har samt vilken porositet det uppvisar. Ett material med stor andel mikroporer kommer med stor sannolikhet uppvisa en stor yta. För reaktioner då reaktionsförloppet går långsamt kan ett sådant material med aktiv metall fördelat jämnt i hela matrisen vara fördelaktig, men däremot vid ett snabbt reaktionsförlopp kommer molekylerna inte hinna diffundera in då reaktionen sker direkt vid ytterytan.

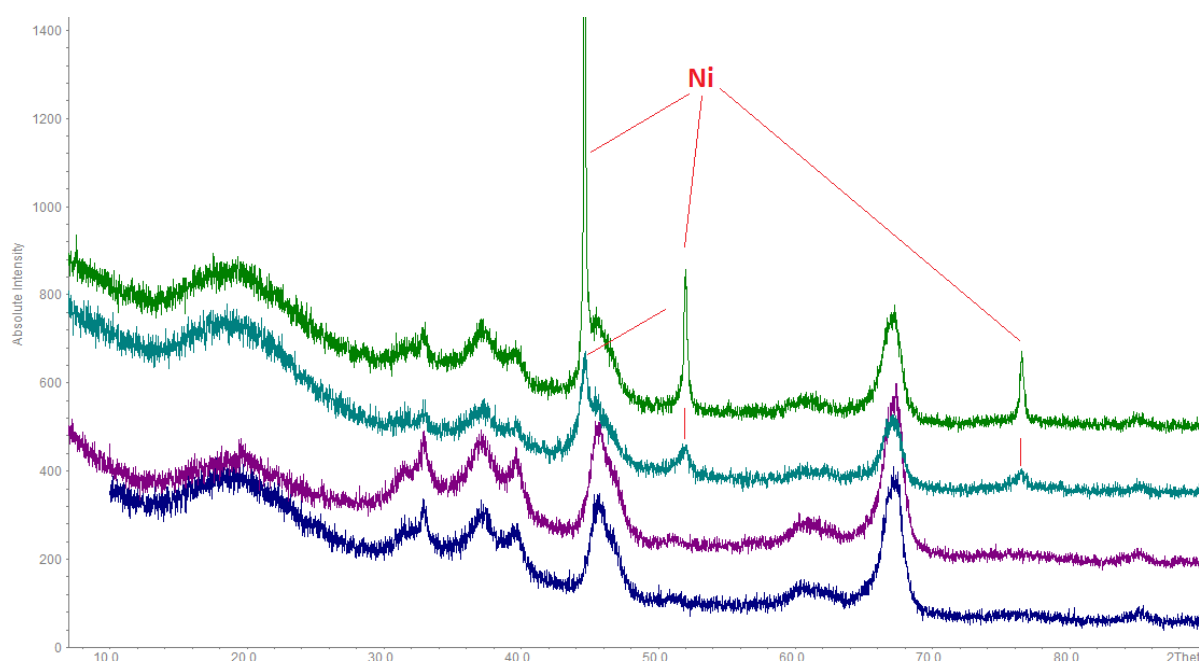
Till bärarmaterialet adderas som nämnt en eller flera metaller som har i avsikt att vara den eller de metaller som ger står för större delen av den katalytiska effekten. Med det sagt är det oftast inte en god idé att tro att man får en bra katalysator med enbart en metallyta. Metallen kan antingen vara i oxiderad eller reducerad form men utgör oftast inte mer än 50 % av katalysatorns vikt och vanligtvis inte mer än 10 %.

2.1.3.2 Tillverkning av katalysatorer - Bakgrund

Katalysatorer kan genom olika former av tillverkning uppvisa olika fenomen. Vid tillverkningen av katalysatorerna erhålls de fysikaliska och kemiska egenskaper som ligger till grund för reaktionen, vilket medför att god metodik vid tillverkande av katalysatorn är viktig.

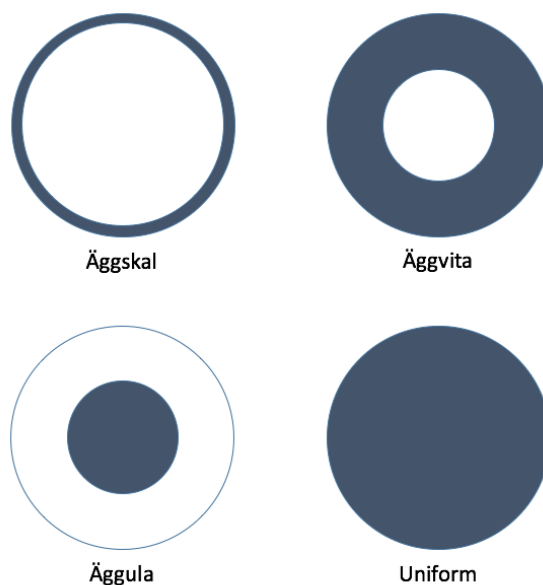
Tillverkningen kan göras med ett antal olika metoder. Två vanligt förekommande är att först erhålla ett support av önskad geometri eller ett bärarmaterial av den geometriska varpå en beläggning av ett support adderas som i sin tur impregneras med antingen våtimpregnering eller genom "incipient wetness". Våtimpregnering innebär att salt av önskad metall som skall

tillföras katalysatorn löses upp i en större mängd lösningsmedel än den totala volym lösningsmedel som ryms i bärramaterialets porstruktur. Därefter adderas supportmaterialet till lösningen sådant att metalljoner kan adsorberas till ytan. För att kunna bestämma hur mycket salt som tillförts katalysatorn kan absorbansmätningar av lösningen göras före och efter adsorptionen och jämföras mot kalibreringskurva för att erhålla mängden kemikalie som adsorberat till ytan. Incipient wetness skiljer sig genom att mängden lösningsmedel är begränsad till den mängd som porstrukturen tar upp, vilken tas fram experimentellt på förhand. För att ytterligare säkerställa vilken halt av aktiv tillgänglig metallyta som katalysatorn har kan man bestämma den med hjälp av kemisorption av kolmonoxid. För att bestämma hela koncentrationen av aktiv metall, då koncentrationen är tillräckligt hög, ca >5 %, finns även röntgendiffraktion (XRD) som analytiskt hjälpmedel. Se exempelbild för XRD av en katalysator belagd med nickel, i Figur 4 nedan.



Figur 4 Grön och turkos spektra visar på en katalysator innehållande nickel varpå de följande två är spektra för endast bärramaterialet.

Efter impregneringen ägt rum torkas katalysatorn. Genom att förändra torkningshastigheten kan fördelningen av aktiv metall till supportytan påverkas, [11]. Detta hänger samman med de kapillärkrafter som finns vid porerna och den kopplade diffusionen av metalljoner i lösningsmedlet som torkas bort. Påverkan av torkningshastigheten kan sammanfattas med att snabbare torkningshastighet ger yttligare skikt utav aktiv metall medan lägre torkningshastighet kommer den aktiva metallen tränga längre in i porerna. Genom detta fenomen kopplat till impregneringen och impregnering av olika lösningar går det att uppnå främst fyra typer av fördelning som kallas; äggskalsfördelning, äggvitsfördelning, äggulefördelning samt uniform fördelning, vilka kan ses i Figur 5 nedan.



Figur 5 De fyra vanligaste fördelningstyperna av aktiv metall till ett supportmaterial.

2.1.3.3 Hydreringskatalysatorer

Katalysatorer för hydreringsprocesser består ofta av metaller som deponerats på ett bärarmaterial bestående av en eller fler metalloxider. Vid tidigare försök har katalysatorer innehållande nickel eller rutenium som aktiva metaller visat sig vara lämpliga. [12, 13, 14, 15, 16]. I försök gjorda av Kusserow et al. [12] visades hur rutenium utfällt på en aluminiumoxid/kol-bärare gav som bäst ca 70 % omsättning och 90 % selektivitet vid försök utförda i en 300 ml trycksatt satsreaktor i fem timmar vid 120 °C med ett vätgasttryck på 120 bar. Samma förhållanden för en kommersiell Ni/SiO₂ gav också en selektivitet på 90 % men endast en omsättning på strax över 30 %. Vid försök användande en nickelskatalysator kunde även större effekter av urlakning av metalljoner till produktlösningen detekteras vilket inte kunde detekteras vid försök med ruteniumkatalysator. Samma tydligt bättre reaktivitet för rutenium belagt på kol visades genom försök av Crezee et al. [13], då man även fastslog reaktionen till att vara av första ordningen förutom vid högre startkoncentrationer på glukoslösning (ca 50 vikt-%) då reaktionsordningen närmade sig ordningen noll. Dessa försök utfördes vid 40–75 bars vätgasttryck vid en temperatur på 100–130 °C, vid längst 12 timmar. Däremot kunde det ur försök genomförda av Mishra et al. [14] visas att små tillsatser av nickeloxid adderat till titanoxid som bärarmaterial kan ge en positiv effekt på selektiviteteten mot sorbitol. Då rutenium reduceras vid en lägre temperatur kunde en reduktion av nickel undvikas. Dessa försök utfördes i en 200 ml tryckreaktor av rostfritt stål med en impellerhastighet på 1 200 rpm, en temperatur på 120 °C samt vid 55 bars tryck i 2 timmar.

2.1.3.4 Inverkan av föroreningar

Enligt B. J. Arena [17] är det väl värt att vidta vissa åtgärder för att bevara katalysatorns livslängd i en kontinuerlig process. Vid användandet av en reaktor i rostfritt stål, SS316, visade sig reaktorn urlaka små halter av järn som upptogs av produktlösningen. Då upptaget kunde

korreleras till ruteniumkoncentrationen på katalysatorn kunde även slutsatsen dras att det var en bidragande orsak till katalysatordeaktiveringen. För att undvika denna urlakning är det möjligt att teflonisera reaktorn så att järn eller andra metaller i reaktorstålet ej har möjlighet att urlakas till produktlösningen.

En annan förorening som bör beaktas är syret som är löst i reaktionslösningen. Detta syre kan medföra att det istället för en reduktion kan ske en oxidation av glukosen och bilda glukonsyra. Glukonsyran har sedan möjlighet att bilda järn glukonat med spårämnen av järn i lösningen vilket synnerligen har visat förgifta katalysatorn och sänka möjlighet till bra omsättning [17].

Till sist skall även nämnas svavel som utmärkande katalysatorgift. Svavel kan lätt adsorberas och finns sedan adsorberat i flera former; organiskt, delvis oxiderat och som sulfater. För att undvika svavelföroreningar används till fördel en skyddande katalysatorbädd som har i uppgift att fånga in de föroreningar som kan finnas.

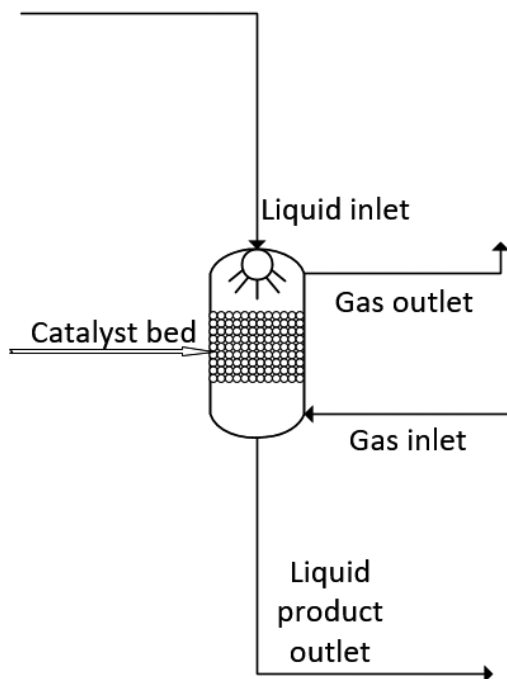
2.1.3.5 Introduktion - sorbitolproduktion

Processen kring sorbitolframställning är idag välkänd inom industrin med en årlig produktion på cirka 800 000 ton [18]. Några av de största producenterna är *Roquette Frères*, *Cargill* och *SPI Polyols*. Vid denna framställning har katalysatorn länge bestått av Raney-nickel, på grund av dess låga pris, som adderats till en trycksatt satsreaktor eller en kontinuerlig trycksatt tricklebäddreaktor [12]. På grund av urlakning av nickel till produktlösningen har studier gjorts på hur Raney-nickelkatalysatorn kan bytas ut, varpå man funnit processer i vilka katalysatorer med rutenium som aktiv metall visat sig ge bra selektivitet och utbyte utan att ge samma problematik [12]. Med detta till grund, samt det stora antal patent eller patentansökningar inom området antas det i nuvarande processer även ingå katalysatorer med rutenium som aktiv metall [19, 20].

2.1.3.6 Processen

Sorbitol produceras idag industriellt genom flerstegsbearbetning av socker. Av de större tillverkarna såsom *Roquette Frères* produceras det i en helt kontinuerlig flerstegsprocess direkt från bioråvaror såsom majs etc. [21]. När sockret är utvunnet sker en enzymatisk hydrolys som ger mellanprodukterna glukos och fruktos. Genom att leda den blandade invertsockerlösningen genom en jonbytarkolonn kan två separata fraktioner erhållas så att lösning innehållande i princip bara glukos kan processas vidare [22]. Vid bearbetning av stärkelse krävs ingen jonbytarkolonn för att dela upp produkten från hydrolysteget då den enbart består av glukos [18].

När glukos erhållits ur processen leds denna vidare till ett hydreringssteg som kan se ut på olika sätt. I en helt kontinuerlig process tillförs både vätgas och glukoslösning genom reaktorn som består av en packad bädd av katalysator [12]. En sådan reaktor brukar kallas en ”trickle bed-reaktor”, och kan ses i Figur 6.



Figur 6 Schematisk bild över en "trickle bed-reaktor"

När processen körs satsvis tillförs glukoslösningen samt vätgasen till ett slutet kärl där reaktionen sker under omrörning. Vare sig det är ett kontinuerligt eller icke kontinuerligt hydreringssteg sker reaktionen under högre tryck från ca 40–120 bar, samt ca 70–120 °C [12, 13, 23, 24, 14, 15, 16].

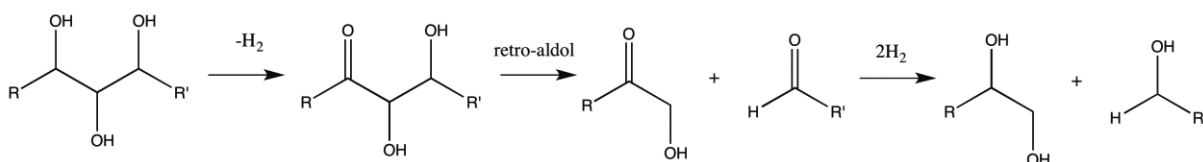
När sorbitol erhållits kan vidare upparbetning krävas för att erhålla en ren produkt. Uppreningen är både till för att separera oreagerad glukos från sorbitol samt för att ta bort urlakad katalysator, i de fall detta händer. När väl upprening har ägt rum kan ren sorbitol erhållas genom indunstning och torkning då en ren produkt kan fällas ut till kristaller. I det rådande fall då en sorbitollösning vidare används till glycerolproduktion är upparbetning till ren produkt ej nödvändig.

2.1.4 Hydrogenolys

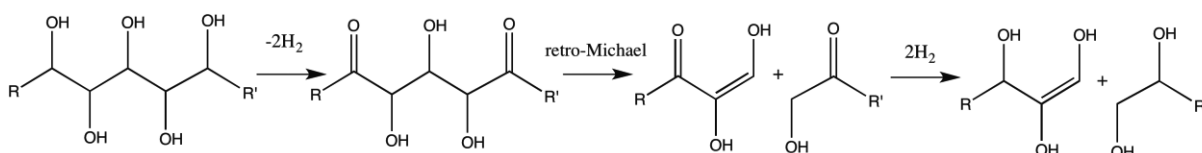
Hydrogenolys innebär en klyvning av en molekyl under vätgasatmosfär. Reaktionsvägarna kan vara olika och kan, beroende på katalysator och molekyl, vara selektiv mot olika bindningstyper. Den gemensamma faktorn är att en ingående atom ofta är en kolatom. Vid hydrogenolys av sorbitol förväntas reaktionsförloppet ske genom dehydrering av sorbitol varpå produkten klyvs genom en retro-aldolreaktion sådan att en keton och en aldehyd bildas. Polyoler erhålls sedan genom återhydrering av karbonylkolen [25]. En möjlig reaktionsväg kan även ske genom ett reaktionsförlopp där det först sker en dehydrering då två vätgasmolekyler spjälkas av inom molekylen varpå en retro-michaelreaktion delar molekylen i en kol-kol dubbelbindning (formas på den ena molekylen) samt en keton på den andra [26]. En förenklad bild av reaktionsförloppen kan ses i Figur 7 nedan.

Hydrogenolysförsök har tidigare gjorts med sorbitol som ingående reaktant, men ofta med etylenglykol eller propylenglykol som önskade produkter varpå glycerol har setts som biprodukt [25, 27]. Med anledning till det mindre vanligare processvägval är katalysatorvalet kring detta steg av stort intresse.

Retro-aldolreaktionsförlopp



Retro-Michaelreaktionsförlopp



Figur 7 Förenklat reaktionsförlopp genom retro-aldolreaktion samt retro-Michaelreaktion.

2.1.4.1 Hydrogenolyskatalysatorer

Till hydrogenolys av sorbitol har ett antal baskatalysatorer visat kunnat ge god selektivitet åt glycerol [28]. Till skillnad från hydreringsreaktionen för glukos, som sker väldigt selektivt för att mätta det karbonylkol som glukos har, är det väldigt svårt att rikta hydrogenolysen selektivt då reaktionsförloppen, som nämnt ovan, kräver övergångar genom antingen ett eller två karbonylkol. Dessa övergångar kan ske vid samtliga sex OH-grupper, som är uppdelade till att vara två primära OH-grupper och fyra bundna sekundärt vilket gör det svårare att rikta mot enbart en specifik OH-grupp. Då retro-aldolreaktionen har möjlighet att ske från båda håll i förhållande till karbonylkolet, förutom vid primärt belägna karbonyler, sänks sannolikheten för att kunna erhålla enbart en produkt.

Reaktionshastigheten för sorbitolhydrogenolys med Raney-Nickel på kiselgur som katalysator kunde visas följa, med mätpunkter vid 200 °C och 230 °C, arrhenius ekvation, för en första ordningens reaktion, vid olika tryck mellan ca 200-380 bar [29].

Genom att bilda komplex med positiva katjoner, såsom Ca^{2+} , på katalysatorytan är det möjligt att tänka sig fler reaktionsförlopp [30, 29, 27] som kan öka utbyte och selektivitet åt de vanligare produkterna, etylenglykol, propylenglykol och glycerol.

2.1.4.2 Inverkan av föroreningar

Vid hydrogenolys av sorbitol har produkter så som xylitol och ribitol erhållits [29, 31]. Detta gör det möjligt att förutse att produkter innehållande ett kol så som kolmonoxid och metan även kan ha bildats. Att erhålla kolmonoxid är ej önskvärt då denna har möjlighet att genomgå

polymerisering till stora kolfragment, efter adsorption till katalysatorytan, vilka täpper till porstrukturen i katalysatorn samt även täcker och blockerar åtkomsten till den mer reaktiva metallen. Polymeriseringen antas ske genom reaktion 2 nedan.



Kolbildandet motverkas genom att reaktionen sker i vatten samt med högt partialtryck H_2 och bör därför ej bidra till större deaktivering vid lägre glukoskoncentrationer [32]. Dock skulle bildandet av CO kunna medföra till sekundära reaktioner varpå än mer metan bildas.

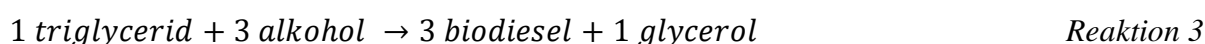
Fler typer av deaktivering har uppmärksammats genom löslighet av bärare till produktlösning [31]. Vid bruk av MgO som bas för katalysatorn löste sig denna och deaktivering kunde därför uppstå. Detta kan dock motverkas genom att på förhand mätta lösningen med MgO och därmed erhålla en basisk lösning. Detta kommer dock kunna medföra problem då man senare i processen är tvungen att rena bort dessa metalljoner/metallsalt.

2.1.4.3 Introduktion - glycerolproduktion

En mindre vanlig process är den för omvandling av sorbitol till glycerol. Glycerol har historiskt sett producerats som biprodukt vid tvåtillverkning från animaliska och vegetabiliska fetter och oljor. Tillgången på glycerol var därmed begränsad, och glycerol dyrbar, vilket ledde till att processer för produktion av syntetisk glycerol från fossila råvaror utvecklades. Fram till 1990 stod dessa processer av fossil råvara för 30 % av världens glycerolproduktion [33].

Alternativa sätt att producera glycerol innan biodieselproduktionen på allvar vände på marknadsförhållandena har tidigare undersökts. Hydrogenolys av sorbitol och socker har övervägts tidigare [25, 34]. Även biologiska metoder har undersökts vilka kunde ge ett utbyte på 25 % glycerol [35].

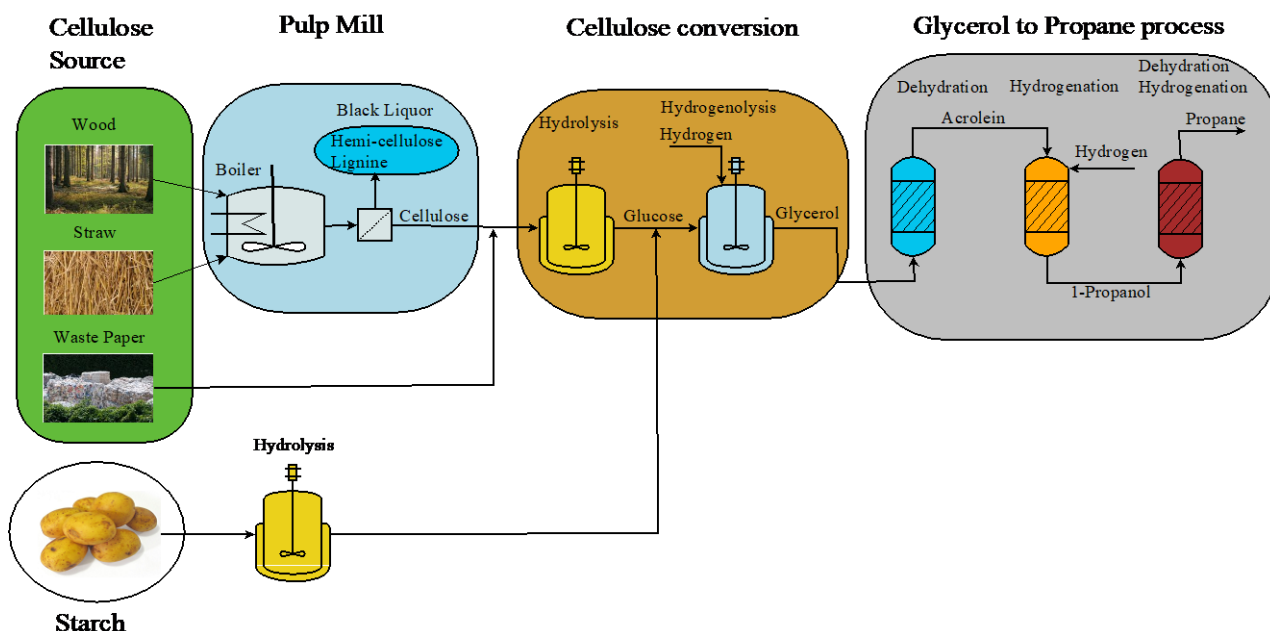
Ur produktion av biodiesel, under de senaste två decennierna, har produktionen av glycerolen ökat avsevärt. Detta på grund av att glycerolen är en stökiometrisk biprodukt enligt förenklade reaktionen nedan.



2.2 Diskussion

Då sorbitolframställning idag är en väl utarbetad process med höga utbyten och hög selektivitet ligger svårigheterna till största del i att kunna skydda katalysatorn från olika former av deaktivering så att en ren produkt kan erhållas utan större avbrott i en kontinuerlig process. Då det är möjligt att producera sorbitol ur såväl glukos och fruktos [15] finns en flexibilitet i anknytning till ekonomi och renhet av produkt som kan vara intressant att undersöka i anknytning till den vidare process för glycerolproduktion. Dock är det sannolikt att en katalysator som lämpas för just glukoshydrering ger en annan produktfördelning vid hydrering av fruktos och därför skulle detta kräva mer upprening nerströms efter reaktorn och innebära högre driftkostnader. Dock innehåller just stärkelse ingen fruktos och därmed skulle detta kräva annan typ av tillgänglighet till billig biomassa än den från pappersmassabruk, såsom rester från

fruktträd eller andra matrester från vilken förbehandling inte är av samma behov och hade kunnat passas in likt Figur 8 nedan



Figur 8 Schematiskt tillvägångssätt för produktion av glycerol från cellulosa.

Till processteget för glycerolproduktion finns en del oklarheter i förfarandet då detta ej tidigare utförts i större utsträckning med avsikt att just framställa glycerol. Då reaktionsförloppet kan ske genom ett antal olika reaktioner och produktsammansättningen kan variera kraftigt beroende till katalysator har detta steg med stor sannolikhet störst inflytande på ekonomin för processen. Då forskningen kring katalys har gjort stora framsteg sedan de resultat som presenterades om sorbitolhydrogenolys av [29] i slutet av 50-talet finns det anledning att tro att liknande och mer önskvärda resultat kan uppnås.

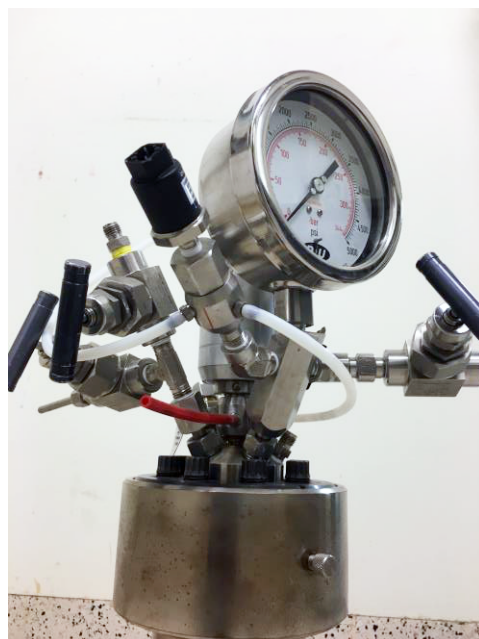
Heterogenkatalys i sig är än ett område i vilket det finns stora utrymmen för mer forskning då många egenskaper kopplade mellan interaktionen mellan support och aktivt säte än inte är kända. Detta medför att resultat kan vara svåra att förutspå och därför är ett vedertaget angreppssätt till experimentella försök ”försöka och misslyckas”, varpå ett antal katalysatorer förväntas testas.

3 Experimentellt arbete

Nedan presenteras det experimentella arbetet vari detaljer för de olika reaktionsförloppen står skrivet.

3.1.1 Försöksupställning

Till såväl hydreringsförsök som hydrogenolysförsök användes en 4575B, 500 ml flyttbar tryckreaktor i rostfritt stål från Parr, Figur 9, med tillhörande ugn och omrörare. Till reaktor kopplas vätgas, från Strandmöllen AB, via T-koppling till dykrörsinmatning för sköljning och trycksättning. Innan försöksstart byts inmatningen av vätgas till toppmatning. Temperatur och tryck kontrolleras och läses av digitalt genom tillhörande mätutrustning ”Parr 4848 Reactor Controller”.



Figur 9 Tryckreaktor 4575B från Parr

3.1.2 Preparation av katalysatorer

Katalysatorer har förberetts genom grundmaterial inköpt från Sigma Aldrich. Vid tillverkning av ruteniumkatalysatorer löses bestämd en mängd ruteniumacetylacetonat (RuAcAc), i förhållande till vald bärare, magnesiumoxid och magnesium-spinell från Sigma Aldrich, Puralox 100/150 från Sasol, och önskad koncentration, i toluen. Därefter adderades bäraren till lösningen varpå lösningen värmdes upp till en temperatur strax under kokpunkten, för att påskynda förångningen av lösningsmedlet. Ruteniumkatalysatorer som kalcinerats har behandlats i en temperatur av $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 4 h, med en ramp på $120\text{ }^{\circ}\text{C/h}$. Vid reducering har katalysatorn placerats i en reaktor av rostfritt stål, 316 SS, vilken har placerats i en ugn. Därefter har gas innehållande 1 % vätgas i kvävgas låtits strömma genom reaktorn under uppvärmning och en reduktionstemperatur på $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 4 timmar. För skillnad mellan impregnerad och kalcinerad ruteniumkatalysator se Figur 10



Figur 9 Rutenium på puralox, okalcinerad till vänster och kalcinerad till höger.

Vid framställning av nickelkatalysatorer har nickelnitrat lösts i vatten för att uppnå önskad koncentration varpå katalysatorn supportmaterialet impregnerats genom incipient wetness. Denna har sedan torkats i varmluftsugn vid $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 90 minuter varpå den kalcinerats i $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

i 4 timmar och slutligen reducerats 400 °C i 4 timmar i 1 % vätgas i kvävgas. För skillnad mellan icke reducerad och reducerad nickelkatalysator se Figur 11



Figur 10 Nickel på puralox, oreducerad till vänster som är grön jämfört mot reducerad till höger som är tydligt svart.

För de tänkta processer i vilka det råder tydlig diffusion och löslighetsbegränsningar av vätgas i vatten är det av stor vikt att ha en katalysator med så stor tillgänglig yta som möjligt för reaktionen att ske. Därför har supportmaterialet innan impregnering malts och siktats till en specifik fraktion på 120-250 mesh.

3.1.3 Katalysatorkaraktärisering

Ett antal katalysatorer har BET-analyserats genom adsorption av ett monolager av kväve vid temperatur för flytande kväve, för att bestämma den specifika ytan. Denna metod utfördes med en Micromeritics 3-flex som analysinstrument. Avgasningen av katalysatorn utfördes vid en temperatur på 350 °C i 4 timmar. Temperaturrampen sattes till 10 °C/min.

Porvolymen bestämdes genom BJH-metoden [36] med hjälp av Harkins Jura-ekvationen [37], som används för att beräkna tjockleken av det adsorberade lagret. Utifrån givna analysresultat var det desorptionsisotermen som användes.

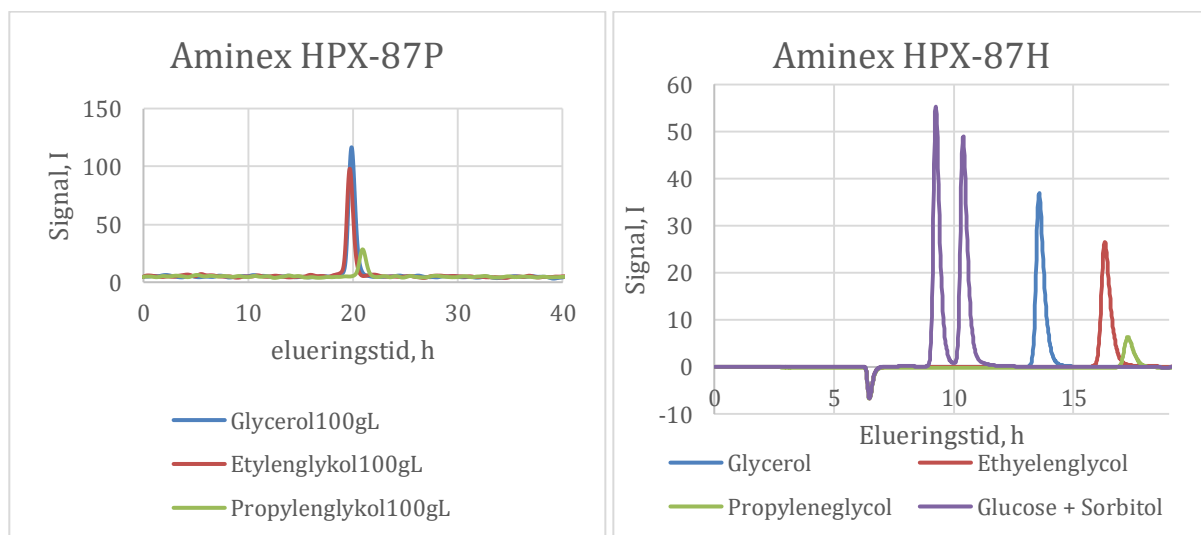
Reduceringstemperaturberoende är testat för katalysatorn innehållande nickel, med hjälp av en Micromeritics TPD/TPR 2900, för att bestämma lämplig reduceringstemperatur. För katalysatorer innehållande rutenium är reduceringstemperaturer antaget från litteratur.

3.1.4 Försöksupplägg

Hydreringsförsöken utfördes genom att till en början tillsätta 100 ml reaktionslösning, innehållande 20 % glukos i avjoniserat vatten, följt av tillsats av katalysator till en mängd av 1 g, ca 0,5 % av totalvikten, innan reaktorn sluts och monteras fast i reaktorstativ med omrörare. Detta förbättrades senare genom att istället tillföra 200 mL reaktorlösning för att förbättra provtagningen med dubbla prov per provtagning, för att på så vis jämnar ut effekterna av det prov som stått i dykröret mellan provtagningarna och som inte kan nås av gas mellan provtagningarna. Därefter tömdes reaktorn på syre genom att den spolades med vätgas upp till 10 bar totalt fem gånger. Efter spolningen höjdes temperaturen till reaktionstemperaturer varierande mellan 80-120 °C, varefter trycket sattes till drifttryck 50 bar med vätgas, varpå tidtagning och omrörning på 800-1200 rpm startades.

För uppstart av hydrogenolysförsöken var metodiken den samma med skillnaden i addition av 10 % sorbitollösning. Driftförhållandena var även skilda då reaktionen enligt litteratur sker vid högre temperatur och har därmed ägt rum mellan vid 215 °C.

Prover togs kontinuerligt under försökstiden som sattes till fyra timmar, varpå de frystes in för analys vid ett senare tillfälle. Innan analys späddes lösningarna till lämpligt koncentrationsområde sådant att koncentrationen av ett ämne inte översteg 10 g/L varpå de filtrerades med 0,2 µm sprutfilter från *Scantec*. Analysen skedde med hjälp av en UPLC med både en differentiell refraktometer-detektor (RI) och en UV-detektor. Till en början användes en Aminex HPX-87P-kolonn samt destillerat vatten som mobilfas, men på grund av dålig separation av etylenglykol, propylenglykol och glycerol ersattes denna med en Aminex HPX-87H till vilken mobilfasen var 0,005 M H₂SO₄ i vatten, se Figur 12. Standardlösningar i koncentrationerna 10 g/l, 5 g/l, 2,5 g/l och 0,5 g/l samt reaktionslösningar bereddes med glukos och sorbitol inhandlat från Sigma-Aldrich.



Figur 11 En jämförelse i elueringstid för komponenter av intresse på två olika elueringssystem på en UPLC.

För gasprover av den övre gasfasen i reaktorn spolades gasen sakta ut till ett glaskärl med gummiseptum, ur vilken prover togs med en 10 ml gasspruta med ventillås. Vid injicering fylldes sprutan med gas varpå ventilen stängdes, och gasinnehållet trycktes samman till halva volymen. Därefter injicerades volymen i en gaskromatograf, Scion 456.

Med anledning av den redan kommersiella processen för glukoshydrering gjordes enbart ett fåtal försök för att bekräfta en katalysatorformulering, samt att få god ”know how” om hur en batch process genomförs på ett så smidigt och korrekt sätt som möjligt. För detta testades 2 stycken katalysatorer, bestående av 1 % Ru/Puralox samt 20 % Ni/Puralox. För hydrogenlys av sorbitol framställdes ett antal olika katalysatorer för testning av den katalytiska aktiviteten.

4 Resultat

Nedan presenteras resultat från både aktivitetsmätningar och katalysatoranalys.

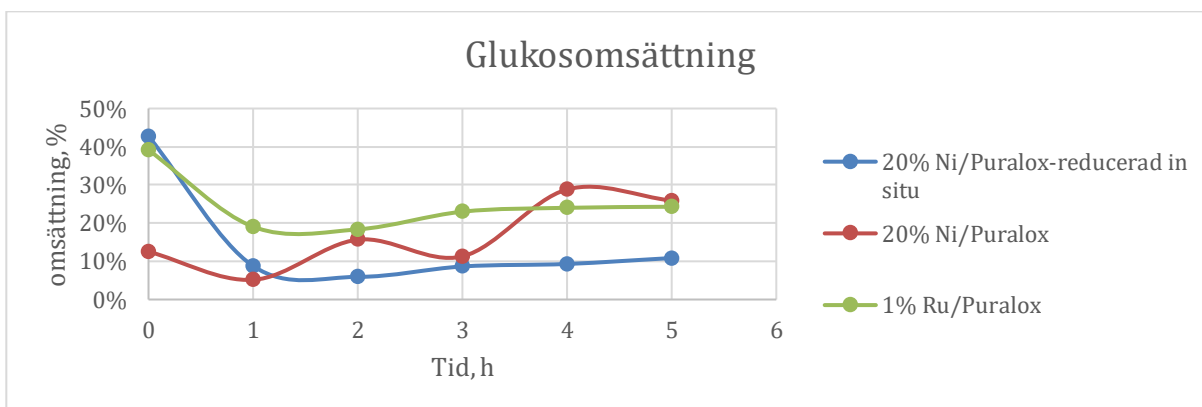
4.1.1 Aktivitetsförsök

Nedan kan ses en samlad tabell över intressant resultat från aktivitetsförsöken gjorda i satsreaktorn.

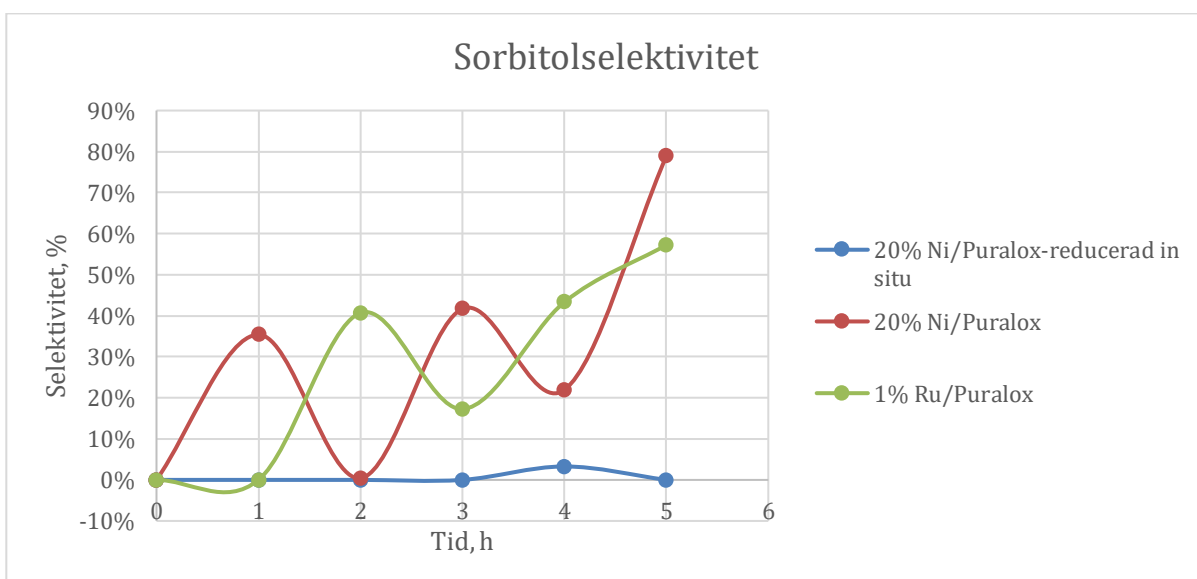
Tabell 1 Samlade resultat från satsvis utförda aktivitetsförsök

Försökstyp	Katalysator	Totaltryck (bar)	Temp. (°C)	Omsättning	Selektivitet (sorb*/Glyc.**)	Ubyte-3 kol (PG/GL)
Glukoshydrering	1 % Ru/Puralox	50	90	24 %	57 %*	
Glukoshydrering	20 % Ni/Puralox	50	90	26 %	79 %*	
Glukoshydrering	20 % Ni Puralox Reducerad in situ	50	90	0 %	0 %*	
Sorbitolhydrogenolys	2 % Ru/Puralox Reducerad in situ	50	215	54 %	35 %**	29 %
Sorbitolhydrogenolys	20 % Ni/Puralox	50	215	36 %	44 %**	30 %
Sorbitolhydrogenolys	20 % Ni/Puralox + 2 g CaO	50	215	18 %	25 %**	8 %
Sorbitolhydrogenolys	2 % Ru/Spinell	50	215	7 %	17 %**	6 %
Sorbitolhydrogenolys	2 % Ru/Spinell + 1 g CaO	50	215	44 %	29 %**	17 %

Från vad som kan utläsas ur datan som erhöles, är det inte direkt möjligt att visa på en katalysator som är mer lämplig för hydrering av glukos, mer än att katalysatorn som försökts reduceras in situ ej är aktiv, då försöken i större mån inte nått jämvikt eller nått en optimal drifttid för respektive system, se Figur 13 och 14.



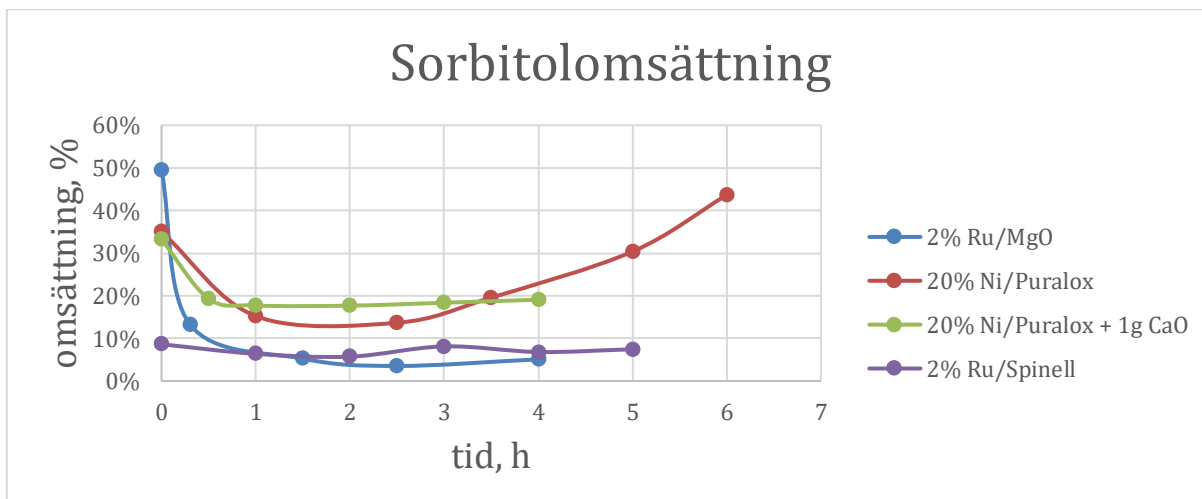
Figur 12 Omsättning av glukos för tre olika katalytiska system



Figur 13 Selektivitet mot sorbitol vid hydrering av glukos i tre olika katalytiska system

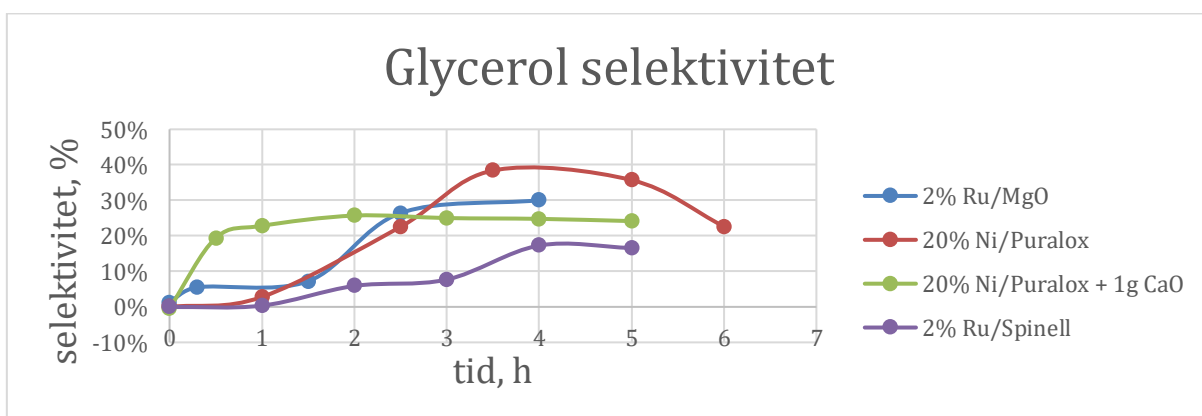
Ur Figur 13 kan en avstannande trend urskiljas för katalysatorn med 1 % Ru/Puralox, samt en nedåtgående trend. Dock kan den vågartade trenden för katalysatorn med Ni ge en föraning om en viss osäkerhet från provtagningen, vilket låg till grund för att fortsättningsvis byta provtagningsmetodik. Samma typ av vågformade resultat kan ses i Figur 14. En tydlig högre omsättning kan ses redan vid tiden 0h, som är definierad då systemet först nått temperaturen för vilket försöket skall fortlöpa. Först vid tiden 0h injiceras vätgas i systemet annat än det lilla övertryck som finns kvar efter sköljningen.

För sorbitolhydrogenolysen kan andra trender ses i Figur 15, då omsättningen för flertalet katalysatorer går mot ett stabilt värde efter ett antal timmar. Samma fenomen som för glukoshydreringen kan ses initialt, då omsättningen drastiskt sjunker. Det system som skiljer sig mest är det med Ni/Puralox som katalysator, då omsättningen ständigt ökar.

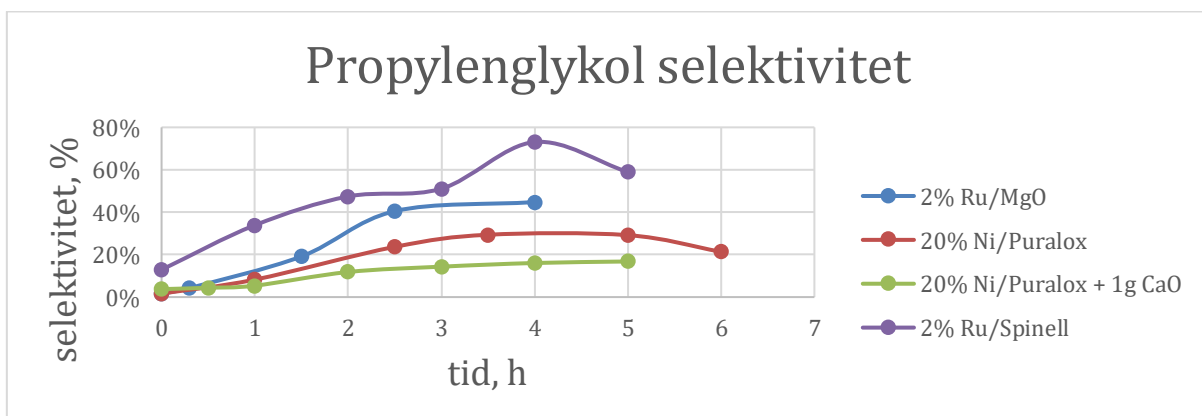


Figur 14 Omsättning av sorbitol vid hydrogenolysförsök av denna, för fyra stycken olika katalytiska system.

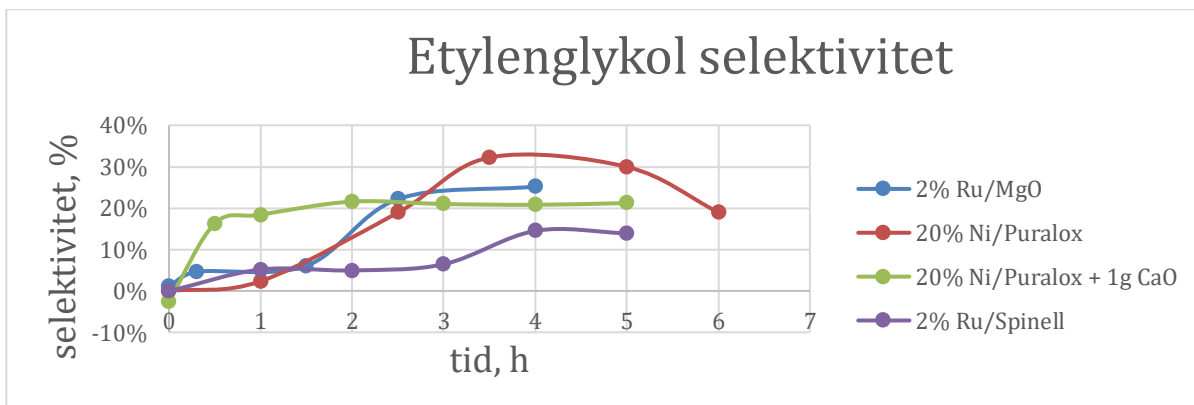
Vad gäller selektiviteten är förloppen i stort snarlika då de flesta system visar på ett avstannande förutom för nickelkatalysatorn, för vilka selektiviteten sjunker för samtliga ämnen av intresse, se Figur 16-18.



Figur 15 Selektivitet mot glycerol vid sorbitolhydrogenolys för fyra olika katalytiska system.



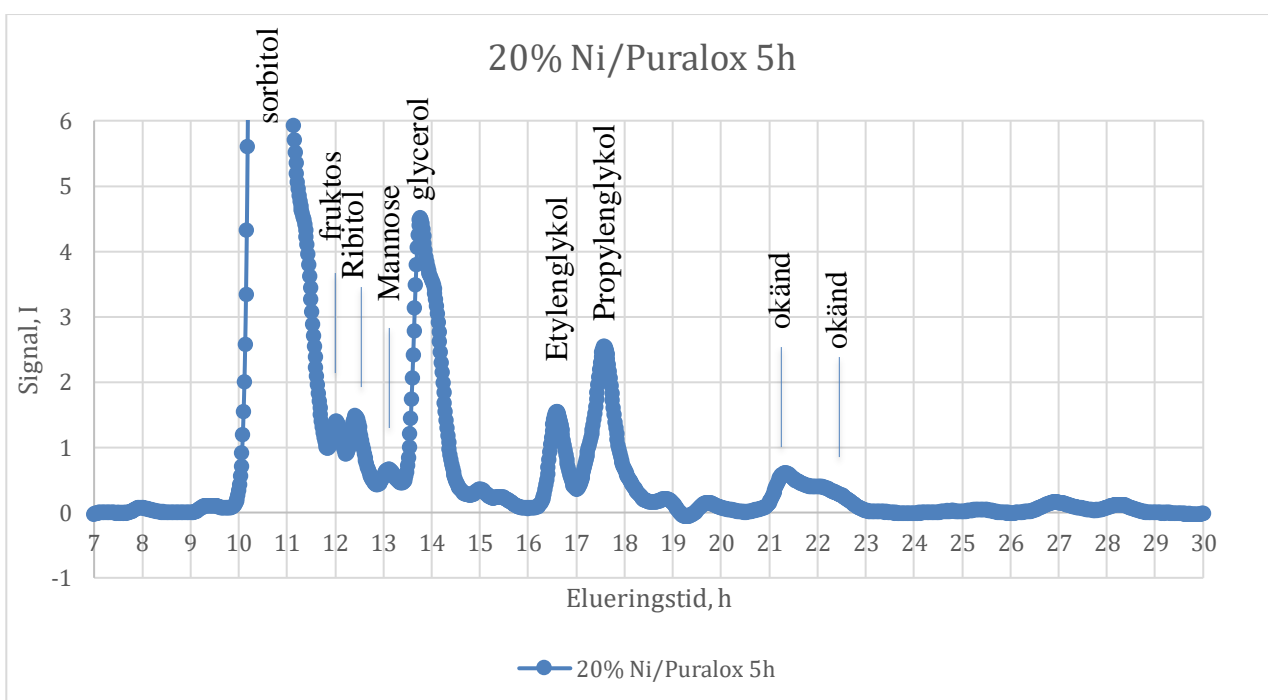
Figur 16 Selektivitet mot propylenglykol vid sorbitolhydrogenolys för fyra olika katalytiska system.



Figur 17 Selektivitet mot etylenglykol vid sorbitolhydrogenolys för fyra olika katalytiska system.

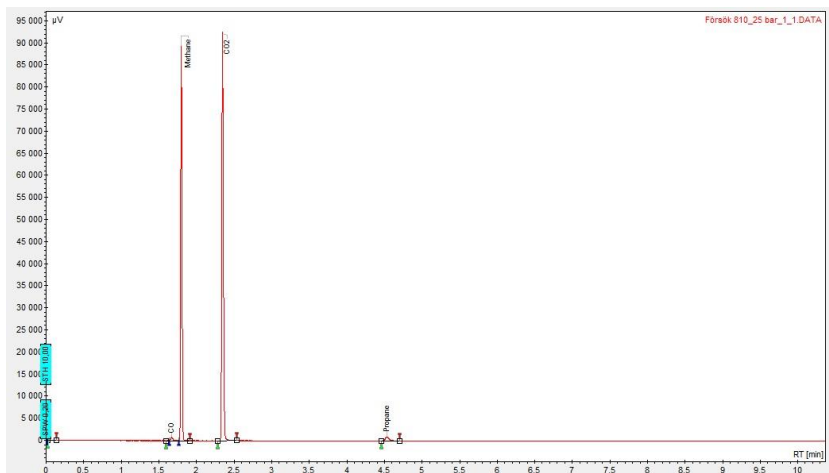
Efter en screening fanns enbart tid för att bekräfta reaktiviteten för 20 % Ni/Puralox vilken då visade på samma reaktivitet och utbyte av de ämnena med 3 kol, men med en något annorlunda fördelning.

I övrigt kunde små mängder utav flera andra ämnen detekteras varav inga har identifierats mer än genom litteratur, se Figur 19, [38], samt med att vissa toppar gett utslag på UV-detektorn.

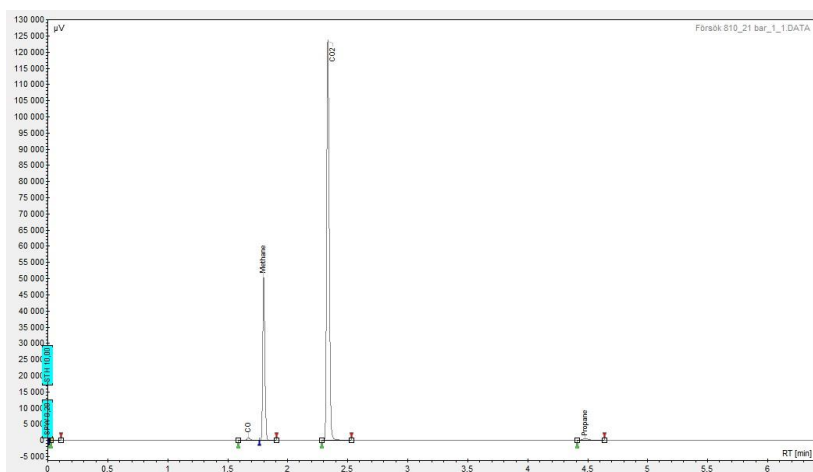


Figur 18 Eleuering av provlösning efter 5 h med nickelkatalysator.

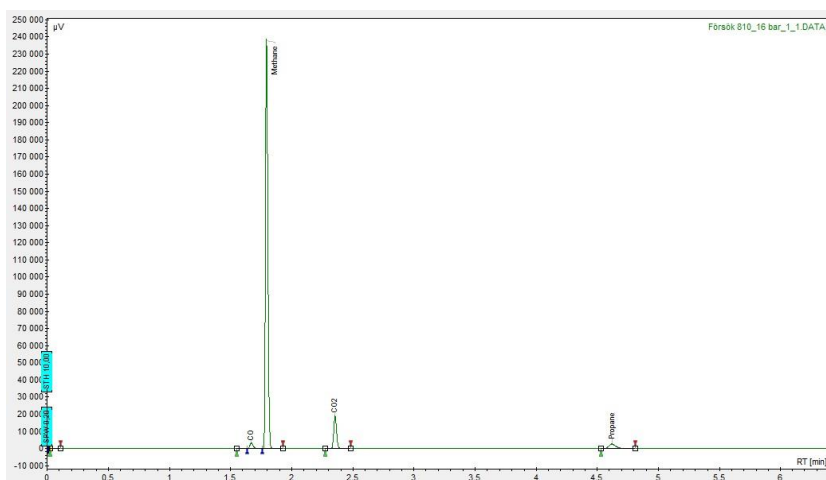
Däremot kunde såväl metan och koldioxid identifieras genom gasprover från reaktorkärlet efter avsvälning av lösningen, se Figur 20. När reaktorkärlet var svalt kunde även tryckökning på ca 7 bar uppdagas, vilket med allra största säkerhet kan förklaras i den koldioxid som bildats och som försvinner med den progressiva provtagningen mot lägre och lägre tryck som kan ses i Figur 20-22. En kort högre puls uppdagas vid provtagning vid 21 bar medans den sedan sjunker drastiskt hela vägen ner mot atmosfärstryck.



Figur 19 Gasanalys med hjälp av gaskromatograf vid gasprov ur reaktor taget vid 25 bar efter avsvälning av reaktor.



Figur 20 Gasanalys med hjälp av gaskromatograf vid gasprov ur reaktor taget vid 21 bar efter avsvälning av reaktor.



Figur 21 Gasanalys med hjälp av gaskromatograf vid gasprov ur reaktor taget vid 16 bar efter avsvälning av reaktor.

4.1.2 Karakterisering

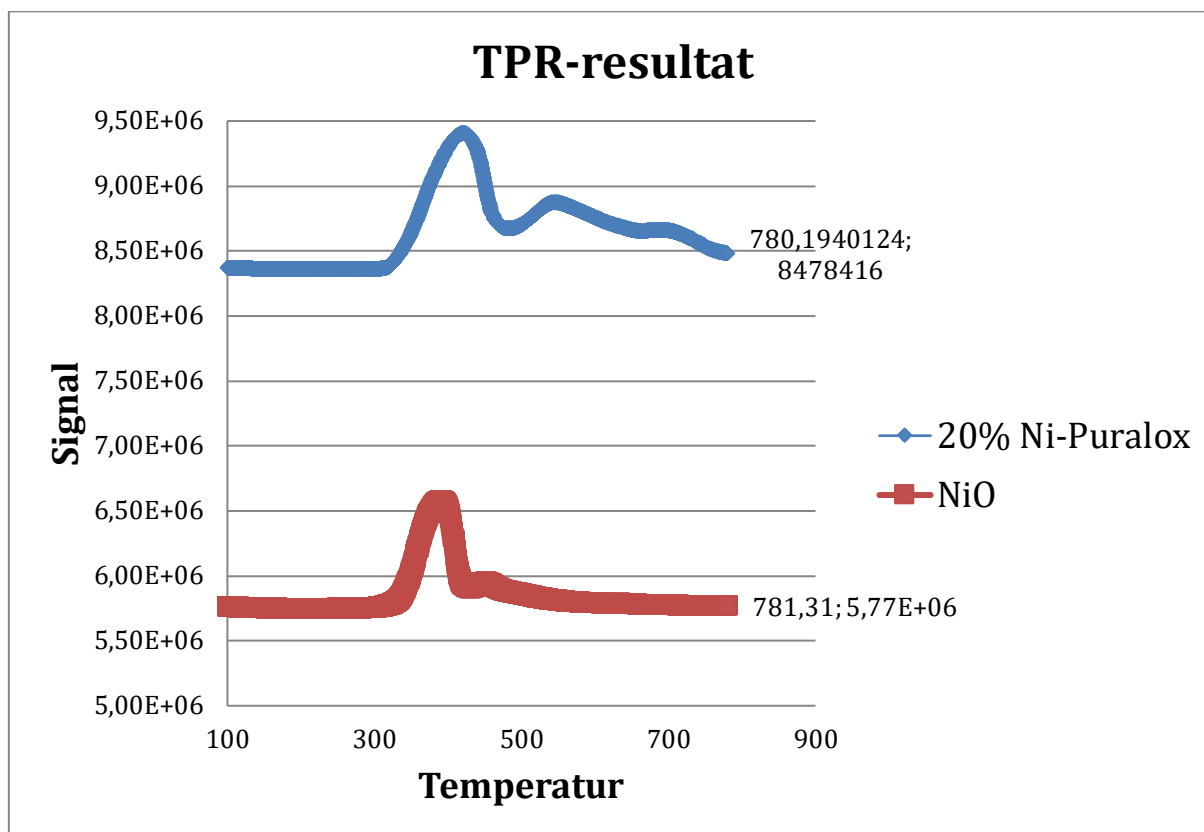
En sammanställning av resultaten från BET-analysen kan ses i Tabell 2.

Tabell 2 Resultat från BET-analys av katalysatorer till hydrering av glukos.

Material	BET- ytarea (m ² /g)	Por- volym(cm ³ /g)	Mikropor- volym (cm ³ /g)	Pordiameter medelvärde (Å)
20% Ni/Puralox ored (färsk)	69,2	0,19	$9 \cdot 10^{-4}$	110
20% Ni/Puralox (använd)	132,6	0,36	$7 \cdot 10^{-4}$	108,8
2 % Ru/Puralox reducerad in situ (använd)	142,6	0,48	$9 \cdot 10^{-5}$	134,6

Endast ett fåtal katalysatorer analyserades då dessa var de som visade på mest reaktivitet. Ur BET-analyserna går det att utläsa främst en förändring mellan den oanvända ej reducerade nickelkatalysatorn med motsvarande använda. Skillnaden består främst i en ökning i både porvolym och ytarea vilket kommer diskuteras mer i följande avsnitt. Inga förändringar går att utläsa för ruteniumkatalysatorn då ingen mätning gjordes på den färska katalysatorn.

TPR-resultaten är av stor vikt för att hitta lämpliga reduceringstemperaturer. Vid användande av flera katalysatorer i en bädd kan det vara önskvärt att reducera en katalysator men inte en annan. Från analysresultaten nedan i Figur 23 är det möjligt att urskilja att en önskvärd temperatur för reduktion av nickel skulle vara vid ca 400 °C, vilket väl stämmer överens med litteraturen [14].



Figur 22 Kromatogram från TPR-analys över testade katalysatorer för hydreringsförsök.

4.2 Diskussion

Ur resultaten går det att tänka sig ett antal olika fenomen som bidrar till den breda variationen. Först är den initiala omsättningen av såväl glukos och sorbitol av stort intresse. Att omsättningen är hög innan tiden 0h beror med allra största sannolikhet att ämnena delvis termiskt degraderas eller oxideras under uppvärmning. Den termiska degraderingen borde i större utsträckning leda till en brunare färg likt karamellisering av glukosen, vilket endast kunde uppdagas initialt ur det försök då reaktorn inte på förhand spolats med vätgas. Detta fenomen kunde däremot uppdagas med tiden för övriga försök när de fortlöpte en längre tid.

En oxidation kan ha ägt rum vilket skulle leda till bildandet av karboxylsyror. Då syror inte kunde ses med det första LC-systemet och ingen topp kunde urskiljas i tillhörande kromatogram finns det stor anledning att tro att detta är det som hänt för en stor andel försök initialt. Vare sig effekten är katalytisk eller om den enbart påverkats av temperatur är svår avgöra.

Den största skillnaden i vad som väntats i svar är den låga aktiviteten för katalysatorerna i allmänhet. Omsättningen är generellt lägre än den som kan ses i litteratur vilket troligtvis kan förklaras med både den låga halten av aktivt metall belagt på ruteniumkatalysatorerna, vilken är ungefär hälften så hög, samt den låga tillsats av katalysator på 0,5 % motsvarande den i litteratur på ca 1%, [27, 28, 31]. Den negativa effekten av basiska promotorn för nickelkatalysatorn vid sorbitolhydrogenolys var ej väntad då såväl Ni/MgO som katalysator samt Ru/aktivt kol med basisk promotor har visat på goda resultat [28, 30]. Dock ger både såväl

nickelkatalysatorn med basisk promotor samt Ru/MgO systemen mer att önska utifrån resultaten med hänseende på tid, som kan följas i Figur 15-18 då det som egentligen kan utläsas är att reaktionen snabbare gått till en jämvikt. Det som gör detta system ofördelaktigt, precis som de flesta övriga, är den just låga omsättningen av sorbitol vilket säkert kan förklaras i mängden katalysator.

Med avseende på om reaktionen nått jämvikt för varje system är oklart att säga då detta hade krävt provtagning vid en längre tid. De allra flesta system är avslutade efter maximalt 5 timmar, men som kan urskiljas ur systemet med nickelkatalysator till sorbitolhydrogenolys stiger omsättningen kraftigt till sista mätpunkten, samtidigt som selektiviteten för samtliga ämnen sjunker. Vad gäller glukoshydrering har kurvorna i Figur 14 ej nått ett konstant värde vilket ger anledning att tro att reaktionen kan nå en högre selektivitet för de två katalysatorerna och därmed närma sig den selektivitet närmre 100 % funnen i litteraturen.

Vad gäller gasanalyserna kan en liten kolmonoxidtopp samt en liten propangastopp urskiljas vilket ger en aning om några av de okända topparna i Figur 19, efter 21 minuter, såsom propinaldehyd, propansyra, akrolein eller propanol. Tyvärr har ingen kolbalans kunnat slutas på grund av otillräcklig tid att sätta ihop ett system för bättre analys av gasfasen och därmed har denna gasmängd av främst koldioxid och metan inte kunna kvantifieras. Det går däremot att spekulera i att den större delen av dessa gaser har bildats primärt genom en möjlig degradering av startmaterial vid höjning av temperatur. Dock återkommer större delar av startmaterial vilket tyder på att det enbart förskjutits i jämvikt innan vätgas introduceras i systemet. Då en förutsagd reaktionsväg kan vara över en retro-aldol jämvikt eller en retro-michael jämvikt finns det en möjlighet att tro att detta är vad som hänt vilket kan förklara till exempel den lilla mängd fruktos som kan ses i Figur 19. Detta steg skulle i så fall kunna vara ett nödvändigt steg för en lyckad reaktion, då spaltningen möjligtvis har skett redan under uppvärmningen och att hydrogenolysen inte är huvudreaktionen för att uppnå den önskade produkten. I något fall är reaktionen utförd genom först introducera vätgas innan uppvärmning vilket har lett till liknande produktfördelning, och därför kan hydrogenolysen fortfarande tänkas vara möjlig, [29]. Dock utfördes denna reaktion vid avsevärt högre tryck och samma fenomen kan för sorbitolomsättningen inte ses, vilket ger aningar om att hydrogenolysen i sig kräver högre partialtryck av H_2 . I det fall då hydrogenolysen eller retro-aldol förfarandet inte skulle ske är det möjligt att tänkas att den sura bäraren, Puralox (γ -alumina) kan ha medfört en hydrokrackning i vattenfas, vilket medför att det bildas en distribution av mindre partiklar såsom metangas, som även har detekterats.

Den BET-analys som gjorts visar intressant, som nämnt, på att ytan för den nickelkatalysatorn har stigit avsevärt efter reaktionen. Den till en början relativt låga ytan kan förklaras av den höga halten nickel som är pålagd vid impregnering. Utan att ha gjort en analys på en färsk ruteniumkatalysator så borde denna yta vara högre med samma resonemang, samt att bäraren är av samma material för de båda katalysatorerna. Den till synes höga ytan för båda de använda katalysatorerna kan troligtvis förklaras i en urlakning av des aktiva fas men framför allt att aluminiumjoner fällts ut. Detta kan bekräftas genom atomemissionspektroskopi (AES-ICP), vilket tyvärr inte gjordes.

5 Slutsatser

De mest reaktiva katalysatorerna i den experimentella delen har visat sig vara de katalysatorer som haft ett surt supportmaterial i form av γ -alumina vilket motsätter det förväntade utfallet. De har gett utbyten och selektiviteter mot glykoler och glycerol i den mängd de förväntats, men inte mer. Systemet visar på en högre komplexitet än väntat och förutom på förhand anade svårigheter med selektivitet med klyvning av sorbitol mot två stycken molekyler med tre kol, finns även svårigheter med att begränsa systemet till en reaktionsväg då även hydrokrackning kan äga rum. Förutom dessa reaktioner sker med säkerhet en viss termisk degradering vilket visar sig i brunfärgade, sötluktande produktlösningar innehållande en rad olika ämnen vilka uppstår vid Maillard-reaktioner och karamellisering.

5.1 Framtida arbete

Den höga grad av osäkerhet i vilken reaktionsväg som gäller för omsättningen av sorbitol, om det sker en hydrogenolys eller om möjligt en hydrokrackningen, gör det intressant att studera ämnet mer. Förslag på hur detta skulle göras är att testa huruvida omsättningens temperaturberoende såväl med som utan katalysator. Då hydrokrackningen är beroende av en sur katalysator samtidigt som retro-aldolreaktionen katalyseras av en basisk katalysator finns det en anledning att testa dessa reaktioner för både separata och mixade system, där både typer av katalysatorer är närvarande. En möjlig co-katalysator i fallet att båda reaktioner äger rum skulle vara fördelaktigt i en framtida industriell process. Ett utfall ur bestämmandet av vilken som är den rådande reaktionen skall sedan ligga till grund för vilka övriga processparametrar, såsom partialtryck av H_2 , temperatur och ingående koncentration på sorbitol, som bör gälla.

6 Referenser

- [1] E. O. E. U. RÅD, "EUROPAPARLAMENTETS OCH RÅDETS DIREKTIV 2009/28/EG," *Europeiska unionens officiella tidning*, p. 47, 23 april 2009.
- [2] R. Ciriminna, C. Della Pina, M. Rossi och M. Pagliaro, "Understanding the glycerol market," *European J. of Lipid Sci. and Technology*, vol. 116, nr 10, 2014.
- [3] Y. Sun och J. Cheng, "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review," *Bioresource Technol.*, vol. 83, pp. 1-11, 2002.
- [4] M. Arvidsson och B. Lundin, "Process integration study of a biorefinery," Ph.D dissertation, Dept. of Energy and Environment, Chalmers Univ. of Technol, Göteborg, 2011.
- [5] N. Kosaric et al., "Ethanol," i *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 333-403.
- [6] K. A. Gray, L. Zhao och M. Emptage, "Bioethanol," *Current Opinion in Chemical Biology*, vol. 10, nr 2, p. 141-146, 2006.
- [7] A. M. Shupe och S. Liu, "Ethanol fermentation from hydrolysed hot-water wood," *Biomass and Bioenergy*, vol. 39, pp. 31-38, 2012.
- [8] S. Clarke, P.Eng. och F. Preto, "Biomass Burn Characteristics," 17 01 2014. [Online]. Available: <http://www.omafra.gov.on.ca/english/engineer/facts/11-033.pdf>. [Använd 27 02 2015].
- [9] J. Clayden, N. Greeves och S. Warren, *Organic Chemistry*, 2nd Edition red., New York: Oxford University Press Inc., 2012.
- [10] C. P. O'Brien, K.-H. Dostert, S. Schauermaun och H.-J. Freund, "Selective Hydrogenation of Acrolein Over Pd Model Catalysts: Temperature and Particle-Size Effects," *Chem. Eur. J.*, vol. 22, p. 15856-15863, 2016.
- [11] R. v. Santen, P. v. Leeuwen, J. Moulijn och B. Averill, "Preparation of supported catalysts," i *Studies in surface Science and Catalysis*, vol. 123, Elsevier, 1999, pp. 459-485.
- [12] B. Kusserow, S. Schimpf och P. C. Claus, "Hydrogenation of glucose to sorbitol over nickel and ruthenium catalysts," *Advanced Synthesis & Catalysis*, vol. 345, nr 1-2, pp. 289-299, 2003.

- [13] Crezee et al., "Three-phase hydrogenation of D-glucose over a carbon supported ruthenium catalyst - Mass transfer and kinetics," *Appl. Catalysis A: General*, vol. 251, nr 1, pp. 1-17, 2003.
- [14] D. Mishra, J. Lee, J. Chang och J. Hwang, "Liquid phase hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol over the catalyst (Ru/NiO-TiO₂) of ruthenium on a NiO-modified TiO₂ support," *Catalysis Today*, vol. 185, nr 1, pp. 104-108, 2012.
- [15] R. Rodiansono och S. Shimazu, "Effective production of sorbitol and mannitol from sugars catalyzed by Ni nanoparticles supported on aluminium hydroxide," *Bulletin of Chemical Reaction Eng. and Catalysis*, vol. 8, nr 1, pp. 40-46, 2013.
- [16] K. van Gorp, E. Boerman, C. Cavenaghi och P. Berben, "Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production," *Catalysis Today*, vol. 52, nr 2-3, pp. 349-361, 1999.
- [17] B. J. Arena, "Deactivation of ruthenium catalyst in continuous glucose hydrogenation," *Appl. Catalysis A: General*, vol. 87, nr 2, pp. 219-229, 1992.
- [18] <http://www.starch.dk/isi/glucose/sorbitol.asp>, "Sorbitol and other polyols," [Online]. Available: <http://www.starch.dk/isi/glucose/sorbitol.asp>. [Använd 29 01 2016].
- [19] P. G. Blommel, E. M. Woods, M. J. Werner, A. J. Imrie och R. D. Cortright, "Process and reactor systems for converting sugars and sugar alcohols". USA Patent WO2011002912 A2, 30 juni 2010.
- [20] G. J. Gauthier och J. D. Miceli, "Dual catalyst sequential method for production of sorbitol from hydrolyzed starch solution". USA Patent US4694113 A, 4 juni 1986.
- [21] M. A. Bishop, B. Noreen, A. Miller, M. Jennison och C. Field, Sorbitol from France, Washington, D.C.: United States International Trade Commission, 1981.
- [22] P. Duflo, "Method for manufacturing high-purity sorbitol syrups from sucrose and uses thereof". USA Patent 20130225874 A1, 8 apr 2013.
- [23] R. Broekhuis, B. Budhlall och A. Nordquist, "Monolith Catalytic Process for Producing Sorbitol: Catalyst Development and Evaluation," *Ind. & Eng. Chemistry Res.*, vol. 43, nr 17, pp. 5146-5155, 2004.
- [24] M. Makkee, A. Kieboom och H. van Bekkum, "Hydrogenation of d-fructose and d-fructose/d-glucose mixtures," *Carbohydrate Res.*, vol. 138, nr 2, pp. 225-236, 1985.
- [25] D. K. Sohounloue, C. Montassier och J. Barbier, "Catalytic hydrogenolysis of sorbitol," *Reaction Kinetics and Catalysis Lett.*, vol. 22, nr 3-4, pp. 391-397, 1983.
- [26] C. Montassie, D. Giraud och J. Barbier, "Polyol conversion by liquid heterogeneous catalysis over metals," *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*, vol. 41, pp. 165-170, 1988.

- [27] Guo et al., "Conversion of biomass-derived sorbitol to glycols over carbon materials supported Ru-catalysts," *Scientific Reports*, vol. 5, pp. 1-9, August 2015.
- [28] X. Chen, X. Wang, S. Yao och X. Mu, "Hydrogenolysis of biomass-derived sorbitol to glycols and glycerol over Ni-MgO catalysts," *Catalysis Commun.*, vol. 39, nr 3, pp. 86-89, 2013.
- [29] I. T. Clark, "Hydrogenolysis of sorbitol," *Ind. and Eng. Chemistry*, vol. 50, nr 8, pp. 1125-1126, 1958.
- [30] J. Zhou, G. Liu, Z. Sui, X. Zhou och W. Yuan, "Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofibers-supported ruthenium catalyst: The role of base promoter," *Chin. J. of Catalysis*, vol. 35, nr 5, pp. 692-702, 2014.
- [31] I. M. Leo, M. L. Granados, J. Luis, G. Fierro och R. Mariscal, "Sorbitol hydrogenolysis to glycols by supported ruthenium catalysts," *Chin. J. of Catalysis*, vol. 35, nr 5, pp. 614-621, 2014.
- [32] J. A. Moulijn, M. Makkee och A. E. v. Diepen, *Chemical Process Technology*, second edition, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2013.
- [33] C. Hulteberg, J. Brandin och A. Leveau, "Rapport SGC 222; Green LPG," Svenskt gastekniskt center AB, Malmö, 2010.
- [34] U. Saxena, N. Dwivedi och S. R. Vidyarthi, "Effect of Catalyst Constituents on (Ni, Mo, and Cu)/ Kieselguhr-Catalyzed Sucrose Hydrogenolysis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, nr 5, pp. 1466-1473, 2005.
- [35] J. F. Harris och G. J. Hajny, "Glycerol production: A pilot-plant investigation for continuous fermentation and recovery," *J. of Biochemical and Microbiological Technol. and Eng.*, vol. 2, nr 1, pp. 9-24, 1960.
- [36] E. Barret, L. Joyner och P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations," *J. of the Amer. Chemical Soc.*, vol. 73, nr 1, pp. 373-380, 1951.
- [37] F. C. Tompkins, "Physical adsorption on non-uniform surfaces," *Transactions of the Faraday Soc.*, vol. 46, pp. 569-580, 1950.
- [38] H. A. Eyéghé-Bickong, E. Alexandersson, L. Gouws, M. Vivier och P. R. Young, "Optimisation of an HPLC method for the simultaneous quantification of the major sugars and organic acids in grapevine berries," *J. of chromatography. B*, Vol. %1 av %2885-886, pp. 43-49, 2012.

- [39] C. M. J. Brands och M. A. J. S. van Boekel, "Reactions of Monosaccharides during Heating of Sugar-Casein Systems: Building of a Reaction Network Model," *J. of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 49, nr 10, pp. 4667-4675, 2001.