



Biomassapohjaisten diolien valmistus ja hyödyntäminen

Elina Pakkanen
Kandidaatintutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2022

SISÄLLYS

1. JOHDANTO	3
2. DIOLIT JA NIIDEN VALMISTUS BIOMASSASTA	4
2.1 Etyleeniglykoli	4
2.1.1 Etyleeniglykolin valmistus selluloosasta	5
2.1.2 Etyleeniglykolin valmistus sorbitolista.....	6
2.1.3 Etyleeniglykolin valmistus ksylitolista	7
2.2 Propyleeniglykoli	8
2.2.1 Propyleeniglykolin valmistus glukoosista	9
2.2.2 Propyleeniglykolin valmistus sorbitolista.....	10
2.3 1,3-propaanidioli	12
2.3.1 1,3-propaanidiolin valmistus glyserolista	12
2.4 1,4-butaanidioli	14
2.4.1 1,4-butaanidiolin valmistus furfuraalista	14
2.4.2 1,4-butaanidiolin valmistus biopohjaisesta sukkiinihaposta.....	16
2.5 1,5-pentaanidioli	17
2.5.1 1,5-pentaanidiolin valmistus furfuraalista.....	18
2.6 1,6-heksaanidioli	19
2.6.1 1,6-heksaanidiolin valmistus selluloosasta	19
3. DIOLIEN HYÖDYNTÄMINEN	22
3.1 Polymeerit	22
3.2 Muut sovellutukset	23
4. YHTEENVETO	25
5. KIRJALLISUUSVIITTEET	26

1. JOHDANTO

Polttoaineiden, kemikaalien ja materiaalien tuottaminen petrokemiallisesti on helppoa ja kustannustehokasta. Viime aikoina kuitenkin vaihtoehtoiset, kestävämmät menetelmät ovat herättäneet kiinnostusta, sillä fossiiliset varannot ovat ehtymässä, öljyn hinta nousee ja kasvihuonekaasupäästöt kasvavat. Luonnossa runsaana esiintyvä biomassa on erittäin kiinnostava vaihtoehto fossiilisille raaka-aineille. Biomassa on ainoa uusiutuva orgaanisen hiilen lähde ja siten myös ainoa käytännöllinen lähde uusiutuville nestemäisille polttoaineille ja orgaanisille kemikaaleille.¹

Viimeisten kymmenen vuoden aikana on tehty paljon tutkimusta uusiutuvien luonnonvarojen käyttämisestä muun muassa lukuisten hyödykekemikaalien, kuten diolien, raaka-aineena. Diolit ovat todella monikäyttöisiä bulkkikemikaaleja, ja tällä hetkellä niitä valmistetaan pääasiassa fossiilipohjaisista lähtöaineista. Niiden tuotantomenetelmien keskeisimpiä ongelmia fossiilisten raaka-aineiden lisäksi voivat olla esimerkiksi pienet saannot, suuret energiakustannukset sekä kalliiden katalyyttien ja myrkyllisten kemikaalien käyttö. Jotta biomassan konversio dioleiksi olisi kannattavaa ja kestävä, tulee löytää selektiiviset katalyytit, joilla tuotanto on edullista, myrkytöntä ja ympäristöystävällistä. Lisäksi katalyyttien helppo kierrättäminen ja stabiilisuuden säilyminen on tärkeää.

Dioleja hyödynnetään eniten polymeerien valmistamisessa. Polymeeriteollisuudessa biopohjaisten materiaalien kehittäminen fossiilipohjaisten polymeerien tilalle on erittäin tärkeää, sillä muoveja käytetään maailmanlaajuisesti valtavia määriä päivittäin. Polymeerejä on lähes kaikkialla; elintarvikepakkauksissa, huonekaluissa, vaatteissa ja eristeissä sekä lukuisissa muissa materiaaleissa.

Tässä tutkielmassa perehdytään kuuteen erilaiseen C2-C6-dioliin, niiden tärkeimpiin fysikaalisiin ominaisuuksiin, tämänhetkisiin tuotantomenetelmiin sekä vaihtoehtoihin valmistusmenetelmiin biomassasta tai biopohjaisista alustakemikaaleista. Myös työssä esiintyviä lähtöaineita ja niiden valmistusta tarkastellaan lyhyesti. Lopuksi esitellään diolien hyödyntämiskohteita.

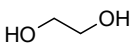
2. DIOLIT JA NIIDEN VALMISTUS BIOMASSASTA

Diolit ovat orgaanisia yhdisteitä, joissa on kaksi hydroksyyliiryhmää. Yhdisteitä, joilla OH-ryhmät ovat vierekkäisissä hiilissä, kutsutaan myös glykoleiksi. Diolit ovat kaupallisesti kiinnostavia yhdisteitä, koska niillä on useita eri käyttökohteita muun muassa kosmetiikka-, lääke- ja polymeeriteollisuudessa. Niiden tuotantoa fossiilisista luonnonvaroista on kehitetty jo vuosikymmeniä.

Biomassan käyttö kemikaalien raaka-aineena fossiilisten raaka-aineiden sijaan on kestävä kemian tärkeä tutkimuskohde ja tavoite. Erityisesti teollisuuden sivuvirtojen biomassaa olisi järkevää jalostaa biokemikaaleiksi ja -tuotteiksi, joille on markkinoilla kasvava kysyntä. Esimerkiksi etyleeniglykolia (**1**) tuotetaan maailmanlaajuisesti vuosittain yli 25 miljoonaa tonnia, ja sen kysynnän on arvioitu kasvavan joka vuosi noin 5 %.²

2.1 Etyleeniglykoli

Taulukko 1. Etyleeniglykolin rakenne ja fysikaaliset ominaisuudet.³

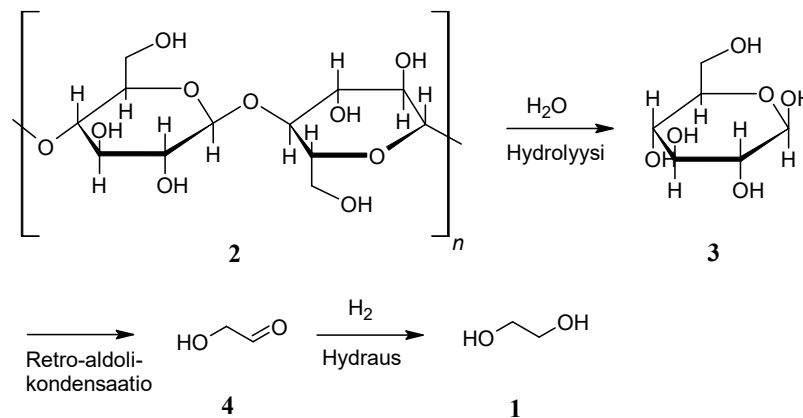
Rakenne	Moolimassa (g/mol)	Tiheys (g/cm ³)	Kiehumispiste (°C)	Liukoisuus veteen
 1	62,068	1,1135	197,3	Liukenee täysin

Etyleeniglykoli (EG) eli 1,2-etaanidioli (**1**) on väritön, hajuton ja hygroskooppinen neste.⁴ Se on hyvin monikäyttöinen hyödykekemikaali, jota käytetään myrkyllisyydestään huolimatta muun muassa jäähdytysnesteissä, muoviteollisuudessa ja kosmetiikassa.⁵ Hyödykekemikaaleja tuotetaan erittäin suuressa mittakaavassa maailmanlaajuisille markkinoille. EG:n rakenne ja fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa 1. Tällä hetkellä etyleeniglykolia valmistetaan pääasiassa hapettamalla öljyperäistä eteeniä etyleenioksidiksi, jota hydrolysoimalla saadaan lopulta etyleeniglykolia.⁶ Tällaisen valmistustavan ongelmia ovat suuret tuotantokustannukset, korkea energiankulutus ja pieni saanto.²

2.1.1 Etyleeniglykolin valmistus selluloosasta

Selluloosa (**2**) on lineaarinen polysakkaridi, joka koostuu β -1,4-sitoutuneista D-glukoosimolekyyleistä.⁷ Sen polymerisaatioaste vaihtelee sadoista kymmeneen tuhansiin. Selluloosa on maapallon yleisin orgaaninen polymeeri ja lignoselluloosan pääkomponentti. Lignoselluloosassa on sen lisäksi myös hemiselluloosaa ja ligniiniä. Komponenttien erotusprosessissa selluloosa jää kiinteään faasiin, ja siksi se voidaan kohtuullisen helposti erottaa hemiselluloosaa ja ligniiniä sisältävästä nestefaasista esimerkiksi vakuumsuodatuksella. Selluloosa ei hajoa ihmisen ruuansulatuselimistössä, joten kasvien selluloosaosa ei sovellu ihmisen ravinnoksi. Tästä syystä selluloosan hyödyntäminen kemikaalien valmistuksessa ei vaikuta negatiivisesti ruuantuotantoon, toisin kuin esimerkiksi tärkkelyksen käyttö.^{8,9}

Etyleeniglykolia voidaan valmistaa selluloosasta one pot -menetelmällä, jossa kaikki reaktiovaiheet tapahtuvat samassa astiassa. Etyleeniglykolin tuotanto selluloosasta on lupaava menetelmä korkean selektiivisyyden ansiosta. Kaaviossa 1 on kuvattu prosessin reaktioreitti. Aluksi selluloosa (**2**) hydrolysoituu eli hajoaa veden vaikutuksesta glukoosiksi (**3**). Tästä saadaan retro-aldolikondensaatiolla glykolialdehydiä (GA) (**4**), joka hydrataan eli vedytetään etyleeniglykoliksi (**1**).⁵



Kaavio 1. Etyleeniglykolin valmistus selluloosasta.

Selluloosa hydrolysoidaan yleensä korkeassa lämpötilassa. Lämpötilan kohotessa veden autoprotolyysi kiihtyy, jolloin $[H^+]$ ja $[OH^-]$ kasvaa. Reaktio on siis hieman nopeampi, sillä protonit katalysoivat selluloosan hydrolyysiä. Vesiliuokseen voidaan kuitenkin lisätä esimerkiksi volframihappoa katalysoimaan reaktiota

tehokkaammin.¹⁰ Hydrolyysissä muodostuneen glukoosin (3) rengasrakenne aukeaa, ja se hajoaa retro-aldolikondensaatiolla erytroosiksi ja 1,2-eteenidioliksi. Erytroosi hajoaa edelleen GA:ksi (4) ja 1,2-eteenidioliksi, joka tautomeroituu spontaanisti glykolialedehydiksi (4).¹¹ GA hydrataan H₂-kaasukehässä 4–6 MPa:n paineessa etyleeniglykoliksi (1). Useissa tutkimuksissa on todettu, että Ni-W₂C/C on hyvä katalyytti tähän prosessiin. Volframi katalysoi retro-aldolikondensaatiota, ja EG:n saanto kasvaa nikkelin ansiosta.¹²

Kaaviossa 1 esitetyn reaktioreitin lisäksi prosessissa voi tapahtua useita kilpailevia reaktioita. Esimerkiksi glukoosi voi isomeroitua fruktoosiksi (5), josta muodostuu asetolia (6) ja lopulta propyleeniglykolia (7) (Kaavio 4).⁵ Siksi tulisi löytää optimaaliset olosuhteet mahdollisimman suuren EG:n selektiivisyyden saavuttamiseen.

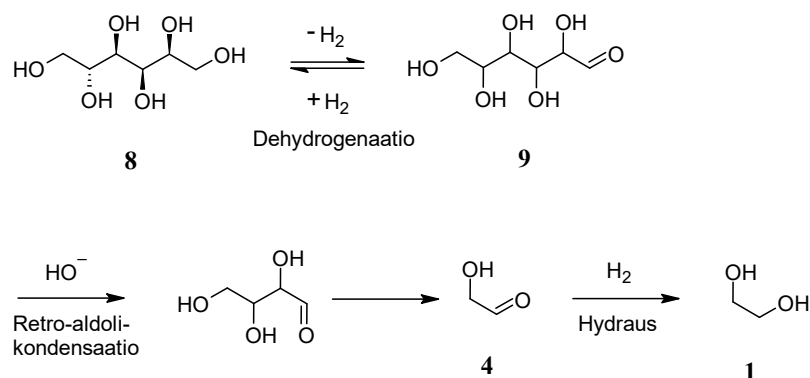
2.1.2 Etyleeniglykolin valmistus sorbitolista

Sorbitoli (8) on polyoli eli sokerialkoholi. Se on yksi tärkeimmistä biomassasta saatavista alustakemikaaleista, joita käytetään rakennusaineina useiden arvokkaampien kemikaalien valmistukseen. Sorbitolia voidaan valmistaa D-glukoosista. Hydraamalla glukoosia (3) siirtymämetallikatalyytin läsnä ollessa sen aldehydyryhmä muuttuu primääriseksi hydroksyyli-ryhmäksi, jolloin syntyy sorbitolia.¹³

Etyleeniglykolin tuottaminen sorbitolin hydrogenolyysillä on taloudellisesti lupaava menetelmä, sillä reaktio-olosuhteet ovat miedot. Hydrogenolyysi on katalysoitu kemiallinen reaktio, jossa orgaanisen yhdisteen hiili-hiili- tai hiili-heteroatomi-sidos katkeaa, ja vetyatomit liittyvät samanaikaisesti hajoamistuotteisiin.¹⁴ Haasteena tässä prosessissa on löytää sellaiset olosuhteet ja katalyytti, että EG:n selektiivisyys sorbitolista saataisiin riittävän korkeaksi. Alhainen saantoprosentti laskee kaupallisen tuotannon kannattavuutta.

Kaaviossa 2 kuvattu valmistusprosessi alkaa sorbitolin (8) dehydrogenoinnilla eli vedyn poistolla aldoheksosiksi (9) metallikatalyytin pinnalla. Tämän välituotteen C₂-C₃- ja C₄-C₅-sidokset katkeavat retro-aldolikondensaatioissa emäksen vaikutuksesta. Esimerkiksi Mg₃AlO_x toimii hyvin emäksenä tässä reaktiossa.

Heikkona, kiinteänä emäksenä se ylläpitää emäksisiä olosuhteita reaktioseoksessa ja katalysoi retro-aldolikondensaatiota, jolloin C-C-sidokset katkeavat selektiivisesti. Aldohekssoosista muodostuu kolme glykolialedehydimolekyyliä (4), jotka hydrataan lopulta etyleeniglykoliksi (1) metallikatalyytin pinnalla.¹⁵



Kaavio 2. Etyleeniglykolin valmistus sorbitolista.

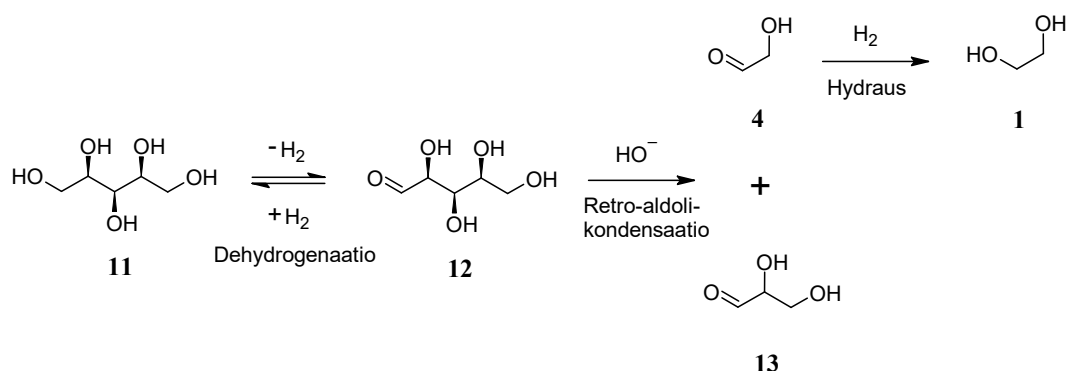
Sorbitolin dehydrogenaatiossa muodostuu aldohekssoosin lisäksi myös ketohekssoosia (10), josta voidaan valmistaa propyleeniglykolia (7). Näiden rakenteet on esitetty kaaviossa 5. Propyleeniglykolin selektiivisyys sorbitolista on suurempi kuin etyleeniglykolin. EG:n valmistuksen selektiivisyyteen vaikuttavat katalyytti, emäs, lämpötila ja vetykaasun paine. Jia tutkimusryhmineen sai EG:n synteessin selektiivisyydeksi 17 %, kun he käyttivät Pd/ZnO₂-katalyyttiä ja emäksenä Mg₃AlO_x:ta. Paine oli 5 MPa ja lämpötila 220 °C.¹⁵

2.1.3 Etyleeniglykolin valmistus ksylitolista

Ksylitoli (11) on sokerialkoholi, jota esiintyy luonnostaan esimerkiksi marjoissa ja hedelmissä. Teollisesti sitä valmistetaan hydraamalla D-ksyloosia (12) korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Sorbitolin tavoin myös ksylitoli kuuluu tärkeimpien biomassapohjaisten alustakemikaalien joukkoon.¹³

Etyleeniglykolin valmistusprosessin reaktioreitti ksylitolista on esitetty kaaviossa 3. Reaktio on hyvin samanlainen kuin käytettäessä lähtöaineena sorbitolia. Aluksi ksylitoli (11) dehydrogenoidaan ksyloosiksi (12) metallikatalyytin pinnalla. Ksyloosista muodostuu emäskatalysoidussa retro-aldolikondensaatiossa

glykolialdehydiä (**4**) ja glyseraldehydiä (**13**). Emäksenä voidaan käyttää esimerkiksi kalsiumhydroksidia. Lopuksi glykolialdehydi hydrataan etyleeniglykoliksi (**1**).¹⁶



Kaavio 3. Etyleeniglykolin valmistus ksylitolista.

Ksyyloosin retro-aldolikondensaatioissa muodostuvan glyseraldehydin (**13**) dehydrogenoinnin ja hydrauksen tuloksena muodostuu propyleeniglykolia. Etyleeniglykolin selektiivisyys ksylitolista on kuitenkin suurempi kuin propyleeniglykolin. EG:n synteesin selektiivisyyteen voidaan vaikuttaa katalyytti- ja emäsvalinnoilla sekä säätämällä lämpötilaa, vetykaasun painetta ja reaktioliuoksen pH:ta. Sun ja Liu saivat tutkimuksessaan etyleeniglykolin valmistuksen selektiivisyydeksi 32 %, kun he käyttivät katalyyttinä Ru/C:tä ja emäksenä Ca(OH)₂:a. Lämpötila oli 200 °C, paine 4 MPa ja pH 12,3.¹⁶

2.2 Propyleeniglykoli

Taulukko 2. Propyleeniglykolin rakenne ja fysikaaliset ominaisuudet.³

Rakenne	Moolimassa (g/mol)	Tiheys (g/cm ³)	Kiehumispiste (°C)	Liukoisuus veteen
 7	76,095	1,0361	187,3	Liukenee täysin

Propyleeniglykoli eli 1,2-propanidioli (1,2-PDO) (**7**) on väritön neste. Sen C₂-atomi on asymmetrinen, joten se esiintyy kahtena eri isomeerinä; (*R*)- ja (*S*)-1,2-propanidiolina. Kaupallisesti propyleeniglykolia on saatavilla yleensä raseemisena

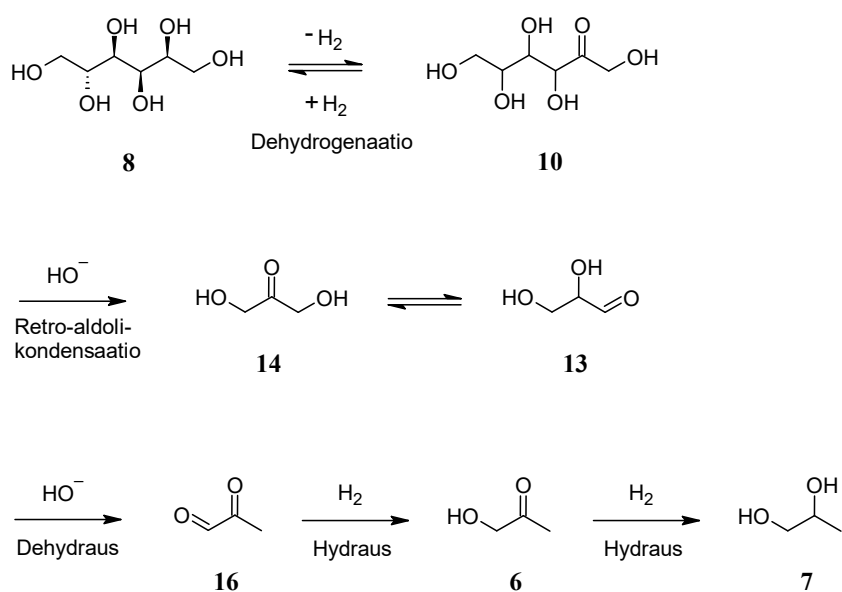
seoksena.¹⁷ Sen rakennekaava ja keskeisimmät fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa 2. Propyleeniglykoli ei ole yhtä myrkyllistä kuin etyleeniglykoli. Sitä hyödynnetään muun muassa kosmetiikka-, lääke- ja muoviteollisuudessa. Kaupallisesti sitä valmistetaan pääasiassa hydrolysoimalla fossiilipohjaista propyleenioksidia.¹⁸

2.2.1 Propyleeniglykolin valmistus glukoosista

Glukoosi (**3**) on monosakkaridi ja runsain biopohjainen alustamolekyyliluonnossa. Sitä saadaan tuotettua esimerkiksi hydrolysoimalla selluloosaa. Glukoosi on erittäin monipuolinen alustakemikaali, josta jalostetaan muun muassa kemikaaleja, elintarvikkeita ja lääkkeitä. Runsaan esiintyvyytensä vuoksi glukoosin hinta on matala, mikä tekee sen hyödyntämisestä biojalostuksessa entistäkin houkuttelevampaa.^{5,19}

Glukoosin selektiivinen hydrogenolyysi propyleeniglykoliksi on haastavaa. Siksi glukoosi (**3**) kannattaa isomeroida fruktoosiksi (**5**), jonka hydrogenolyysi 1,2-PDO:ksi on selektiivisempi (Kaavio 4). Fruktoosista (**5**) muodostuu retroaldolikondensaatiossa glyseraldehydiä (**13**) ja dihydroksiasetonia (**14**). Tämä reaktio tapahtuu katalyytin metallikohtien pinnalla H₂-kaasukehässä. Glyseraldehydille ja dihydroksiasetonille tehdään hapenpoisto vedyllä, jolloin glyseraldehydistä muodostuu 2-hydroksipropanaalia eli laktaldehydiä (**15**) ja dihydroksiasetonista puolestaan hydroksiasetonia eli asetolia (**6**). Nämä välituotteet hydrataan lopulta 1,2-PDO:ksi (**7**).¹⁹

selektiivisesti retro-aldolikondensaatioreaktiossa emäksen läsnä ollessa. Emäksenä voidaan käyttää esimerkiksi Mg_3O_x :ta tai $\text{Ca}(\text{OH})_2$:a. Ketoheksosista muodostuu dihydroksiasetonia (**14**) ja glyseraldehydiä (**13**), jotka ovat toistensa tautomeerejä. Glyseraldehydin dehydrauksessa syntyy 2-oksopropanaalia (**16**). Tätä hydrataan asetoliksi (**6**), jota edelleen hydraamalla saadaan propyleeniglykolia (**7**). Banu tutkimusryhmineen sai propyleeniglykolin valmistuksen selektiivisyydeksi parhaimmillaan 72 %, kun katalyyttinä käytettiin Ni(6%)–Pt(1%)–NaY:a, emäksenä toimi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ja sorbitolin konversio oli 59 %. Autoklaavin lämpötila oli 220 °C ja vetykaasun paine 6 MPa.^{15,20}



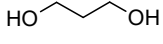
Kaavio 5. Propyleeniglykolin valmistus sorbitolista.

Kilpailevana reaktiona 1,2-PDO:n muodostumiselle sorbitolista tapahtuu muun muassa sorbitolin hydrogenolyysi glyseroliksi (**17**), jonka rakenne on esitetty kaaviossa 6. Banu tutkimusryhmineen vertaili sorbitolin hydrogenolyysin lopputuotekajakaumaa käyttämällä Ni-NaY- ja Pt-NaY-katalyyttejä. Kun metallina käytettiin nikkeliä, päätuotteeksi saatiin propyleeniglykolia, ja käytettäessä platinaa päätuote oli glyseroli. Tulokset viittaavat siihen, että platinan tapauksessa tapahtuu pääosin vain sorbitolin $\text{C}_3\text{-C}_4$ -sidosten hydrogenolyysiä, mikä johtaa glyserolin muodostumiseen. Nikkeli puolestaan saa aikaan $\text{C}_3\text{-O}/\text{C}_4\text{-O}$ -sidosten hydrautumisen $\text{C}_3\text{-C}_4$ -sidosten hydrogenolyysin lisäksi, jolloin syntyy pääosin propyleeniglykolia.

Tähän on todennäköisesti syynä se, että Pt adsorboi pääasiassa C₃-C₄-sidoksia, mutta Ni adsorboi näiden lisäksi myös happiatomeita.²⁰

2.3 1,3-propaanidioli

Taulukko 3. 1,3-propaanidiolin rakenne ja fysikaaliset ominaisuudet.³

Rakenne	Moolimassa (g/mol)	Tiheys (g/cm ³)	Kiehumispiste (°C)	Liukoisuus veteen
 18	76,095	1,0538	214,7	Liukenee täysin

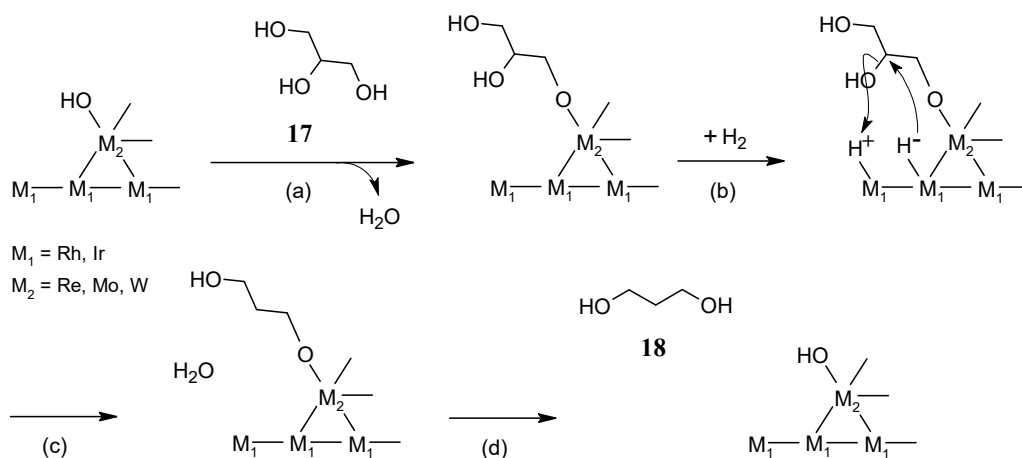
1,3-propaanidioli (1,3-PDO) (**18**) on kirkas, väritön ja viskoosinen neste.²¹ Se on arvokas hyödykekemikaali (2 000 €/tonni), jota käytetään muun muassa muovi-, kosmetiikka-, lääke- ja maalliteollisuudessa.²² 1,3-PDO:n rakennekaava ja keskeisimmät fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa 3. Teollisesti sitä tuotetaan joko akroleiinin eli 2-propenaalin hydrolyysillä tai etyleenioksidin hydroformuloinnilla.¹⁷ Akroleiinia ja etyleenioksidia valmistetaan teollisesti lähinnä uusiutumattomista energialähteistä.^{6,23} Molemmissa edellä mainituissa 1,3-propaanidiolin valmistusmenetelmissä tarvitaan kalliita katalyyttejä sekä korkeita lämpötiloja ja paineita. Näiden vaatimusten täytyessäkin 1,3-PDO:n saanto jää alhaiseksi.¹⁷ Huonon saantoprosentin takia 1,3-propaanidiolin hinta on paljon korkeampi kuin esimerkiksi glyserolin tai propyleeniglykolin.²⁴

2.3.1 1,3-propaanidiolin valmistus glyserolista

Glyseroli (**17**) kuuluu trioleihin eli kolmenarvoisiin alkoholeihin. Se on erittäin monikäyttöinen yhdiste ja luokitellaan yhdeksi tärkeimmistä biomassapohjaisista alustakemikaaleista. Glyserolin saatavuus on lisääntynyt valtavasti biodieselin kasvaneen tuotannon myötä. Biodieseliä valmistetaan kasvi- ja eläinrasvojen transesteröinnillä, jossa muodostuu sivutuotteena noin 10,5 kg glyserolia 100 kg biodieseliä kohden. Glyserolia on niin valtavasti, ettei sille ole riittävästi kysyntää sen nykyisissä käyttökohteissa. Siksi osa siitä päätyy jätteeksi. Monet biodieselyhtiöt kamppailevat ylimääräisen glyserolin kalliiden hävitysprosessien kanssa, joten

glyserolin jalostaminen arvokkaammiksi kemikaaleiksi olisi niille eduksi. Ylitarjonnan seurauksena glyserolin markkinahinta on matala, joten se olisi sekä halpa että monipuolinen lähtöaine arvokkaampien kemikaalien tuotantoon. Glyseroli on tyydyttynyt yhdiste, ja sen happiatomien määrä suhteessa hiiliatomeihin on korkeampi kuin useimmilla hyödykekemikaaleilla. Siksi yksi parhaimmista reaktioreiteistä sille on C-O-sidosten hydrogenolyysi.¹

Kovan kysynnän ja korkean hinnan ansiosta 1,3-propaanidioli on yksi houkuttelevimmista yhdisteistä, mitä glyserolista voidaan jalostaa. Yksi mahdollinen reaktiomekanismi 1,3-propaanidiolin valmistukselle glyserolista on esitetty kaaviossa 6. Ensimmäinen vaihe (a) on glyserolin (**17**) adsorboituminen MO_x-katalyytin pinnalle (M = Mo, Re tai W). Glyseroli kiinnittyy katalyytin OH-ryhmään ja muodostuu alkoksidi. Toisessa vaiheessa (b) vety aktivoituu jalometallipinnalla (Rh tai Ir) hydridiksi ja protoniksi. Hydridi hyökkää alkoksidin C-O-M₂-ryhmän viereiseen C-O-sidokseen nukleofiilisellä substituutiolla, jolloin tämä sidos katkeaa (vaihe c). Lopuksi lopputuote eli 1,3-propaanidioli (**18**) irtoaa katalyytistä, kun alkoksidi hydrolysoituu (vaihe d).²⁵



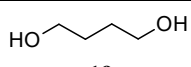
Kaavio 6. 1,3-propaanidiolin valmistus glyserolista.

Glyserolin hydrogenolyysi on monimutkainen reaktio, jossa on useita potentiaalisia reaktioreittejä ja lopputuotteita. Usein päätuotteena syntyy propyleeniglykolia (**7**). 1,3-propaanidiolin muodostuminen päätuotteena edellyttää glyserolin sekundäärisen C-O-sidoksen katkeamista selektiivisesti. Reaktiossa

muodostuvien 1,2-PDO:n ja 1,3-PDO:n suhde on vahvasti riippuvainen käytetystä katalyytistä. Nakagawa ja Tomishige havaitsivat tutkimuksessaan, että 1,3-propaanidioli saadaan päätuotteeksi käyttämällä katalyyttinä jalometallin ja metallioksidin yhdistelmää. Ir–ReO_x/SiO₂-katalyytillä, jossa Re/Ir = 1, synteessin 1,3-PDO-selektiivisyydeksi saatiin 46 %. Propyleeniglykolin selektiivisyys oli tällöin 4 %. Glyserolin konversio oli 81 %, H₂-kaasun paine 8 MPa ja lämpötila 120 °C. Liuottimena käytettiin vettä. Vesi on erinomainen liuotin etenkin silloin, kun lähtöaineena käytetään biodieselin valmistuksen yhteydessä muodostunutta glyserolia, sillä tämä on jo valmiiksi vesiliuoksessa transesteröinnin jälkeen.^{24,1}

2.4 1,4-butaanidioli

Taulukko 4. 1,4-butaanidiolin rakennekaava ja fysikaaliset ominaisuudet.³

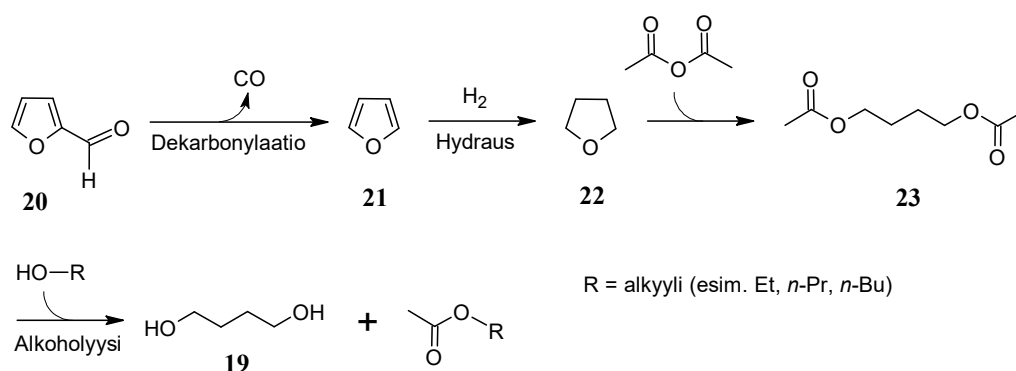
Rakenne	Moolimassa (g/mol)	Tiheys (g/cm ³)	Kiehumispiste (°C)	Liukoisuus veteen
 19	90,121	1,0171	229,5	Liukenee täysin

1,4-butaanidioli (BDO) (**19**) on väritön ja huoneen lämpötilasta riippuen neste tai kiinteä aine.²⁶ Sen sulamispiste on 20,43 °C.³ BDO on tärkeä hyödykekemikaali, jonka markkinahinta on noin 2000 \$/tonni.⁹ Siitä voidaan muun muassa syntetisoida muita C4-kemikaaleja, jotka toimivat esimerkiksi monomeereina ja liuottimina.²⁷ BDO:ta valmistetaan öljyperäisistä asetyleenistä ja formaldehydistä Reppe-prosessilla, hydraamalla maleiininhydriidiä tai isomeroimalla propyleenioksidia.¹⁷

2.4.1 1,4-butaanidiolin valmistus furfuraalista

Furfuraali (**20**) on heterosyklinen aldehydi, joka koostuu furaanin aromaattisesta renkaasta ja tähän liittyneestä aldehydiryhmästä. Sorbitolin, ksylitolin ja glyserolin tavoin se kuuluu tärkeimpien alustakemikaalien joukkoon. Furfuraalia voidaan valmistaa syömäkelvottomasta hemiselluloosasta, joten se on hyvä alustakemikaali biojalostukseen. Sitä tuotetaan maatalouden sivutuotteista ja jätteistä, kuten maissintähkistä, kauranjyvistä, vehnäleseistä ja sahanpurusta.^{13,27,28}

1,4-butaanidiolia voidaan valmistaa furfuraalista siten, että välituotteena muodostuu fumaarihappoa. BDO:n muodostumiseen fumaarihappoa hydraamalla vaaditaan kuitenkin esimerkiksi hyvin korkeaa vetykaasun painetta (13 MPa), mikä nostaa tuotantokustannuksia ja lisää onnettomuusriskiä. Vaihtoehtoinen reaktioreitti on esitetty kaaviossa 7. Siinä BDO:ta saadaan tuotettua miedommissa reaktioolosuhteissa. H₂-kaasun paineeksi riittää 0,69 MPa. Tässä prosessissa furfuraali (**20**) dekarbonyloidaan aluksi furaaniksi (**21**), joka hydrataan tetrahydrofuraaniksi (THF) (**22**). Tämä reagoi asetanhydridin kanssa muodostaen 1,4-diasetoksibutaania (DAB) (**23**). DAB reagoi alkoholin kanssa alkoholyysireaktiossa, jolloin muodostuu 1,4-butaanidiolia (**19**) ja alkyyliasetaattia kuten etyyli-, propyyli- tai butyyliasetaattia käytetystä alkoholista riippuen.²⁷



Kaavio 7. 1,4-butaanidiolin valmistus furfuraalista.

Furfuraalin dekarbonylaatiota furaaniksi voidaan katalysoida esimerkiksi hiilituetulla Pd-katalyytillä ja K₂CO₃:lla. Tässä reaktiossa vapautuu hiilimonoksidiä. Furaanin hydrauksessa katalyyttinä voidaan käyttää palladiumoksidiä. THF:n kanssa reagoivaan asetanhydridiin lisätään rikkihappoa, jotta rengasrakenne saadaan avattua tehokkaasti. Kun DAB:n alkoholyysissä katalyyttinä toimii H₂SO₃, KHSO₄ tai (NH₄)HSO₄, saadaan 1,4-butaanidiolille korkea selektiivisyys. Koska nämä kaikki katalyytit toimivat hyvin, optimaalisen katalyytin valinnassa kannattaa ottaa huomioon muun muassa tuotantokustannukset ja ympäristövaikutukset. Kunioka tutkimusryhmineen tutki KHSO₄:n kierrätettävyyttä DAB:n alkoholyysissä, jossa alkoholina käytettiin metanolia. Ensimmäisellä kerralla 1,4-butaanidiolin valmistuksen selektiivisyys oli 100 %. Tämän reaktion jälkeen katalyytti suodatettiin

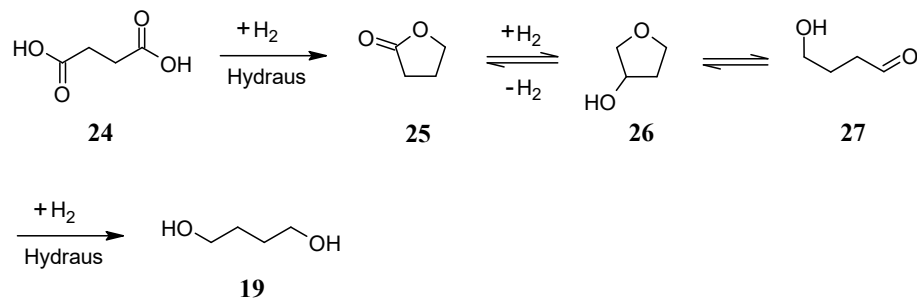
reaktioosoksesta, pestiin metanolilla ja kuivattiin. Kierrätetyllä katalyytillä saavutettiin 100 %:n selektiivisyys BDO:lle. KHSO₄:ta voitaisiin kierrättää melko helposti 1,4-butaanidiolin jatkuvatoimisessa valmistusprosessissa. Katalyytin helppo talteenotto ja uudelleenkäyttö ovat tärkeitä tekijöitä tuotantokustannusten alentamisessa ja ympäristön kuormittamisen vähentämisessä.²⁷

DAB:ia voitaisiin myös hydrolysoida eli käyttää alkoholin sijaan vettä. Kunioka ja hänen tutkimusryhmänsä eivät kuitenkaan saavuttaneet hydrolyysillä BDO:lle niin korkeita selektiivisyyksiä kuin alkoholyysillä. Kun katalyyttinä käytettiin KHSO₄:ta, DAB:n hydrolyysissä muodostuvan 1,4-butaanidiolin selektiivisyys oli vain 45 %.²⁷

2.4.2 1,4-butaanidiolin valmistus biopohjaisesta sukkiinihaposta

Sukkiinihappo (**24**) on dikarboksyylihappo, jota on tavallisesti tuotettu hydraamalla öljyperäistä maleiinihappoa tai maleiinianhydridiä. Tällainen prosessi on hyvin kallis ja ympäristölle haitallinen. Nykyisin monet yritykset valmistavat biopohjaista sukkiinihappoa fermentoinnilla, jossa raaka-aineena voidaan käyttää maatalouden jätteitä ja teollisuuden sivuvirtoja, kuten lignoselluloosaa ja tärkkelyksen hydrolysaatteja.²⁸ Fermentoinnissa hyödynnetään erilaisia mikro-organismeja. Ne pystyvät sitomaan vapautuvaa hiilidioksidia käymisen aikana ja tällä tavoin hillitsevät kasvihuonekaasupäästöjä. Fermentointi ei vaadi yhtä ankaria reaktioolosuhteita kuin hydraus, joten siinä kuluu vähemmän energiaa. Sukkiinihappo on potentiaalinen välituote sekä hyödyke- että erikoiskemikaalien jalostukseen.²⁹ Se voisi korvata öljyperäisen maleiinianhydridin C4-yhdisteiden rakennusaineena.³⁰

1,4-butaanidiolin valmistus biopohjaisen sukkiinihapon hydrauksella korkeassa paineessa on kustannustehokas menetelmä. Yksi mahdollinen reaktioreitti tälle prosessille on esitetty kaaviossa 8. Ensimmäisessä vaiheessa sukkiinihappo (**24**) hydrataan gammabutyrolaktoniksi (GBL) (**25**), joka hydrataan edelleen 2-hydroksitetrahydrofuraaniksi (2-HTHF) (**26**). Tämä tautomeroituu 4-hydroksibutanaaliksi (4-HB) (**27**), kun rengasrakenne aukeaa. 4-HB hydrogenoituu katalyytin metallipinnalla 1,4-butaanidioliksi (**19**).³⁰



Kaavio 8. 1,4-butaanidiolin valmistus sukkiinihaposta.

Fermentaatiossa muodostunut sukkiinihappo on valmiiksi vesiliuoksessa, joten myös BDO:n tuotannossa kannattaa liuottimena käyttää vettä. Siirtymämetallin ja jalometallin yhdistelmien on todettu katalysoivan tehokkaimmin sukkiinihapon hydrausta. Selektiivisyytensä perusteella platinaa, palladiumia, ruteniumia ja reniumia sisältävät katalyytit toimivat parhaiten sukkiinihapon hydrauksessa gammabutyrolaktoniksi. 1,4-butaanidiolin valmistaminen vaatii katalyytin, joka on aktiivinen karbonyyliryhmän hydrauksessa. Siksi prosessiin tarvitaan katalyytti, joka on aktiivinen sekä renkaan muodostuksessa (sukkiinihappo \rightarrow GBL) että hapetuspelkistysreaktiossa (GBL \rightarrow BDO). Reniumia sisältävien katalyyttien on havaittu toimivan tässä prosessissa hyvin, mutta reniumin korkean hinnan vuoksi niitä ei ole mielekäästä hyödyntää. Halvempi vaihtoehto on esimerkiksi Ru-Co-katalyytti. BDO:n saannoksi on saatu 6 %, kun sukkiinihapon hydrauksessa on käytetty Ru_{0,3}Co_{0,7}-katalyyttiä 250 °C:n lämpötilassa ja 6 MPa:n paineessa.³⁰

2.5 1,5-pentaanidioli

Taulukko 5. 1,5-pentaanidiolin rakennekaava ja fysikaaliset ominaisuudet.³

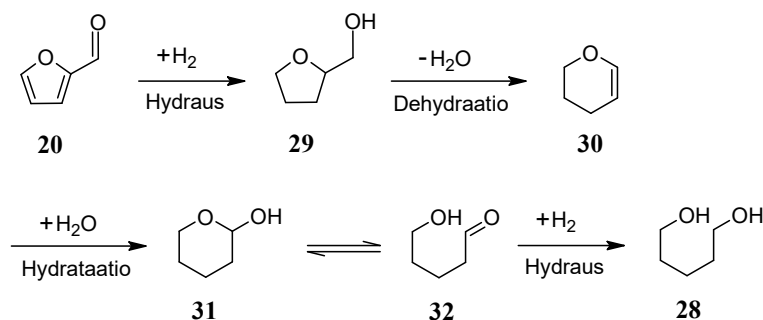
Rakenne	Moolimassa (g/mol)	Tiheys (g/cm ³)	Kiehumispiste (°C)	Liukoisuus veteen
<p style="text-align: center;">28</p>	104,148	0,9914	241	Liukenee täysin

1,5-pentaanidioli (1,5-PeDO) (**28**) on väritön, kirkas, hajuton ja viskoosinen neste.³¹ Se on arvokas hyödykekemikaali (6 000 \$/tonni), jota käytetään muun muassa

polymeerien, lääkkeiden ja kemikaalien valmistukseen. 1,5-pentaanidiolin rakennekaava ja keskeisimmät fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa 5. Teollisuudessa sitä tuotetaan pääasiassa hydraamalla glutaarihappoa eli 1,5-pentaanidihappoa tai tämän estereitä. Tämän synteesin ongelmia ovat alhainen konversio ja useat reaktiovaiheet, mitkä johtavat alhaiseen saantoon. Lisäksi raaka-aine on fossiiliperäinen, ja reaktio vaatii myrkyllisten kemikaalien, kuten kaliumsyanidin, käyttöä. Nämä tekijät kuormittavat ympäristöä.⁹

2.5.1 1,5-pentaanidiolin valmistus furfuraalista

Hemiselluloosasta voidaan tuottaa ksyloosia (**12**), jonka dehydraatiossa muodostuu furfuraalia (**20**). Dehydraatio on eliminaatioreaktio, jossa vesimolekyyli lohkeaa. Kaaviossa 9 on kuvattu furfuraalin reaktioreitti 1,5-pentaanidioliksi (**28**). Ensin furfuraali (**20**) hydrataan tetrahydrofurfuryylialkoholiksi (THFA) (**29**) monometallikatalyytin, kuten nikkelin, avulla. THFA:sta saadaan 1,5-PeDO:ta kolmivaiheisessa DHH-reaktiossa (dehydraatio-hydrataatio-hydraus). THFA:n (**29**) dehydraatiossa muodostuu dihydropyraania (DHP) (**30**). Tämän hydrataatiossa eli vesimolekyylin additioreaktiossa muodostuu 2-hydroksitetrahydropyraania (2-HY-THP) (**31**), joka tautomeroituu 5-hydroksivaleraldehydiksi (5-HY-Val) (**32**) rengasrakenteen auetessa. Tämä hydrataan lopulta 1,5-pentaanidioliksi (**28**).⁹



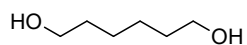
Kaavio 9. 1,5-pentaanidiolin valmistus furfuraalista.

THFA:n saannoksi on saatu 96 %, kun furfuraalia on hydrattu kaasufaasissa. He ja hänen tutkimusryhmänsä toteuttivat THFA:n dehydraation kaasufaasissa 375 °C:n lämpötilassa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -katalyytin läsnä ollessa. Näin saavutettiin 87 % saanto DHP:lle.

Tämän hydrataatio tehtiin homogeenisesti vedessä ilman katalyyttiä. Tässä reaktiovaiheessa 2-HY-THP ja 5-HY-Val eetteröityvät dimeereikseen, jotka kuitenkin hajoavat takaisin monomeereikseen ja lopulta hydrogenoituvat 1,5-pentaanidioliksi. 2-HY-THP:n ja dimeerien kokonaissaannoksi saatiin parhaimmillaan lähes 100 %, kun lämpötila oli 100 °C. DHP:n hydrataatiossa muodostuneen tuoteliuoksen hydraukseen valittiin Ru-katalyytti, sillä tämän hydrausaktiivisuus ja stabiilisuus ovat korkeammat kuin useimmilla muilla monometallikatalyyteillä. Hydrauksessa muodostui 1,5-pentaanidiolia 97 % saannolla. 1,5-PeDO:n saantoprosentti furfuraalista oli siis 80 %.⁹

2.6 1,6-heksaanidioli

Taulukko 6. 1,6-heksaanidiolin rakennekaava ja fysikaaliset ominaisuudet.³

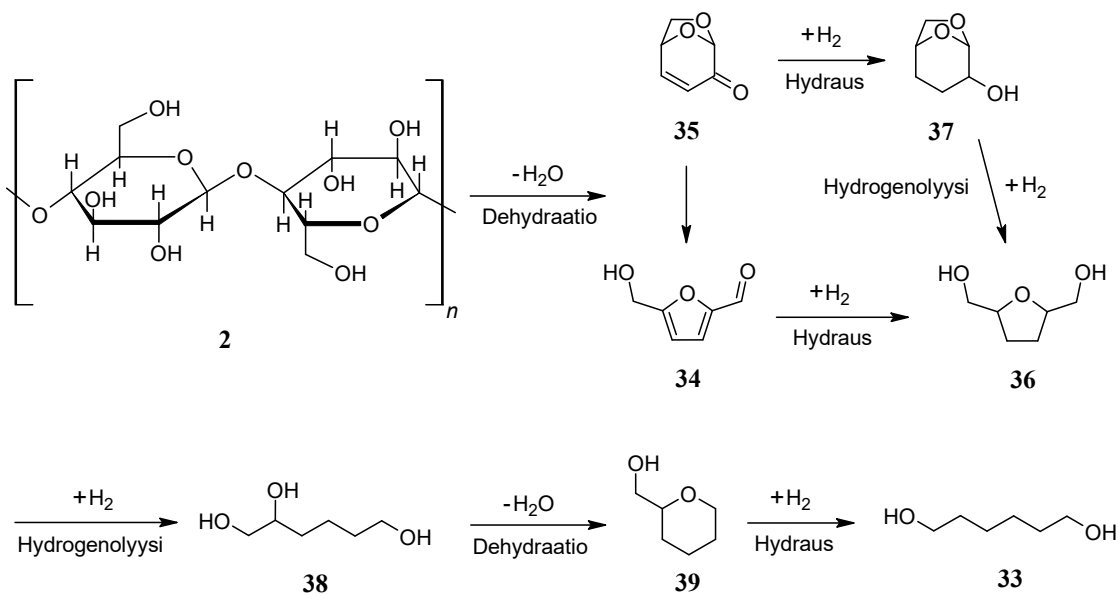
Rakenne	Moolimassa (g/mol)	Tiheys (g/cm ³)	Kiehumispiste (°C)	Liukoisuus veteen
 33	118,174	1,079	208	Liukenee

1,6-heksaanidioli (HDO) (**33**) on valkoista ja hiutalemaista kiinteää ainetta, jonka sulamispiste on 41,5 °C.^{3,32} Se on kallis hyödykekemikaali (4 400 \$/tonni), jota käytetään muun muassa polyesterien, polyuretaanien ja akrylaattien valmistukseen. Teollisuudessa sitä valmistetaan hydraamalla adipiinihappoa tai tämän estereitä homogeenisen katalyytin läsnä ollessa. Tämän prosessin heikkouksia ovat huono saanto, homogeenisten katalyyttien käyttö ja fossiilipohjainen lähtöaine, mikä johtaa huomattaviin kasvihuonekaasupäästöihin. Homogeeninen katalyytti on ongelmallinen, sillä sen erottaminen reaktiotuotteesta on hankalaa.^{33,34}

2.6.1 1,6-heksaanidiolin valmistus selluloosasta

Selluloosasta (**2**) saadaan 1,6-heksaanidiolia (**33**) monivaiheisen katalysoidun reaktion kautta, joka on kuvattu kaaviossa 10. Selluloosan happokatalysoidussa dehydraatiossa muodostuu 5-hydroksimetyylifurfuraalia (HMF) (**34**) ja

levoglukosenonia (LGO) (**35**).⁹ HMF sisältää heteroaromaattisen furaanirenkaan lisäksi myös alkoholi- ja aldehydiryhmän. Monipuolisuutensa ansiosta HMF on erittäin lupaava biomassapohjainen alustakemikaali arvokkaammille kemikaaleille, ja sille voidaan odottaa valtavaa kysyntää tulevaisuudessa. Siksi sitä pidetään biojalostuksessa välituotteiden ”nukkuvana jättiläisenä”.³⁵ Vuonna 2018 HMF:n markkina-arvo oli noin 56 miljoonaa dollaria, ja sen on ennustettu nousevan 62,7 miljoonaan dollariin vuoden 2025 loppuun mennessä.³⁶ Myös kiraalinen LGO on monipuolinen alustakemikaali. Siitä voidaan tuottaa useita hyödyllisiä kemikaaleja, mutta se voidaan myös isomeroida HMF:ksi. Prosessin seuraavassa vaiheessa HMF:n (**34**) ja LGO:n (**35**) seosta hydrataan. Tällöin HMF:stä (**34**) muodostuu tetrahydrofuraani-dimetanolia (THFDM) (**36**), kun ensin aldehydiryhmä pelkistyy hydroksyyli-ryhmäksi, minkä jälkeen vedyt liittyvät furaanirenkaan kaksoissidoksiin, jotka sitten katkeavat. Samalla LGO:sta (**35**) muodostuu hydrauksessa ensin levoglukosanolia (Lgol) (**37**), jota hydrogenolysoidaan THFDM:ksi (**36**). THFDM:n hydrogenolyyssissä rengasrakenne aukeaa ja muodostuu 1,2,6-heksaanitriolia (**38**). Tämän dehydraatiossa muodostuu tetrahydropyraani-2-metanolia (THP2M) (**39**), kun vesimolekyyli lohkeaa ja muodostuu uusi rengasrakenne. THP2M:ää (**39**) hydraamalla saadaan lopulta 1,6-heksaanidiolia (**33**).⁹



Kaavio 10. 1,6-heksaanidiolin valmistus selluloosasta.

He tutkimusryhmineen valmisti selluloosasta HDO:ta. Selluloosan dehydraatiossa käytettiin liuottimena tetrahydrofuraanin (THF) ja veden seosta, ja katalyyttinä toimi laimea rikkihappo. HMF:n ja LGO:n kokonaissaannoksi saatiin parhaimmillaan 48 %. Tämän jälkeen HMF/LGO-seos hydrattiin 100 °C:n lämpötilassa Ni/SiO₂-katalyytin läsnä ollessa. Liuottimeksi valittiin THF, koska sitä oli käytetty liuottimena jo selluloosan dehydraatiossa. Hydrauksessa saatiin THFDM:ää ja Lgol:ia lähes kvantitatiivisesti. C-O-sidosten hydrogenolyysi vaatii korkeamman lämpötilan kuin C=C- ja C=O-sidosten hydraus. Siksi Lgol:n hydrogenolyysi tehtiin 150 °C:ssa, ja katalyyttinä toimi Pd/Si–Al. HMF:stä ja LGO:sta muodostuneen THFDM:n kokonaiselektiivisyys oli 83 %. Sen *cis/trans*-isomeerien suhde oli 4,1:1. HMF:stä muodostuneen THFDM:n *cis/trans*-isomeerien suhde oli korkea (6,3:1) todennäköisesti siitä syystä, että vedyt liittyvät HMF:n furaanirenkaan molempiin C=C-sidoksiin samalta puolelta rengasta. Lgol:sta muodostuneen THFDM:n *cis/trans*-isomeerien matalampi suhde (~ 2,2:1) voi johtua steerisestä esteestä. THFDM:stä muodostuneen HDO:n saanto oli 70 %, kun käytettiin Pt-katalyyttejä.⁹

3. DIOLIEN HYÖDYNTÄMINEN

C2-C6-dioleilla on valtava määrä erilaisia käyttökohteita useilla eri teollisuudenaloilla. Rakenne, jossa hydroksyyli-ryhmät ovat hiiliketjun molemmissa päissä, tekee dioleista erinomaisia monomeerejä polymeerien synteeseihin. Diolit ovat myös hyviä liuottimia ja pehmittimiä, ja niitä hyödynnetään lääkkeiden, kosmetiikan ja kemikaalien valmistuksessa. Lisäksi glykoleita käytetään pakkas- ja jäähdytysnesteissä.

3.1 Polymeerit

Polymeerit ovat suuria molekyyliä, joiden rakenne usein pitää sisällään toistuvan yksikön. Muovit ovat materiaaleja, jotka koostuvat synteettisistä polymeereistä sekä mahdollisista lisä- ja täyteaineista. Lähes kaikki monomeereistä syntetisoidut polymeerit voidaan jakaa kahteen päätyyppiin polymerointimekanismin perusteella. Näistä mekanismeista käytetään usein termejä ketju- ja askelpolymerointi. Ketjupolymeraatioissa monomeeriin luodaan initiaattorilla reaktiivinen kohta, johon liittyy uusi monomeeri. Reaktiivinen kohta siirtyy uuden monomeerin päähän, joten polymerointi tapahtuu vain kasvavassa ketjussa. Usein tähän mekanismiin osallistuvissa monomeereissa on kaksoissidos, jonka avulla polymeroitumisreaktio tapahtuu. Askelpolymeraatioissa polymeeriketju rakentuu yhdenlaisista tai useista erilaisista bi- tai multifunktionaalista monomeereistä. Tässä mekanismissa kaikki molekyylit – monomeerit, oligomeerit ja polymeerit – ovat aktiivisia yhtä aikaa, joten ketju voi kasvaa esimerkiksi oligomeerin ja polymeerin reagoitessa.³⁷ Bifunktionaalisina yhdisteinä diolit ovat erinomaisia monomeereja askelpolymerointiin.

Muovattavuutensa perusteella muovit voidaan jakaa kesto- ja kertamuoveihin. Kestomuoveista tulee pehmeitä, kun niitä kuumennetaan, joten niitä voidaan muovata ja käyttää uudelleen. Kertamuovien ristsiltoja sisältävä kemiallinen rakenne puolestaan hajoaa, jos niitä yritetään sulattaa.³⁸

Synteettisiä kuituja voidaan valmistaa polyestereistä, joita syntyy dikarboksyylihappojen ja diolien reagoitessa keskenään. Esimerkiksi

polyetyleenitereftalaatti (PET) on polyesteri, jota voidaan valmistaa dimetyylitereftalaatista (DMT) ja etyleeniglykolista (1). Näiden transesteröinnissä muodostuu bis(2-hydroksietyyli)tereftalaattia, jonka polykondensaatioreaktiossa syntyy PET:iä. Tästä kestopuovista valmistetaan muun muassa virvoitusjuomapulloja ja tekstiilikuituja. 1,3-propaanidiolin (18) ja tereftaalihapon välisessä polykondensaatioreaktiossa muodostuu poly(trimetyleenitereftalaattia) (PTT). Tätä hyödynnetään muun muassa tekstiiliteollisuudessa – erityisesti matoissa. 1,4-butaanidiolista (19) ja tereftaalihaposta puolestaan valmistetaan poly(butyleenitereftalaattia) (PBT), jota käytetään muun muassa teknisenä muovina. PBT:llä on erinomainen lämmön- ja kulutuksenkestävyys.^{4,17,39}

1,4-butaanidiolin (19) ja sukkiinihapon polykondensaatiosta muodostuu poly(butyleenisukkinaattia) (PBS), joka on biohajoava kestopuovi. Erityisesti lasten leluissa tätä tai muita BDO:sta valmistettuja polymeerejä ei kuitenkaan ole suositeltavaa käyttää, sillä BDO muuttuu elimistössä γ -hydroksibutaanihakoksi (GHB), joka voi vaivuttaa ihmisen syvään uneen. Siten esimerkiksi 1,5-PeDO:sta valmistetut polymeerit ovat turvallisempia.⁴⁰

Polyuretaanit ovat polymeerejä, joita voidaan valmistaa di-isosyanaattien ja polyolien välisellä reaktiolla. Tällöin muodostuu uretaaniryhmä (-NH-CO-O-). Diolit toimivat polyuretaanien synteeseissä usein ketjunjatkajina reagoimalla di-isosyanaatin kanssa. Näin ne vaikuttavat muodostuvan polyuretaanin kemiallisiin, fysikaalisiin ja mekaanisiin ominaisuuksiin. 1,4-butaanidioli (19) ketjunjatkajana parantaa polyuretaanin venyvyyttä ja vetolujuutta. 1,5-pentaanidiolista (28) valmistetut polyuretaanit ovat joustavia, ja niillä on matala viskositeetti sekä lasisiirtymälämpötila. 1,6-heksaanidiolin (33) pitkän hiiliketjun ansiosta siitä valmistetut polyuretaanit ovat erittäin joustavia, hydrolyyttisesti stabiileita ja iskunkestäviä. Polyuretaanit voivat olla myös jäykkiä. Niitä käytetään esimerkiksi liimoissa, patjoissa ja eristeissä.^{9,40,41}

3.2 Muut sovellutukset

Polymeeriteollisuuden lisäksi dioleita käytetään laajasti myös muilla teollisuudenaloilla. Etyleeniglykolia (1) hyödynnetään esimerkiksi autojen pakkas- ja

jäähdytysnesteissä. Puhtaan EG:n käyttö näissä nesteissä ei kuitenkaan ole järkevää, sillä sen ominaislämpökapasiteetti ja lämmönsiirron tehokkuus ovat alhaiset. Kyseiset nesteet ovat vesi-etyleeniglykoli-seoksia. EG:n vesiliuos toimii hyvin nesteenä, jolta vaaditaan hyvää lämmönsiirtokykyä ja pakkaskestävyyttä. Tämä johtuu siitä, että vedellä on korkea ominaislämpökapasiteetti ja lämmönsiirtokerroin, kun taas EG laskee liuoksen jäätymispistettä ja nostaa kiehumispistettä. Esimerkiksi 30 % EG-liuoksen ominaislämpökapasiteetti on $3,8 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, lämmönsiirtokerroin $189 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, jäätymispiste -15 °C ja kiehumispiste 104 °C .⁴ Koska etyleeniglykoli on erittäin myrkyllistä, sitä on alettu korvaamaan vähemmän myrkyllisellä propyleeniglykolilla (**7**) pakkas- ja jäähdytysnesteissä.⁴²

1,3-propaanidiolia (**18**) käytetään esimerkiksi hylkimisenestolääkkeiden ja H-vitamiinin eli biotiinin valmistuksessa.³⁹ 1,4-butaanidioli (**19**) toimii useiden C4-kemikaalien lähtöaineena. Esimerkiksi tetrahydrofuraani (THF), gammabutyrolaktoni (GBL) ja pyrrolidoni ovat BDO:n johdannaisia. Nämä ovat erittäin hyödyllisiä orgaanisia liuottimia.²⁷ 1,5-pentaanidioli (**28**) on puolestaan vettä sitova ja antimikrobinen liuotin. Se voidaan sekoittaa erilaisia lääkeaineita sisältäviin ihonhoitotuotteisiin parantamaan niiden tehokkuutta ja säilyvyyttä. Esimerkiksi hydrokortisonivoiteessa hydrokortisoni absorboituu ihoon paremmin 1,5-PeDO:n ansiosta.⁴³

4. YHTEENVETO

Diolien tuotannossa biojalostuksen menetelmiä voidaan pitää erittäin potentiaalisina vaihtoehtoina fossiilisia raaka-aineita hyödyntäville tuotantomenetelmille. Lignoselluloosa on monipuolinen raaka-aine biojalostukseen, ja sitä on saatavilla runsaasti jo pelkästään teollisuuden ja maatalouden jätteenä. Sitä hyödyntämällä voitaisiin edistää kiertotaloutta ja vähentää ympäristön kuormitusta. Lignoselluloosa-biomassan suora katalyyttinen konversio dioleiksi on erityisen kiinnostava tulevaisuuden tutkimuskohde.

Biopohjaisten alustakemikaalien potentiaali erityisesti jokapäiväisessä käytössä olevien kemikaalien ja materiaalien lähtöaineina tulisi maksimoida. Esimerkiksi työssä esitelty furfuraalin on tiedetty jo pitkään olevan monikäyttöinen biomassapohjainen kemikaali, mutta sitä on käytetty lähinnä liuottimena sekä erikoismateriaalien ja -kemikaalien lähtöaineena. Lisäksi glyserolia on saatavilla valtavasti biodieselin tuotannon sivutuotteena, ja sen hävittäminen on kallista. Siksi sen hyödyntäminen diolien ja edelleen polymeerien valmistuksessa olisi järkevää.

C2-C6-dioleille on useita potentiaalisia biopohjaisia lähtöaineita ja ympäristöystävällisiä valmistusmenetelmiä. Suuressa mittakaavassa haasteena on kuitenkin saada biojalostuksen tuotantokustannukset kilpailukykyisiksi petrokemiallisten tuotantoreittien kustannusten kanssa. Tässä työssä esitellyissä prosesseissa miedoilla olosuhteilla on saavutettu kohtuullisen korkeita selektiivisyyksiä ja saantoja. 1,2-PDO:n selektiivisyydeksi sorbitolista on saatu 72 % ja 1,3-PDO:n selektiivisyydeksi glyserolista 81 %. 1,5-PDO:ta on onnistuttu tuottamaan furfuraalista jopa 80 % saannolla. Miedot olosuhteet vaativat vähemmän energiaa ja laskevat siten tuotantokustannuksia. Toisena merkittävänä etuna näissä reaktioissa on heterogeenisten katalyyttien tehokkuus jopa niiden kierrättämisen jälkeen. Heterogeeninen katalyytti on helppo erottaa tuoteseoksesta ja käyttää uudelleen. Esimerkiksi BDO:n selektiivisyys furfuraalista säilyi 100 %:ssa kierrätetyllä KHSO_4 -katalyytillä. EG:n tuotannossa haasteena on löytää sellaiset reaktioparametrit, joilla selektiivisyys saadaan riittävän korkeaksi. Sen valmistuksen selektiivisyys sorbitolista oli vain 17 % ja ksylitolista 32 %.

5. KIRJALLISUUSVIITTEET

- (1) Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Heterogeneous Catalysis of the Glycerol Hydrogenolysis. *Catalysis Science & Technology* **2011**, *1* (2), 179–190. <https://doi.org/10.1039/C0CY00054J>.
- (2) Yang, Q.; Xu, S.; Zhang, J.; Liu, C.; Zhang, D.; Zhou, H.; Mei, S.; Gao, M.; Liu, H. Thermodynamic and Techno-Economic Analyses of a Novel Integrated Process of Coal Gasification and Methane Tri-Reforming to Ethylene Glycol with Low Carbon Emission and High Efficiency. *Energy* **2021**, *229*, 120713. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.120713>.
- (3) Physical Constants of Organic Compounds. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Rumble John R., Ed.; CRC Press/Taylor & Francis: Boca Raton, FL.
- (4) Yue, H.; Zhao, Y.; Ma, X.; Gong, J. Ethylene Glycol: Properties, Synthesis, and Applications. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (11), 4218–4244. <https://doi.org/10.1039/C2CS15359A>.
- (5) Ribeiro, L. S.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Insights into the Effect of the Catalytic Functions on Selective Production of Ethylene Glycol from Lignocellulosic Biomass over Carbon Supported Ruthenium and Tungsten Catalysts. *Bioresource Technology* **2018**, *263*, 402–409. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.05.034>.
- (6) Li, N.; Ji, Z.; Wei, L.; Zheng, Y.; Shen, Q.; Ma, Q.; Tan, M.; Zhan, M.; Zhou, J. Effect of the Surface Acid Sites of Tungsten Trioxide for Highly Selective Hydrogenation of Cellulose to Ethylene Glycol. *Bioresource Technology* **2018**, *264*, 58–65. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.05.026>.
- (7) Brigham, C. Biopolymers: Biodegradable Alternatives to Traditional Plastics. **2018**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00027-3>.
- (8) Ji, N.; Zhang, T.; Zheng, M.; Wang, A.; Wang, H.; Wang, X.; Chen, J. G. Direct Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol Using Nickel-Promoted Tungsten Carbide Catalysts**. <https://doi.org/10.1002/anie.200803233>.
- (9) He, J.; Huang, K.; Barnett, K. J.; Krishna, S. H.; Alonso, D. M.; Brentzel, Z. J.; Burt, S. P.; Walker, T.; Banholzer, W. F.; Maravelias, C. T.; Hermans, I.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W. New Catalytic Strategies for α,ω -Diols Production from Lignocellulosic Biomass. *Faraday Discussions* **2017**, *202* (0), 247–267. <https://doi.org/10.1039/C7FD00036G>.
- (10) Hamdy, M. S.; Eissa, M. A.; Keshk, S. M. A. S. New Catalyst with Multiple Active Sites for Selective Hydrogenolysis of Cellulose to Ethylene Glycol. *Green Chemistry* **2017**, *19*, 5144. <https://doi.org/10.1039/c7gc02122d>.
- (11) Schandel, C. B.; Martinh,]; Osmundsen, C. M.; Ensen, A. J.; Aarning, E. Thermal Cracking of Sugars for the Production of Glycolaldehyde and Other Small Oxygenates. <https://doi.org/10.1002/cssc.201902887>.

- (12) Chen, Y.-W.; Lee, D.-S. One Pot Synthesis of Bio-Ethylene Glycol from Cellulose. *Modern Research in Catalysis* **2021**, *10*, 93–101. <https://doi.org/10.4236/mrc.2021.104006>.
- (13) Takkellapati, S.; Li, T.; Gonzalez, M. A. An Overview of Biorefinery-Derived Platform Chemicals from a Cellulose and Hemicellulose Biorefinery. **2018**, *20*, 1615–1630. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1568-5>.
- (14) Morales-Delarosa, S.; Campos-Martin, J. M. Catalytic Processes and Catalyst Development in Biorefining. *Advances in Biorefineries: Biomass and Waste Supply Chain Exploitation* **2014**, 152–198. <https://doi.org/10.1533/9780857097385.1.152>.
- (15) Jia, Y.; Sun, Q.; Liu, H. Selective Hydrogenolysis of Biomass-Derived Sorbitol to Propylene Glycol and Ethylene Glycol on in-Situ Formed PdZn Alloy Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2020**, *603*, 117770. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2020.117770>.
- (16) Sun, J.; Liu, H. Selective Hydrogenolysis of Biomass-Derived Xylitol to Ethylene Glycol and Propylene Glycol on Supported Ru Catalysts. *Green Chemistry* **2011**, *13* (1), 135–142. <https://doi.org/10.1039/C0GC00571A>.
- (17) Vivek, N.; Hazeena, S. H.; Alphy, M. P.; Kumar, V.; Magdouli, S.; Sindhu, R.; Pandey, A.; Binod, P. Recent Advances in Microbial Biosynthesis of C3 – C5 Diols: Genetics and Process Engineering Approaches. *Bioresource Technology* **2021**, *322*, 124527. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.124527>.
- (18) Osmundsen, C. M.; Egeblad, K.; Taarning, E. Trends and Challenges in Catalytic Biomass Conversion. *New and Future Developments in Catalysis: Catalytic Biomass Conversion* **2013**, 73–89. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53878-9.00004-7>.
- (19) Liu, C.; Zhang, C.; Sun, S.; Liu, K.; Hao, S.; Xu, J.; Zhu, Y.; Li, Y. Effect of WO_x on Bifunctional Pd-WO_x/Al₂O₃ Catalysts for the Selective Hydrogenolysis of Glucose to 1,2-Propanediol. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (8), 4612–4623. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.5B00800/SUPPL_FILE/CS5B00800_SI_001.PDF.
- (20) Banu, M.; Sivasanker, S.; Sankaranarayanan, T. M.; Venuvanalingam, P. Hydrogenolysis of Sorbitol over Ni and Pt Loaded on NaY. *Catalysis Communications* **2011**, *12* (7), 673–677. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2010.12.026>.
- (21) Sigma-Aldrich, *1,3-propanediol*, CAS RN: 504-63-2, <https://www.sigmaaldrich.com/FI/fi/sds/aldrich/p50404> (haettu: 09.02.2022)
- (22) Dias Da, A.; Ruy, S.; Luíza, A.; Ferreira, F.; Ésio Bresciani, A.; Maria De Brito Alves, R.; Antônio, L.; Pontes, M. Market Prospecting and Assessment of the Economic Potential of Glycerol from Biodiesel. *Biotechnological Applications of Biomass* **2020**. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.93965>.

- (23) Belousov, A. S. Tuning of Selectivity for Sustainable Production of Acrolein from Glycerol. *ChemistrySelect* **2021**, *6* (34), 9191–9198. <https://doi.org/10.1002/SLCT.202102547>.
- (24) Amada, Y.; Shinmi, Y.; Koso, S.; Kubota, T.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Reaction Mechanism of the Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol over Ir–ReOx/SiO₂ Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *105* (1–2), 117–127. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2011.04.001>.
- (25) Samudrala, S. P. Glycerol Transformation to Value-Added 1,3-Propanediol Production: A Paradigm for a Sustainable Biorefinery Process. *Glycerine Production and Transformation - An Innovative Platform for Sustainable Biorefinery and Energy* **2019**. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.83694>.
- (26) Sigma-Aldrich, *1,4-butanediol*, CAS RN: 110-63-4, <https://www.sigmaaldrich.com/FI/fi/sds/sial/493732> (haettu: 09.02.2022)
- (27) Kunioka, M.; Masuda, T.; Tachibana, Y.; Funabashi, M.; Oishi, A. Highly Selective Synthesis of Biomass-Based 1,4-Butanediol Monomer by Alcoholysis of 1,4-Diacetoxybutane Derived from Furan. *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *109*, 393–397. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2014.05.011>.
- (28) Ladakis, D.; Papapostolou, H.; Vlysidis, A.; Koutinas, A. Inventory of Food Processing Side Streams in European Union and Prospects for Biorefinery Development. *Food Industry Wastes* **2020**, 181–199. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817121-9.00009-7>.
- (29) Merrylin, J.; Kannah, R. Y.; Banu, J. R.; Yeom, I. T. Production of Organic Acids and Enzymes/Biocatalysts from Food Waste. *Food Waste to Valuable Resources* **2020**, 119–141. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818353-3.00006-7>.
- (30) Baidya, P. K.; Sarkar, U.; Villa, R.; Sadhukhan, S. Liquid-Phase Hydrogenation of Bio-Refined Succinic Acid to 1,4-Butanediol Using Bimetallic Catalysts. *BMC Chemical Engineering 2019 1:1* **2019**, *1* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/S42480-019-0010-Z>.
- (31) Sigma-Aldrich, *1,5-pentanediol*, CAS RN: 111-29-5, <https://www.sigmaaldrich.com/FI/fi/sds/sial/76892> (haettu: 01.03.2022)
- (32) Sigma-Aldrich, *1,6-Hexanediol*, CAS RN: 629-11-8, <https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/product/aldrich/240117> (haettu: 23.03.2022)
- (33) Kim, H.; Lee, S.; Lee, J.; Won, W. Simultaneous Production of 1,6-Hexanediol, Furfural, and High-Purity Lignin from White Birch: Process Integration and Techno-Economic Evaluation. *Bioresource Technology* **2021**, *331*, 125009. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.125009>.
- (34) Kim, H.; Lee, S.; Won, W. System-Level Analyses for the Production of 1,6-Hexanediol from Cellulose. *Energy* **2021**, *214*, 118974. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2020.118974>.

- (35) Buntara, T.; Noel, S.; Phua, P. H.; Melián-Cabrera, I.; de Vries, J. G.; Heeres, H. J. From 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) to Polymer Precursors: Catalyst Screening Studies on the Conversion of 1,2,6-Hexanetriol to 1,6-Hexanediol. *Topics in Catalysis* **2012**, *55* (7–10), 612–619. <https://doi.org/10.1007/S11244-012-9839-6>.
- (36) Global 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) Market Research Report 2018 <https://www.marketresearch.com/QYResearch-Group-v3531/Global-hydroxymethylfurfural-HMF-Research-11573111/> (accessed 2022 -04 -17).
- (37) Chan, C. H.; Chen, J.-T.; Farrell, W. S.; Fellows, C. M.; Keddie, D. J.; Luscombe, C. K.; Matson, J. B.; Merna, J.; Moad, G.; Russell, G. T.; Théato, P.; Topham, P. D.; Vargas, L. S. Reconsidering Terms for Mechanisms of Polymer Growth: The “Step-Growth” and “Chain-Growth” Dilemma. *Polymer Chemistry* **2022**, *13* (16), 2262–2270. <https://doi.org/10.1039/D2PY00086E>.
- (38) Synthetic Polymers. *Chemical and Engineering News* **2015**, *79* (31), 587–601. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801889-7.00028-5>.
- (39) Vivek, N.; Pandey, A.; Binod, P. Production and Applications of 1,3-Propanediol. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products* **2017**, 719–738. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63662-1.00031-2>.
- (40) Tachibana, Y.; Masuda, T.; Funabashi, M.; Kunioka, M. Chemical Synthesis of Fully Biomass-Based Poly(Butylene Succinate) from Inedible-Biomass-Based Furfural and Evaluation of Its Biomass Carbon Ratio. *Biomacromolecules* **2010**, *11* (10), 2760–2765. https://doi.org/10.1021/BM100820Y/SUPPL_FILE/BM100820Y_SI_001.PDF.
- (41) Hai, T. A. P.; Tessman, M.; Neelakantan, N.; Samoylov, A. A.; Ito, Y.; Rajput, B. S.; Pourahmady, N.; Burkart, M. D. Renewable Polyurethanes from Sustainable Biological Precursors. *Biomacromolecules* **2021**, *22* (5), 1770–1794. https://doi.org/10.1021/ACS.BIOMAC.0C01610/ASSET/IMAGES/ACS.BIOMAC.0C01610.SOCIAL.JPEG_V03.
- (42) García-Fernández, S.; Gandarias, I.; Reques, J.; Güemez, M. B.; Bennici, S.; Auroux, A.; Arias, P. L. New Approaches to the Pt/WO_x/Al₂O₃ Catalytic System Behavior for the Selective Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol. *Journal of Catalysis* **2015**, *323*, 65–75. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2014.12.028>.
- (43) Faergemann, J.; Wahlstrand, B.; Hedner, T.; Johnsson, J.; Neubert, R. H. H.; Nyström, L.; Maibach I, H. Pentane-1,5-Diol as a Percutaneous Absorption Enhancer. *Archives of Dermatological Research* **2005**, *297* (6), 261–265. <https://doi.org/10.1007/S00403-005-0610-8>.