

Krakning af sukre til produktion af kemikalier

Attraktiv teknologi til en mere bæredygtig kemikalieproduktion.

Af Christian Bækthøj Schandel¹,
Martin Høj¹, Christian Mårup Osmundsen²,
Esben Taarning² og Anker Degn Jensen¹

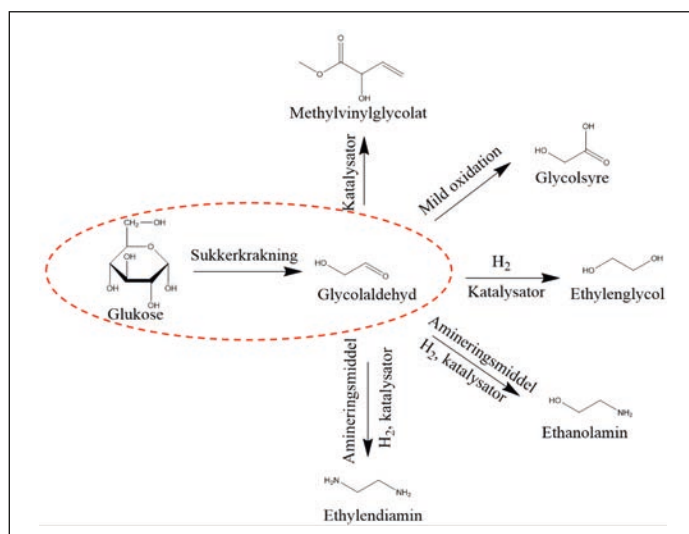
¹ DTU Kemiteknik

² Haldor Topsøe A/S

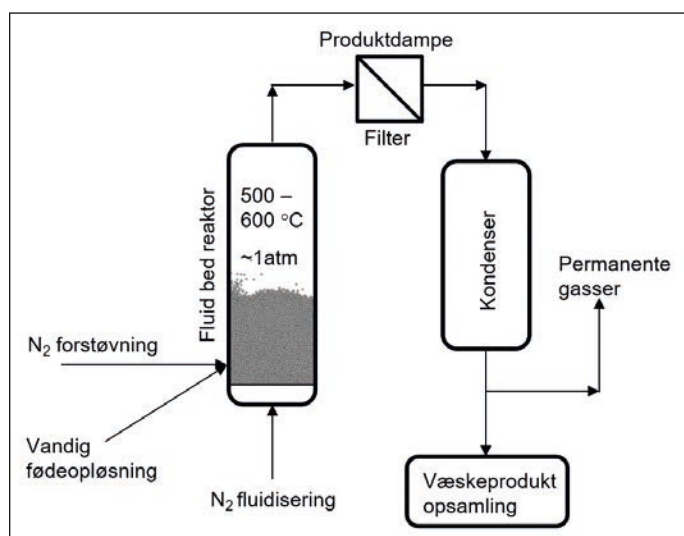
Der bliver i stigende grad forsket i at udvikle bæredygtige processer, hvor biomasse udnyttes til brændstof- og kemikalieproduktion, som i dag stadig primært er baseret på fossile kilder. Udvikling af bæredygtige processer baseret på biomasse kan supplere og på sigt erstatte fossile brændstoffer og kemikalier.

Den kemiske industri er i høj grad baseret på såkaldte "platformmolekyler", der kan produceres billigt i store mængder, og som videreomdannes til en bred skare af afledte produkter. Eksempler på platformmolekyler i dag er ethen og benzen, der produceres af olieraffinaderierne. Fossile kilder er dog betydeligt forskellige fra fornybar biomasse, og for en fremtidig bæredygtig kemisk industri baseret på biomasse vil det være nødvendigt med andre platformmolekyler.

Sukre er kemisk veldefinerede stoffer, der globalt produceres i store mængder af høj renhed, hvilket gør dem attraktive som råmaterialer til fornybar kemikalieproduktion. Det har vist sig, at glukose, den ene monomer af sukrose, kan omdannes ved en såkaldt "sukkerkrakningsproces" til glycolaldehyd med høje udbytter (op til 74 procent udbytte opnået) [1]. Derudover dannes der i processen også værdifulde biprodukter. Glycolaldehyd er et potentielt platformmolekyle, idet det kan anvendes



Figur 1. Sukkerkrakning af glukose til glycolaldehyd, som kan anvendes til fremstilling af andre kemikalier.



Figur 2. Skematisk repræsentation af den eksperimentelle opstilling.

til at producere en række andre brugbare kemikalier såsom ethylenglycol, glycolsyre, ethanolaminer og methylvinylglycolat (MVG), figur 1. Her er særligt ethylenglycol et interessant produkt, da det i dag produceres i store mængder fra fossile kilder (cirka 25 millioner tons årligt), og benyttes i stort omfang til eksempelvis polyesterfibre, PET-flasker og kølervæske. Ved at benytte sukkerkrakningsprocessen kan ethylenglycol dermed produceres fra fornybare kilder frem for fossile kilder, hvilket bidrager til den grønne omstilling.

En simpel, men effektiv proces

Sukkerkrakningsprocessen er en form for pyrolyse, hvor en

**DEN ENESTE ØJENSKYL I VERDEN
DER HOLDER DINE ØJNE ÅBNE
UNDER SKYLNING**

– op til 15 minutters skyl i en flaske

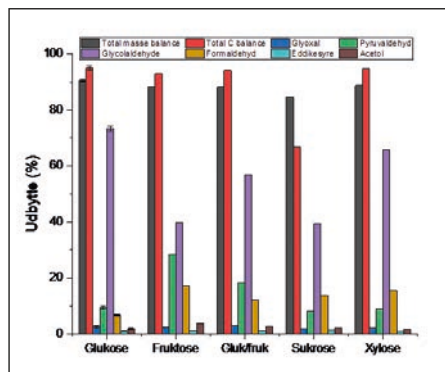


HELP CARE COMPANY



Industrivej 19 · 8881 Thorsø
Tlf: +45 2220 3064 · www.eyeaide.dk





Figur 3. Effekt af sukkrsubstrat på produktfordeling. Reaktionsbetingelser: 515°C, 2,15 g min⁻¹ 20 vægt% vandig sukkeropløsning, 14 NL min⁻¹ N₂, 100 g glasperler, opholdstid ~1 s. Gluk/fruk er en 1:1 glukose/fruktose-blanding.

vandig opløsning af sukker sprøjtes ind i en reaktor med et leje af glasperler fluidiseret med N₂ ved cirka 500-530°C og 1 atm, figur 2, side 29. I det fluidiserede leje er der hurtig varmeudveksling, hvorved føden hurtigt opvarmes og fordampes og omdannes til glycolaldehyd og andre oxygenater. Opholdstiden i reaktoren er typisk under et sekund, og produktet kondenseres efterfølgende ud.

Resultater fra laboratoriet

Udbytter fra sukkerkrakning af diverse sukre er vist i figur 3. Her opnås 73 procent udbytte af glycolaldehyd fra glukose, og hele 95 procent af kulstof fra føden ender i det kondenserede produkt. Resten bliver til koks, CO og CO₂, eller tabes ved kondensering. Anvendelse af andre monosakkarider såsom fructose

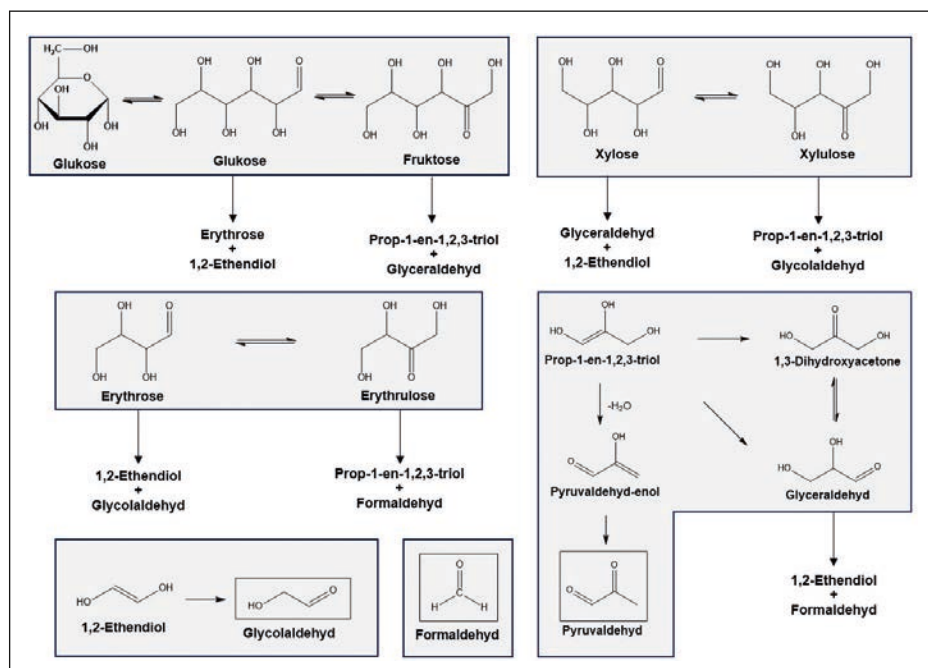


Figur 5. Sukkerkrakning demonstrationsanlæg i Lyngby med 50 kg/time kapacitet.

og xylose giver anledning til en anden produktfordeling, men stadig med samme høje andel af kulstof i det kondenserede produkt. Et reaktionsnetværk med et udvalg af relevante reaktioner er foreslået i figur 4. Her vises, hvordan krakningsvejene fra de forskellige sukre giver anledning til forskellig produktfordeling. Glukose kan teoretisk omdannes alene til glycolaldehyd ved krakning til tre C₂-fragmenter, via først et C₄- og et C₂-fragment, gennem retroaldol-

reaktioner fra den ring-åbne form. I praksis sker der også isomerisering af glukose til fructose, som har et andet krakningsmønster, nemlig krakning til to C₃-fragmenter. Glyceraldehyd er her det ene C₃-fragment, som har mulighed for yderligere omdannelse til C₁- og C₂-fragmenter. Xylose er en C₅-sukker, og krakning giver her anledning til C₂- og C₃-fragmenter ved retroaldol-reaktion.

Tendenserne i den observerede produktfordeling for de forskellige sukre stemmer overens med det foreslåede reaktionsnetværk. Krakning af sukrose blev også undersøgt, da det er særlig interessant som substrat i en industriel sammenhæng, men som vist i figur 3 er udbytterne lave i forhold til krakning af monosakkarider, da kun 67 procent kulstof ender i det kondenserede produkt, og der blev dannet betydelig mere koks fra krakning af sukrose. Sukrose er et disakkarid og en ikke-reducerende sukker, hvilket vil sige, at sukrose ikke kan ringåbne på samme vis som de andre sukre, og at sukrose dermed må hydrolyses til glukose og fructose, før de ønskede reaktioner kan forløbe. Denne hydrolyse konkurrerer dog med andre reaktioner, der producerer koks og uønskede produkter, hvorfor det endelige udbytte er betydeligt lavere. Hvis sukrose ønskes anvendt til sukkerkrakning, vil det derfor være en fordel at implementere et hydrolysetrin før krakningsprocessen. Hydrolyse af sukrose vil give lige mængder glukose og fructose, og en sådan blanding blev også



Figur 4. Foreslået reaktionsnetværk til dekomponering af monosakkarider til observerede produkter. Pilene, der forlader kasser, repræsenterer retroaldolreaktioner.

testet ved sukkerkrakning, og det kan ses, at den opnåede produktfordeling svarer til et gennemsnit af, hvad der opnås for fruktose og glukose. Tilmed vil det være muligt at justere fruktose/glukose-forholdet ved implementering af et isomeriseringstrin, hvormed produktfordeling fra processen kan justeres på baggrund af behov.

Opskalering og kommercialisering

Sukkerkrakningsprocessen undersøges blandt andet i forskningsprojektet "OxyCrack", som er et samarbejde mellem DTU Kemiteknik og Haldor Topsøe A/S med støtte fra Innovationsfonden. Som en del af projektet er der blevet bygget et demonstrationsanlæg, figur 5, til sukkerkrakning, der med en kapacitet på 50 kg/time skal vise processens skalerbarhed. Derudover er der igangværende arbejde med et hydrogeneringsanlæg, der skal demonstrere den efterfølgende hydrogenering til ethylenglycol.

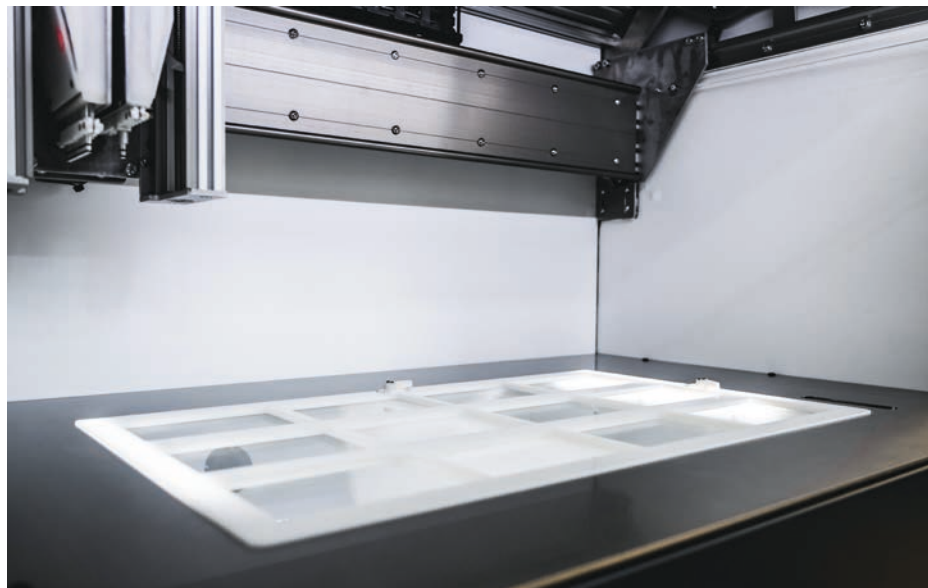
En vigtig diskussion om sukkerkrakningsprocessen omhandler brugen af sukker/fødevarer til produktion af kemikalier. Sukre (og andre afgrøder) anvendes allerede i dag til kemikalieproduktion i høj grad særligt i form af bioethanol til opblanding i benzin, hvor der årligt produceres cirka 87 millioner tons [2]. Samtidig er behovet for ethylenglycol (årligt cirka 25 millioner tons) forholdsvist beskedent i forhold til den totale sukkerproduktion (årligt cirka 180 millioner tons [3]). Tilmed anvendes ikke alle afgrøder til fødevarer, da eksempelvis bomuld bruges i tekstilindustrien, hvor også en af hovedanvendelserne af ethylenglycol er polyesterfibre.

E-mail:

Anker Degn Jensen: aj@kt.dtu.dk

Referencer

1. C.B. Schandel, M. Høj, C.M. Osmundsen, A.D. Jensen, and E. Taarning, "Thermal Cracking of Sugars for the Production of Glycolaldehyde and Other Small Oxygenates," *ChemSusChem*, vol. 13, no. 4, pp. 688-692, 2020.
2. Statista, "Ethanol fuel production in top countries 2019," 2020. <https://www.statista.com/statistics/281606/ethanol-production-in-selected-countries/>.
3. Statista, "World sugar production 2009/10-2018/2019," 2019. <https://www.statista.com/statistics/249679/total-production-of-sugar-worldwide/>.



Flexible, user-friendly liquid handling cobot for lab automation

A collaborative robot assisting you every day: flowbot ONE can be used by anyone in the lab - no programming experience is required. The technology behind flowbot ONE allows for the flexibility required in laboratories with shifting workflows e.g. R&D laboratories. Flexibility and adaptation to new lab procedures are cornerstones of the technological development of flowbot ONE. Whenever a procedure changes, the user can quickly set up flowbot ONE for use - enabling immediate automation adapted to the new procedures. The cobot has two pipette modules. A module can be a 1-channel, a 4-channel or an 8-channel pipette.

- Easy to learn and requires no previous experience with pipetting robots
- Common pipette tips with or without filter can be used
- Controlled using an internet browser, no program installation is required
- Program specification and execution logs can be saved and printed
- Safety door detection and emergency stop button.

2 pipette modules: 1-channel, 4-channel and 8-channel Use flowbot ONE in e.g.: R&D laboratories and analysis laboratories.

Use flowbot ONE for e.g.: Serial dilutions in plates, standard dilution series, preparation and dilution for analysis, e.g. HPLC, normalisation of samples -

also when they come in different tubes, dispensing standards in test tubes, screening programs allowing control of addition of several reagents/ingredients.

VWR, part of Avantor is exclusive dealer of the flowbot ONE.

Yderligere information:

VWR, part of Avantor

Tlf. 43 86 87 88

www.dk.vwr.com

FT-Analysis becomes more Productive, Precise and Intuitive



The NEW INVENIO

Contact us for more details:
www.bruker.com/invenio