



(12) Patentskrift

(10) SE 535 407 C2

(21) Patentansökningsnummer: 1051059-2
(45) Patent meddelat: 2012-07-24
(41) Ansökan allmänt tillgänglig: 2011-04-15
(22) Patentansökan inkom: 2010-10-11
(24) Löpdag: 2010-10-11
(83) Deposition av mikroorganism: ---
(30) Prioritetsuppgifter: 2009-10-14 FR 09/04.932

(51) Internationell klass:
B01J 23/06 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
C11B 3/00 (2006.01)

(73) Patenthavare: IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue de Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX FR

(72) Uppfinnare: Delphine BAZER-BACHI, SAINT-GENIS-LAVAL FR
Vincent COUPARD, VILLEURBANNE FR
Sylvie MAURY, CHARLY FR
Veronique PUGNET, LYON FR
Isabelle CLEMENCON, THURINS FR
Anne-Agathe QUOINEAUD, LYON FR

(74) Ombud: Albihns.Zacco AB, Valhallavägen 117, 114 85 STOCKHOLM SE

(54) Benämning: Heterogen katalysator av zinkaluminat av spinelltyp och dess användning vid framställning av alkoholestrar

(56) Anförda publikationer: GB 1295933 A

(47) Sammandrag:

En katalysator med en blandning av zink och aluminiumoxid som bas vilken har en spinellstruktur, som är överstökiometrisk med avseende på zink, i vilken en del av zinkatomerna är i oktahedral position, ett förfarande för framställning av densamma och användning av densamma i ett förfarande för framställning av en förening av linjära monokarboxylsyraalkoholestrar med 6-26 kolatomer från en neutral eller sur, färsk eller återvunnen vegetabilisk eller animalisk olja, med monoalkoholer med 1-18 kolatomer, vilket möjliggör en ester som kan användas som ett motordrivmedel eller ett uppvärmningsbränsle och en ren glycerin som direkt kan erhållas i ett eller flera steg.

Sammandrag

En katalysator med en blandning av zink och aluminiumoxid som bas vilken har en spinellstruktur, som är överstökiometrisk med avseende på zink, i vilken en del av zinkatomerna är i oktahedral position, ett förfarande för framställning av densamma och användning av densamma i ett förfarande för framställning av en förening av linjära monokarboxylsyraalkoholestrar med 6-26 kolatomer från en neutral eller sur, färsk eller återvunnen vegetabilisk eller animalisk olja, med monoalkoholer med 1-18 kolatomer, vilket möjliggör en ester som kan användas som ett motordrivmedel eller ett uppvärmningsbränsle och en ren glycerin som direkt kan erhållas i ett eller flera steg.

Heterogen katalysator av zinkaluminat av spinelltyp och dess användning vid framställning av alkoholestrar

Uppfinningens teknikområde

5

Föreliggande uppfinning hänför sig till området omfattande katalysatorer som används i transesterifieringsförfaranden med syftet att erhålla estrar från fettämnen som kan användas som dieseldrivmedel. Uppfinningen hänför sig i synnerhet till en heterogen katalysator av zinkaluminat av spinelltyp som är överstökiometrisk med
10 avseende på zink och användning därav i ett förfarande för framställning av monokarboxylsyraalkoholestrar från fettämnen av vegetabiliskt eller animaliskt ursprung.

Den principiella avsedda reaktionen är en transesterifiering som utförs i enlighet
15 med flödesdiagram I nedan och eventuellt är kopplad med reaktionerna som utförs enligt flödesdiagram II nedan.

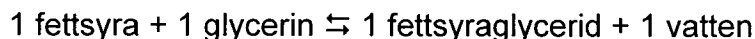
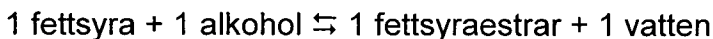
Flödesdiagram I:

20



Flödesdiagram II:

25



Känd teknik

30

Fettestrar används f n i många applikationer såsom dieseldrivmedel, biobränslen, ekologiska lösningsmedel, basföreningar för framställning av sulfonater av fettalkoholer, amider, dimerer av estrar, etc.

Vad avser dieseldrivmedel, vilka f n utgör en betydande användning av fettestrar, har ett antal specifikationer utarbetats vilka, tillsammans med gränsvärden och

förfaranden, listas i den europeiska standarden EN 14214 (2003) vilken f n är applicerbar i Europa. Estern måste innehålla minst 96,5 vikt-% estrar, högst 0,8 vikt-% monoglycerider, högst 0,2 vikt-% diglycerider och högst 0,2 vikt-% triglycerider, en liten mängd fria fettsyror ($< 0,5$ mg KOH per g), vilka kan korrosiva, mindre än 0,25 vikt-% av fritt och bundet glycerin och metaller enbart i spårbara mängder. Ett detaljerat förfarande är därför inbegripet för erhållande av den önskvärda renheten.

När man framställer en ester från en olja eller ett fett och en monoalkohol bildas automatiskt, beroende på egenskaperna hos den olja som används från början, 10-15 vikt-% av en stamprodukt, nämligen glycerin. Denna glycerin kan komma till god användning i olika applikationer, men måste först renas (avlägsnande av metaller, salter och vatten). För att uppnå denna renhet krävs ofta bdestillering i vakuum.

Majoriteten av kommersiella processer för framställning av estrar producerar, för att sammanfatta, enkelt råprodukter (estrar och glycerin), men dessa måste renas noggrant genom olika behandlingar som i slutänden ökar omvandlingens kostnad.

Framställning av metylestrar genom användning av sedvanliga förfaranden för homogen katalys med lösliga katalysatorer såsom natriumhydroxid eller natrium-metylat är kända, genom reaktion mellan en neutral olja och en alkohol såsom metanol (t ex JAOCS 61, 343-348 (1984)). En ren produkt som kan användas som ett motordrivmedel och glycerin följer standarderna erhålles emellertid enbart efter ett stort antal steg. Det glycerin som erhålles är de facto förorenat av de alkaliska salterna eller alkoholaterna, så att glycerinreningsenheten nästan är lika dyrbar som den för framställning av estern.

Heterogena katalysförfaranden tillhandahåller fördelen av framställning av estrar och glycerin som är fria från katalysator och därmed är enkla att rena. Det är emellertid ofta svårt att ekonomiskt samtidigt erhålla en ester och en glycerin med hög renhet.

Flera metalloxider har använts för att katalysera transesterifieringsreaktionen.

Detta var nyligen fallet med zinkoxid som tillsatsslutium (Xie et al., *Ind. Eng. Chem.*

Res., 2007, 10.1021/ie070597s) eller barium (Xie et al., *Catalysis Letters* (2007)

117, 159-165). Reddy et al. (*Energy Fuels*, 2006, 20, 1310) föreslår användning av

5 nanokristallin kalciumoxid som p g a bildning av föreningar av $\text{Ca}(\text{OMe})_2$ i närvaro av metanol, har karaktären av en i huvudsak heterogen katalysator. Ett antal författare har även studerat karaktären hos magnesiumoxid (Dossin et al., *Applied Catalysis B*, 2006, 61, 33-45). Dessa alkaliska jordartsmetalloxider har ingen löslighet i metanol (Gryglewicz, *Bioresour. Technol.*, 1999, 70, 249), vilket ger

10 upphov till problem med lakning och stabilitet på katalysatorn vilket orsakar en betydande minskning av aktiviteten vid återvinningssteget och förorening av effluenterna från reaktionen, vilket resulterar i ett behov av att rena dessa för att möta specifikationerna enligt kraven.

15 Den lösning som föreslagits för zinkoxidbaserade katalysatorer, vilken består i regenerering av katalysatorn genom impregnering av litium eller bariumnitrat, kan inte adapteras för industriell användning. De lakade metallföreningarna återfinns därutöver i ester- och glycerinprodukterna, vilket orsakar en försämring av deras kvalitet och gör att specifikationerna som är applicerbara för diesel inte följs. Det

20 europeiska patentet EP-B-0 198 243 beskriver framställning av metylestrar genom transesterifiering av en olja med metanol, genom användning av en aluminiumförening eller en blandning av en aluminiumförening och järnoxid som katalysator. Rymdhastigheten per timme (volym av injicerad olja/volym av katalysator/timme) är emellertid låg, vilket innebär att kvantiteten av insamlad glycerin är mycket lägre än

25 den teoretiska beräkningen och de erhållna estrarnas renhet är relativt låg (93,5-98%).

Förfaranden som använder ett katalytiskt system som är baserat på enskilda metalloxider eller metalloxider i associering, genom deposition eller inte, på

30 aluminium har beskrivits. Patentet FR-B-2 752 242, vilket tillhör föreliggande sökanden, beskriver användning av fasta och icke lösliga katalysatorer som bildats för zink- och aluminiumförstadier. Det fasta ämne som används i detta patent har den allmänna formeln ZnAl_2O_4 , $x \text{ ZnO}$, $y \text{ Al}_2\text{O}_3$, vari x och y är mellan 0 och 2. Detta fasta ämne kan framställas genom samutfällning vid ett pH av 6-8.

De fasta ämnen som erhålles genom samutfällning kan i allmänhet vara av olika typer beroende på de valda utförandebetingelserna (förhållande mellan zink- och aluminiumförstadier, kalcineringsstemperatur, pH, betingelser vid vilka reagenser tillsätts, etc). När ett molärt förhållande Zn/Al som uppgår till 0,5 används kan ett direkt fast ämne av spinelltyp med formeln ZnAl_2O_4 (ganit) erhållas. För högre förhållanden Zn/Al är det möjligt att erhålla fasta ämnen som är överstökiometrisk med avseende på zink. Rossi, P.F. et al. Surface basicity of Mixed oxides: Magnesium and Zinc Aluminates. Langmuir 7, 2677-2681 (1991) beskriver en blandning av ZnO och zinkaluminater, varvid nämnda blandning har ett atomförhållande Zn/Al som överstiger 0,5. Dessa fasta ämnen har en hög basstyrka avseende styrka men inte avseende antal. Den ökade basstyrkan hos dessa fasta ämnen kan hänföras till det ZnO som föreligger i det fasta ämnet. Dessa fasta ämnen används inte som katalysatorer i transesterifieringsreaktioner.

Strukturen hos de direkta spinellerna (eller äkta spinellerna) består i allmänhet av ett kompakt kubiskt arrangemang i gitter med centrerade ytor av syre. De bivalenta katjonerna (Zn^{2+}) sitter på de tetrahedrala koordinationsställena och de trivalenta katjonerna (Al^{3+}) på de oktahedrala koordinationsställena. I fallet med en inverterad spinellstruktur sitter trivalenta katjoner på de tetrahedrala koordinationsställena och di- och trivalenta katjoner på de oktahedrala koordinationsställena.

Uppfinnarna har överraskande upptäckt att förfarandet med syntes medelst samutfällning av aluminium- och zinkförstadier och applicering av specifika utförandebetingelser, specifikt ett konstant pH av 6,1-6,9, företrädesvis 6,3-6,9 under syntesen och ett Zn/Al-atomförhållande som uppgår till 0,53-0,60, företrädesvis uppgår till 0,56-0,58, gör att en enkel spinell fas som är överstökiometrisk med avseende på zink kan erhållas vari en del av zinkatomerna sitter på de oktahedrala ställena. Denna överstökiometri med avseende på zink ger materialet en katalytisk verkan som är intressant i transesterifieringsreaktioner av fettämnen och ger utbyten av de estrar som skall erhållas som är mycket högre än de som uppnås med ett stökiometriskt fast ämne ($\text{Zn/Al} = 0,5$). Det faktum att detta zinkaluminatbaserade fasta ämne i synnerhet är fritt från ZnO gör att problemen med Zn-lakning i ester- och glycerinprodukterna, vilket försämrar dessa och gör att

de inte följer de specifikationer som krävs av standarden EN 14214 som är applicerbar för biodiesel, kan undvikas.

Kortfattad beskrivning av figurerna

5

Figur 1 visar antal ställen (UA/m^2) som funktion av % Zn, för samutfällda zinkaluminatkatalysatorer.

Figur 2 visar $-\text{DH}$ (KJ/mol CO_2) som funktion av molförhållandet Zn/Al för samutfällda zinkaluminatkatalysatorer.

10

Detaljerad beskrivning av uppfinningen

Föreliggande uppfinning hänför sig till en heterogen katalysator med en zinkaluminatbas av spinelltyp som är överstökiometrisk med avseende på zink, dess förfarande för framställning och användning därav i ett förfarande för framställning av monokarboxylsyraalkoholestrar från fettämnen av vegetabiliskt eller animaliskt ursprung.

15

Katalysatorn har en zinkaluminatbas som är fri från ZnO , aluminium eller ZnAl_2O_4 , vari zinkaluminatfasen består av en enda zinkaluminat av den spinelltyp som är överstökiometrisk med avseende på zink, vari Zn/Al-atomförhållandet uppgår till 0,53-0,60, företrädesvis uppgår till 0,56-0,58. Minst en del av zinket föreligger i den oktahedrala positionen hos spinellstrukturen.

20

Nämnda katalysator framställs genom samutfällning av förstadier av aluminium och zink i ett Zn/Al-atomförhållande som uppgår till 0,53-0,60, företrädesvis uppgår till 0,56-0,58.

25

Nämnda spinellstrukturkatalysator är överstökiometrisk med avseende på zink i förhållande till ZnAl_2O_4 , men innehåller inte ZnO eller aluminiumfaser; överskottet av zink i förhållande till stökiometrin, är beläget i en oktahedral position snarare än den tetrahedrala positionen som är fallet för äkta spineller.

30

Även om det inte innehåller ZnO har dessa fasta ämnen andra specifika basiska egenskaper (stort antal basiska ställen) vilket är i enlighet med deras förbättrade katalytiska aktivitet jämfört med en stökiometrisk ZnAl_2O_4 -fas. För ett Zn/Al-förhållande som uppgår till 0,63 detekteras en ZnO-fas medelst XRD och i detta fall ökar styrkan hos de basiska ställena.

Den katalysator som används i föreliggande uppfinning framställs företrädesvis enligt ett förfarande som innefattar:

- 10 - ett samutfällningssteg som inbegriper blandning av förstadier av zink II och aluminium III i närvaro av en bas, vid ett pH i intervallet från 6,1 till 6,9, företrädesvis från 6,3 till 6,9, och vid en temperatur av 30-50°C;
 - ett steg med filtrering av den erhållna utfällningen;
 - ett valfritt tvättningssteg för avlägsnande av återstående föreningar;
- 15 - ett steg med torkning vid en temperatur av från 80 till 175°C, företrädesvis under en tidsperiod av 12-24 timmar;
 - ett kalcineringssteg i närvaro av syre vid en temperatur av från 500 till 800°C, företrädesvis under en stabil period av 1-4 timmar.
- 20 Förstadierna kan väljas bland salterna av zink och aluminium: t ex nitrat, sulfat, acetat, klorid, bland alkoxider av zink och aluminium. Aluminium kan även införas i form av natriumaluminat. Utfällningen kan utföras genom användning av en vattenhaltig lösning av natriumkarbonat eller av natriumvätekarbonat, enskilt eller i kombination med en lösning av ammoniak eller natriumhydroxid eller vilken annan bas som helst som gör att pH kan bibehållas under syntesen. Syntesen kan även
 - 25 utföras genom användning av enbart en bas: natriumhydroxid, ammoniak, eller vilken annan bas som helst som gör att pH kan regleras eller även en lösning av natriumaluminat. pH kan justeras med en syra i det fall basiska förstadier används.
- 30 Zinkstökiometrin med avseende på zink som är associerat med detta syntesförfarande medelst samutfällning gör att en enkel spinellfas kan erhållas med zinkatomer i den oktahedrala positionen och ger materialet en intressant katalytisk verkan.

Den blandade oxid som erhålles karakteriseras medelst röntgendiffraktion (XRD), NMR, IR och CO₂-mikrokalometri.

5 Karakterisering av strukturen medelst XRD:

Strukturen hos dessa material karakteriseras medelst röntgendiffraktion på pulver med syftet att bestämma gitterparametern och spinellens stökiometri.

- 10 De mest intensiva positionerna för de instrumentella strålarna som observerats för dessa fasta ämnen är följande: $31,2^\circ 2\theta$, $36,8^\circ 2\theta$, $44,7^\circ 2\theta$, $49^\circ 2\theta$, $55,6^\circ 2\theta$, $59,3^\circ 2\theta$, $65,1^\circ 2\theta$, $74^\circ 2\theta$, $77,2^\circ 2\theta$, $90,8^\circ 2\theta$, och $93,9^\circ 2\theta$. Dessa motsvarar strålarna från en spinell.
- 15 Gitterparametern och det fasta ämnets stökiometri kan bestämmas genom förädling av röntgendiffraktionsdiagrammen genom användning av Rietveld-förfarandet vilket är ett sedvanligt förfarande som är känt för fackmannen inom området.
- 20 Detta förfarande består av minimering av integrerade intensitetsskillnader mellan ett experimentellt diagram och det diagram som beräknats genom användning av kristallografiska modeller av föreliggande faser, genom förädling av strålarnas profiler och de strukturella parametrarna, i synnerhet nivån av besittande av de tetrahedrala och oktahedrala ställena på den lakunära strukturen av spinelltyp. Två
- 25 typer av begränsningar infördes för erhållande av rimliga lösningar: bibehållande av blandningens elementära komposition och elektroneutralitet.

Nivån för besittande av Zn och Al på de oktahedrala och tetrahedrala ställena på den äkta spinellfasen varierar.

30

Nivån för besittande är förhållande mellan antalet atomer per ställe och antalet ekvivalenter på den allmänna positionen (192 för spinellstrukturen). Den representerar elektrondensiteten på varje ställe $28 e^-$ för Zn²⁺ och $10 e^-$ för Al³⁺).

Om balansen för de positiva laddningarna [Zn^{2+} (tetra) + Al^{3+} (okta)] inte motsvarar balansen för de negativa laddningarna som tillhandahålles av O^{2-} -joner så kommer jämvikt mellan laddningarna att återetableras antingen genom ett bidrag av Al^{3+} -joner i den tetrahedrala positionen om det finns ett underskott av positiva

- 5 laddningar, eller genom ett bidrag av Zn^{2+} -joner i den oktahedrala positionen i det motsatta fallet. De begränsningar som appliceras på systemet är bibehållande av elektrondensiteten på varje ställe och elektroneutralitet för gittret. Resultaten för karakteriseringen medelst XRD ger erhållande av den stökiometriska kompositionen som uppvisar överstökiometri med avseende på zink. Ökningen av
10 zinkinnehållet orsakar en ökning av gitterparametern.

Karakterisering av strukturen medelst NMR:

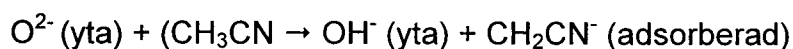
- Strukturen för det fasta ämnet kan även underkastas kärnmagnetisk resonans
15 (NMR) karakterisering. De aluminiumatomer som föreligger i zinkaluminatkatalysatorerna föreligger i en tetrahedral (Al^{IV}) och oktahedral (Al^{VI}) geometri. Från ett kvantitativt perspektiv kan proportionerna av de olika aluminiumföreningarna bestämmas genom nedbrytning av ^{27}Al MQMAS- och MAS-spektrum för korrigering av intensiteten för deras avhängighet vid den kvadripolära
20 interaktionen. NMR för ^{27}Al som utförts med hjälp av magnetisk vinkelspinn (MAS) och multikvanta MAS (MQMAS) tekniker visar en ändring av den lokala geometrin och av det elektroniska tillståndet på aluminiumställena. För katalysatorer som är understökiometriska med avseende på zink tar zink upp den tetrahedrala positionen och den relativa mängden av tetrahedralt aluminium faller. Den bildade
25 spinellen är en direkt spinell. För de katalysatorer som är överstökiometriska med avseende på zink, vilka omfattas av denna uppfinning, tar zinket upp den oktahedrala positionen vilket inbegriper en ändring av de kvadripolära parametrarna hos de oktahedrala aluminiumföreningarna och en minskning av deras relativa andel. Dessa resultat överensstämmer perfekt med analysen
30 medelst röntgendiffraktion.

Dessa fasta ämnen som är överstökiometriska med avseende på zink har specifika basiska egenskaper som överensstämmer med deras förbättrade katalytiska verkan i förhållande till en stökiometrisk ZnAl_2O_4 -fas. Antalet och styrkan hos de

basiska ställena kan karakteriseras medelst tekniker som är välkända för fackmannen, såsom infraröd spektrometri med probmolekyler eller mikrokalorimetri.

5 Karakterisering av bassyrabalansen (antal ställen) genom absorption av probmolekyler och IR-spektroskopi:

Acetonitril är en amfoter probmolekyl med låg basstyrka som används för karakterisering både av basstyrka och syrastyrka. Den ger tillgång till en bassyra-
 10 balans hos den yta som studeras. Tack vare dess elektrondubblett på kväveatomen beter sig molekylen som en bas eller elektrodonator. Adsorptionen vid rumstemperatur av CH₃CN uttrycks som en störning av vibrationsfrekvenserna för hydroxylgrupperna och för CN-bindningen. Adsorptionen av CH₃CN möjliggör även karakterisering av ett antal basiska ställen. Dess adsorption vid dessa ställen
 15 leder till bildning av CH₂CN⁻-anjonen:



Adsorptionen ger syra/baskaraktär för O²⁻/OH⁻ och CH₃CN/CH₂CN⁻-parningar och
 20 ett katjoniskt ställe för stabilisering av CH₂CN⁻-anjonen. Våglängden $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ för karboniseringen karakteriserar det katjoniska centret. För ZnO uppgår våglängden $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ till 2 121 cm⁻¹.

Denna teknik för karakterisering av fasta ämnen av spinelltyp som är över-
 25 stökiometriska med avseende på zink visar att antalet basiska ställen är mycket högre i fasta ämnen av spinelltyp som är överstökiometriska med avseende på zink jämfört med antalet ställen i stökiometrisk ganit.

Karakterisering av styrkan hos basiska ställen medelst CO₂-mikrokalorimetri:

30

För att mäta ändringen av styrkan hos de basiska ställena som en funktion av Zn-innehållet i de fasta ämnena genomfördes mätningar av värmeadsorptionen av CO₂ medelst mikrokalorimetri på dessa material. De visar att styrkan hos ställena bibehålls på ungefär samma nivå för de fasta ämnen som utgör uppfinningen.

- 5 Texturen (specifika ytarean) hos den blandade oxiden karakteriseras medelst kvävevolumetrisk analys. Det material som används i föreliggande uppfinning har också ett Zn/Al-atomförhållande som uppgår till 0,53-0,60 och en specifik ytarea som uppgår till 45-155 m²/g.

Transesterifiering

- 10 Föreliggande uppfinning beskriver även ett förfarande för framställning av en förening av linjära monokarboxylsyraalkoholestrar med 6-26 kolatomer och glycerin vari ett fettämne av animaliskt eller vegetabiliskt ursprung reageras med en alifatisk monoalkohol som innehåller 1-18 kolatomer, i närvaro av minst en zinkaluminat-baserad katalysator som är fri från ZnO, aluminium eller ZnAl₂O₄, vari
- 15 zinkaluminatfasen består av en enkel zinkaluminatfas av spinelltyp som är överstökiometrisk med avseende på zink vari Zn/Al-atomförhållandet uppgår till 0,53-0,60, företrädesvis 0,56-0,58.

- 20 Spinellen innehållande zinkatomer i den oktahedrala positionen ger materialet en intressant katalytisk verkan.

Fettämnen

- 25 De fettämnen som används i förfarandet enligt uppfinningen motsvarar naturliga eller bearbetade substanser av animaliskt eller vegetabiliskt ursprung, vilka huvudsakligen innehåller triglycerider, vilka vanligen benämns olja och fetter.

- 30 De oljor som kan användas inbegriper alla sedvanliga oljor såsom palmolja (härdad eller olein), soja, palmkärna, kopra, babassu, rapsfrö (gammal eller ny), solrosfröolja (sedvanlig eller oljeaktig), korn eller bomullsfröolja, jordnötsolja, kurkas (*Jatropha curcas*), ricinolja, linfröolja och krambolja och samtliga oljor som erhålles från exempelvis solrosor eller rapsfrö som modifierats genetiskt eller hybridiserats eller även erhålles från alger.

Det är även möjligt att använda stekoljor, smörjoljor och olika animaliska oljor, såsom fiskolja, sälolja och smörjoljor, talg, speck och även fett som erhållits från behandling av avloppsvatten och även fågelfett, eftersom de estrar som framställs från olika alkoholer såsom etylalkohol, isopropylalkohol eller butylalkohol gör att

5 flytpunkten kan minskas med mer än 10°C och användning av mer mättade oljor kan användas från starten.

De oljor som används inbegriper även oljor som delvis har modifierats genom exempelvis polymerisering eller oligomerisering, såsom t ex standolja från linfrö

10 och solrosolja och blåsta växtolja.

De använda oljorna är neutrala eller sura, jungfruliga eller återvunna.

Förekomsten av fettsyra i oljorna är inte i sig menlig. I fall med oljor med ett mycket

15 högt syreindex (närmare 10 mg KOH/g) finns emellertid möjligheten att låta transesterifieringsreaktionen föregås av en reaktion med esterifiering av föreliggande fria fettsyror, antingen genom användning av samma alkohol som den som används i transesterifieringsförfarandet i närvaro av en stark syra såsom svavelsyra eller löslig sulfonsyra på support (av Amberlyst® 15 hartstypen) eller

20 företrädesvis genom användning av glycerin med samma katalytiska system som det som används för transesterifieringsreaktionen, för bildning av en total eller partiell glycerolester vid atmosfärstryck och företrädesvis under vakuum och vid en temperatur från 150 till 220°C.

25 När stekolja används, vilka utgör ett mycket billigt utgångsmaterial för framställning av biodiesel, är det nödvändigt att avlägsna fettsyrapolymerer från reaktionsblandningen så att esterblandningen följer specifikationerna i standarden EN 14214.

30 Alkohol

Den typ av alkohol som används i förfarandet spelar en roll för transesterifieringens aktivitet.

Det är i allmänhet möjligt att använda olika alifatiska monoalkoholer som innehåller exempelvis 1-18 kolatomer, företrädesvis 1-12 kolatomer.

På ett mer föredraget sätt innehåller den alifatiska monoalkoholen 1-5 kolatomer.

5

Den mest aktiva är metylalkohol. Etylalkohol och isopropyl, propyl, butyl, isobutyl och till och med amylalkoholer kan emellertid användas. Det är även möjligt att använda tyngre alkoholer, såsom etyl-hexylalkohol eller laurylalkohol.

- 10 Metylalkohol kan även med fördel tillsättas till de tyngre alkoholerna för att underlätta reaktionen.

När etylestern framställs kan vidare en blandning av etyl och metylalkohol användas, vilken innehåller 1-50 vikt-%, företrädesvis 1-10 vikt-%, av metylalkohol för att öka omvandlingen.

15

Betingelser för utförande av transesterifieringsreaktionen

Förfarandet utföres vid temperaturer i intervallet från 130 till 220°C, vid ett internt tryck som understiger 10 MPa och med ett överskott av monoalkohol i förhållande till stökiometrin för fettämne/alkohol. Efter reaktionen avdunstar alkoholöverskottet och glycerin separeras, företrädesvis medelst dekantering.

20

Reaktionen kan i allmänhet utföras genom användning av olika utföringssätt.

25

Om en icke kontinuerlig reaktion används kan ett eller två steg användas, d v s en initial reaktion utföres upp till 85-95% omvandling till estrar, kylning medelst avdunstning av alkoholöverskottet, dekantering av glycerinet och slutförande av reaktionen genom återuppvärmning till 130-220°C och tillsats av alkohol för erhållande av fullständig omvandling.

30

Man kan även sikta på 98% omvandling till estrar genom utförande under en tillräckligt lång tidsperiod i ett enda steg vid lämpliga betingelser, exempelvis genom ökning av temperaturen och/eller förhållandet mellan alkohol och fettämne.

Om en kontinuerlig reaktion utföres så kan ett antal autoklaver och dekanterare användas. I det första fallet utföres en partiell omvandling som vanligtvis uppgår till mindre än 90% och i allmänhet omkring 85% varefter alkoholen dekanteras

5 medelst avdunstning och kylning; i en andra reaktor slutföres transesterifieringsreaktionen vid de betingelser som angivits, varvid en del av den alkohol som tidigare avdunstras tillsätts. Överskottet av alkohol avdunstras slutligen i en evaporator och glycerinet och estrarna separeras genom dekantering.

10 Om ett kontinuerligt förfarande med fast bädd väljs så är drift vid temperaturer från 130 till 220°C, företrädesvis 150-180°C, och vid tryck från 1 till 7 MPa fördelaktigt, varvid rymdhastigheten per timme företrädesvis uppgår till 0,1-3, företrädesvis 0,3-2, i det första steget och viktförhållandet mellan alkohol och olja varierar från 3/1 till 0,1/1.

15 Vid slutet av dessa två steg erhålles således en biodiesel som uppfyller specifikationerna. Omvandlingsgraden justeras för erhållande av en motordrivmedelester som uppfyller specifikationerna och en högren glycerin, varvid driften sker i ett eller två steg.

20 Estern och glycerinet som erhållits innehåller inte föroreningar från katalysatorn. Som ett resultat av detta behöver inte någon reningsbehandling utföras för avlägsnande av katalysatorn eller resten av denna, till skillnad från katalysatorer som arbetar i enlighet med ett homogent förfarande vari katalysatorn eller dess rester efter reaktionen är belägna i samma fas som estern och/eller glycerinet.

Denna katalysators verkan och selektivitet påverkas inte av transesterifierings- eller esterifieringsreaktionen: katalysatorn är stabil och kan återvinnas vid reaktionens experimentella betingelser. Denna typ av katalysator är kompatibel
30 med användning i ett kontinuerligt industriellt förfarande, t ex i en fast bädd, och vari katalysatorns laddning kan användas under en mycket lång tidsperiod utan att förlora sin verkan. Den katalysator som används i föreliggande uppfinning kan implementeras i form av pulver, pellets, extrudat eller kulor.

Motståndet mot lakning av katalysatorn verifieras genom en mätning av innehållet av upplösta spårmetaller från katalysatorn, både i den bildade estern och i det framställda glycerinet, av mindre än 1 ppm, och genom katalysatorns stabila verkan över tid.

5

Exempel

Följande exempel beskriver uppfinningen utan att begränsa dess omfång, varvid Exempel 1 tillhandahålls som jämförelse.

10

Exempel 1 hänför sig till framställning av ett fast ämne genom blandning, vari Zn/Al-förhållandet är i det intervall som täcks av uppfinningen men vari de kristallina faserna skiljer sig från det fasta ämnet enligt uppfinningen. Det innehåller i synnerhet en ZnO-fas.

15

Exempel 2 beskriver, på ett icke begränsande sätt, framställning av en serie av katalysatorer i enlighet med uppfinningen, vilka framställs genom samutfällning och karakteriseringen av dessa.

20 Exempel 3 presenterar de katalytiska testerna och beskriver det katalytiska intresset hos fasta ämnen i enlighet med uppfinningen.

Röntgendiffraktionmätningarna utföres genom användning av en pulverdiffraktometer av Bragg-Brentano-typ i θ - θ -konfiguration och försedd

25 huvudsakligen med röntgenrör av koppar ($\lambda = 1,5402 \text{ \AA}$), en bakre monokromator och en punktdetektor. Registreringsbetingelserna är följande: rörkraft av 35 kV och 35 mA, provhöjd (sampling pitch) $0,04^\circ 2\theta$, tid för räkning i 10 sekunders steg. Den vinkelformiga area som undersöks går från 2 till $100^\circ 2\theta$.

30 Provet analyserades med NMR MAS och MQMAS av aluminium 27 med hjälp av en spektrometer av typen Bruker Avance 400 MHz (9,4T) i 4 mm prob. De använda pulssekvenserna är MAS-selektiva (lågt radiofrekvensfält i storleksordningen

30 kHz och pulsvinkel $\pi/12$) och MQMAS "z-filter" som vardera är synkroniserade mot rotationshastigheten. Rotationshastigheten är 14 kHz.

- 5 De fasta ämnen karakteriseras medelst IR i transmissionsläge med hjälp av en ThermoFischer spektrometer av Nexus-typ vilken försetts med en DTGS- eller MCT-detektor. Spektra erhålles efter Fourier-transformation av 69 interferogram som ackumulerats mellan 4 000 och 90 cm^{-1} med en upplösning av 4 cm^{-1} .

- 10 Karakteriseringen av acido-basstyrkan utföres via adsorption av acetonitrilet (problemlös). Detta utföres genom tillsats av kontrollerade kvantiteter med hjälp av en standardvolym och en tryckmätare. Före adsorptionen utföres ett provaktiveringssteg. Detta är en värmebehandling under sekundärt vakuum (10 timmar vid 500°C under 10^{-6} Torr).

- 15 Framställningen av provet före IR-karakteriseringen utfördes på följande sätt: 20 mg av det fasta ämnet sammanpressas vid 150 kg/cm^2 i form av en självstödande pellet som är 16 mm i diameter.

- 20 De fasta ämnens basstyrka studerades även genom adsorption av CO_2 medelst mikrokalorimetri. Den använda anordningen var ett instrument av typen SETARAM TG-DSC-111. Proverna aktiveras först vid 500°C under ett heliumflöde och förs därefter tillbaka till 100°C. Ett CO_2 -flöde föres därefter i kontakt med provet vid $100 \pm 0,01^\circ\text{C}$ och provets variation i vikt och de termala händelserna mäts samtidigt.

- 25 **Exempel 1 (jämförande): Framställning av ett fast ämne som referens A1 genom blandning**
-

- 30 Det fasta ämnet A1 framställs genom blandning av bomit och zinkoxid i närvaro av 5,8% salpetersyra i vattenlösning, för erhållande av en komposition av materialet vars grundämnesanalys är 37% Zn och 28,6% Al ($\text{Zn}/\text{Al} = 0,54$).

Katalysatorn extruderas med en form med 3 mm i diameter och genomgår värmebehandling vid 650°C under 2 timmar.

Ytarea för det fasta ämnet A1 är $149 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

5

Röntgendiffraktionen möjliggör en kvantitativ bestämning av de olika faserna. Zinkoxid ZnO och två fasta lösningar detekteras, varav en innehåller mycket zink och den andra mycket aluminium.

- 10 Analysen medelst strukturell förbättring gör att kompositionen hos vardera av dessa faser kan erhållas: $\text{Zn}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_{3,7}$ (51%, gitterparameter 8,08 Å) och $\text{Zn}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_{3,33}$ (22%, gitterparameter 8,01 Å).

Exempel 2: Framställning av de fasta ämnena B1, B2, B3, B4 och B5

15

Det fasta ämnet erhålles genom kombinerad fällning av förstadierna av zink och aluminium (vattenhaltig lösning av zinknitrat och aluminiumnitrat), på ett sådant sätt att Zn/Al-förhållandet motsvarar det förhållande som man vill ha i det resp. slutliga materialet (här 0,28, 0,50, 0,056, 0,58 och 0,63), varvid pH skall hållas konstant på 6,5 för materialen med benämningarna B1, B2, B3, B4 och B5. pH hålls konstant genom tillsats av en bas (ammoniak i vattenlösning 225 g/l) under hela syntesen.

20

Syntesen sker enligt följande:

- 25 En vattenfilt införes i en dubbelväggig glasreaktor av borsilikat som försetts med skvalpskott och uppvärms därefter till 40°C medan den omrörs med en mobil anordning med tre snedställda blad.

- 30 Förstadierna och basen införs i reaktorn via ett pumpsystem som möjliggör reglering av de införda mängderna och syntestiden. Kontroll av pH tillhandahålls av pumpen för bastillsats: denna hålls konstant vid $6,5 \pm 0,2$ under hela samutfällningen.

Innehållet i reaktorn filtreras därefter på en Büchner-tratt. Den erhållna kakan torkas vid 150°C under 16 timmar i en ventilerad ugn och kalcineras därefter vid 650°C (stigande temperatur som uppgår till 5°C/minut och stabilt läge under 2 timmar vid 650°C) i en muffelugn.

5

En analys medelst röntgendiffraktion (XRF) utfördes på dem fem olika materialen. De erhållna innehållen efter korrigering för förlust p g a bränning som utfördes vid 550°C under 4 timmar resulterade i ett Zn/Al-förhållande som presenteras i Tabell 1.

10

Röntgendiffraktionen möjliggör en bestämning av deras gitterparameter. Alla dessa data visas i Tabell 1.

Tabell 1: Huvudsakliga egenskaper avseende struktur och grundämnessammansättning för de fasta ämnena

15

Framställnings-förfarande Benämning	Zn/Al- atomförhållande (FX)	Gitterparameter efter förbättring (Å)	% ZnO
Samblandad A1 (icke överensstämmande)	0,54	8,08 8,01	27,5
Samutfälld B1 (icke överensstämmande)	0,28	8,066	0
Samutfälld B2 (icke överensstämmande)	0,50	8,089	0
Samutfälld B3 (överensstämmande)	0,56	8,095	0
Samutfälld B4 (överensstämmande)	0,58	8,097	0
Samutfälld B5 (icke överensstämmande)	0,63	8,096	5

Det fasta ämnet A1 framställs genom blandning och innehåller ZnO. Det fasta ämnet B1 är en zinkaluminat av spinelltyp som är understökiometrisk med avseende på zink (inte i enlighet med uppfinningen). Det fasta ämnet B2 är stökiometriskt (inte i enlighet med uppfinningen). De fasta ämnena B3 och B4 är zinkaluminater av spinelltyp som är överstökiometriskas med avseende på zink i enlighet med uppfinningen. Det fasta ämnet B5 är en zinkaluminat av spinelltyp som är överstökiometrisk med avseende på zink med ett atomförhållande av 0,63 (inte i enlighet med uppfinningen). I fallet med B5 observeras närvaro av en ZnO-fas.

10

Ökningen av zinkinnehållet orsakar en ökning av gitterparametern. För ett Zn/Al-förhållande och Al på 0,56 överstiger gitterparametern för det fasta ämnet den för en stökiometrisk spinell ZnAl_2O_4 (8,09 Å).

15 Den specifika ytarean för de fem fasta ämnena B1 till B5 uppskattades medelst volumetrisk analys med kväve vid låg temperatur i enlighet med standarderna ASTM D 3663-84 eller NFX 11-621: den var 155 m²/g, 74 m²/g, 76 m²/g, 58 m²/g resp. 46 m²/g, för de fasta ämnena B1, B2, B3, B4 och B5.

20 Föreliggande ytställen (styrka/antal) på dessa fasta ämnen karakteriserades medelst kvantifiering av syra/basbalansen genom IR med acetonitriladsorption och medelst mikrokolorimetri.

IR med acetonitrilprobmolekyl visar en ökning av antalet basiska ställen när man rör sig från den direkta spinellen till de spineller vari en del av zinkatomerna är belägna i den oktahedrala positionen. Fig. 1 visar effekten av zinkinnehållet på antalet basiska ställen och bas/syrabalansen som mätts medelst acetonitril som en funktion av zinkinnehållet. Antalet basiska ställen ökade betydligt (från 12 till 17 UA/m²) när man ändrade från en Zn/Al som uppgick till 0,5 (B2) till 0,56 (B3).

30

Fig. 2 visar effekten av zinkinnehållet på värmeadsorptionen av CO₂ på de fasta ämnena, vilket mätts medelst mikrokolorimetri. Det noteras att styrkan hos de basiska ställena motsvarar varandra för de fasta ämnena B2 och B3.

Slutligen kan en ökning av antalet basiska ställen ses utan en ökning av deras styrka kopplat till införandet, i den enkla spinelltypfasen som utgör det fasta ämnet, av zinkatomer i den oktahedrala positionen, varvid det senare fenomenet sker när förhållandet mellan Zn och Al överstiger 0,5 (motsvarande stökiometrin hos den äkta spinellen).

Exempel 3: Testning av katalysatorerna: jämförande katalytiska aktiviteter hos de olika fasta ämnena med varierande Zn/Al, A1, B1, B2, B3, B4 och B5

De fasta ämnena A1 och B1 till B5 testades som katalysatorer i en reaktion med transesterifiering av ett fettämne.

Dessa tester utfördes i en satsvis reaktor och därmed i ett enda steg. För att erhålla en biodiesel som uppfyller specifikationerna skulle det vara nödvändigt att fortsätta vid slutet av detta första steg med en avdunstning av alkoholen följt av dekantering och kylning av mediet, följt av separation av glycerinet och av esterfasen, varefter det skulle vara nödvändigt att slutföra transesterifieringsreaktionen genom att åter tillföra en del av den avdunstade alkoholen till esterfraktionen.

Den olja som används i dessa exempel är rapsolja av livsmedelskvalitet, vars fettsyrakomposition är följande:

Tabell 2: Rapsoljans komposition

Fettsyraglycerid	Beskaftenhet hos fettkedja	Vikt-%
Palmitinsyra	C16:0	5
Palmitoleinsyra	C16:1	< 0,05
Stearinsyra	C18:0	2
Oljesyra	C18:1	59
Linolsyra	C18:2	21
Linolensyra	C18:3	9

Arakidinsyra	C20:0	< 0,5
Gadoleinsyra	C20:1	1
Behensyra	C22:0	< 0,5
Erukasyra	C22:1	< 1

Vilken annan olja av vegetabiliskt eller animaliskt ursprung skulle emellertid kunna tillhandahålla liknande resultat.

5 Analyser av produkter genom kvantitativ analys av glycerider och estrar i esterfasen:

Prover tas på ett sedvanligt sätt under testet för att följa reaktionens fortskridande. De prover som tagits tvättas i en vattenhaltig lösning som är mättad med avseende på NaCl varefter, efter dekantering, den högre organiska fasen, vilken är utspädd i THF, analyseras medelst GPC (gelpermeationskromatografi - eller sterisk exklusionskromatografi). Den steriska exklusionskromatografen möjliggör separation av produkterna enligt deras steriska storlek/dimension.

- 10
- 15 Den använda utrustningen är en HPLC-utrustning av typ WATER, vilken försetts med 3 Waters styragelkolonner (THF) med en molär masskala som uppgår till 0-1 000 g.mol⁻¹. Dessa kolonner placeras i en termostatiskt kontrollerad ugn vid 40°C. Detektorn är en Waters 2414 refraktometer.

20 Katalytiskt test:

- I en stängd reaktor vid rumstemperatur införs 25 g rapsolja, 25 g metanol och 1 g av katalysatorn som framställts enligt beskrivningen i Exempel 1 eller Exempel 2 i pulverform. Vktförhållandet mella metanol och olja är således 1, vilket motsvarar ett molärt förhållande av 27,5. Reaktorn stängs därefter, omrörs (200 vpm) och uppvärms till 200°C genom användning av en magnetomrörare med värmeplatta. Reaktionsmediets temperatur stabiliseras vid 200°C efter 30 minuters uppvärmning. Trycket är alkoholens gastryck vid arbetstemperaturen, vilket är omkring 40 bar. Man börjar följa reaktionen när temperaturen hos reaktionsmediet
- 25

har nått den förutbestämda punkten, varvid prover tas efter 1, 2 och 4 timmar, och proverna analyseras såsom beskrivits medelst GPC. Följande tabell sammanfattar resultaten som erhållits för provtagningarna efter 1, 2 och 4 timmars reaktion för A1 och B1 till B5.

5

Tabell 3: % RME (rapsfrömetylester) i glyceridfasen över tid för de tester som utförts

med serien av fasta ämnen A1, B1, B2, B3, B4 och B5

	Provtagnings-tid (h)		
	1	2	4
A1 (icke överensstämmande)	11,8	25,6	55,4
B1 (icke överensstämmande)	9,9	16,3	28,1
B2 (icke överensstämmande)	13,8	29,3	58,7
B3 (överensstämmande)	26,3	58,6	85,4
B4 (överensstämmande)	55,3	79,2	86,0
B5 (icke överensstämmande)	74,5	81,4	86,2

10

För omvandlingar som ligger långt från den termodynamiska jämvikten (1 och 2 timmars reaktion), är utbytet av RME med det fasta ämnet B3 dubbelt så hög som det utbyte som erhålles med det fasta ämnet B2. Det fasta ämnet B3 och B4 möjliggör att esterutbyten kan erhållas som är betydligt högre än de som erhålles

15

med det stökiometriskt fasta ämnet B2. B5 uppvisar en mycket hög aktivitet kopplad till förekomsten av en ZnO-fas. Dess katalytiska aktivitet är delvis kopplad till dessa zinkföreningar som lakas in i reaktionsmediet, och därutöver är styrkan hos dessa basiska ställen på ZnO högre än den hos direkta spineller. Det faktum att de fasta ämnena B3 och B4 är märkbart fria från ZnO gör att problemen med lakning av Zn kan undvikas i ester- och glycerinprodukterna medan en katalytisk aktivitet som är jämförbar med den hos katalysatorer som innehåller ZnO kan uppnås.

20

Patentkrav

1. Katalysator med en zinkaluminatbas, vilken är fri från ZnO, aluminium eller ZnAl_2O_4 , vars zinkaluminatfas består av en enda zinkaluminatfas av spinelltyp som
5 är överstökiometrisk med avseende på zink, vari Zn/Al-atomförhållandet uppgår till 0,56-0,58.

2. Katalysator enligt krav 1, vari minst en del av zinket upptar spinellstrukturens oktahedralla position.

10

3. Förfarande för framställning av katalysatorn enligt kraven 1-2, innefattande följande steg:

a) ett samutfällningssteg som inbegriper blandning av förstadier av zink II och
15 aluminium III i ett Zn/Al-atomförhållande som uppgår till 0,56-0,58, i närvaro av en bas, vid ett pH som uppgår till 6,1-6,9, företrädesvis 6,3-6,9, och vid en temperatur som uppgår till 30-50°C;

b) ett steg med filtrering av den erhållna utfällningen;

c) ett valfritt tvättningssteg för avlägsnande av återstående föreningar;

20 d) ett steg med torkning vid en temperatur som uppgår till 80-175°C, företrädesvis under en tidsperiod som uppgår till 12-24 timmar;

e) ett kalcineringssteg i närvaro av syre vid en temperatur som uppgår till 500-800°C, företrädesvis under en stabil period som uppgår till 1-4 timmar.

25 4. Framställningsförfarande enligt krav 3, vari nämnda förstadier av zink II och aluminium III väljs från gruppen bestående av nitrat, sulfat, acetat och kloridsalter av zink och/eller aluminium, zink och/eller aluminiumalkoxider och natriumaluminat.

5. Framställningsförfarande enligt kraven 3 och 4 vari nämnda bas väljs från
30 gruppen bestående av en vattenhaltig lösning av natriumkarbonat, en vattenhaltig lösning av natriumvätekarbonat, en lösning av ammoniak, en lösning av natriumhydroxid, en lösning av natriumaluminat eller blandningar av minst två av dessa lösningar.

6. Förfarande för framställning av en förening av alkoholestrar av en linjär monokarboxylsyra med 6-26 kolatomer och glycerin, vari ett fettämne av vegetabiliskt eller animaliskt ursprung reageras med en alifatisk alkohol som innehåller 1-18 kolatomer, i närvaro av minst en katalysator enligt kraven 1-2 eller framställd medelst förfarandet enligt kraven 3-5.

7. Förfarande enligt krav 6, vari den alifatiska monoalkoholen är metanol.

8. Förfarande enligt något av kraven 6-7, vari en temperatur av 130-220°C används, vid ett internt tryck som understiger 10 MPa och med ett överskott av alifatisk monoalkohol i förhållande till stökiometrin för fettämne/alkohol.

9. Förfarande enligt något av kraven 6-8, vari den alifatiska monoalkoholen avdunstras och glycerinet separeras, företrädesvis medelst dekantering, efter transesterifieringsreaktionen.

10. Förfarande enligt något av kraven 6-9 vari reaktionen utföres diskontinuerligt.

11. Förfarande enligt något av kraven 6-9 vari reaktionen utföres kontinuerligt, på en fixerad bädd eller med autoklaver och dekanterare i serie.

12. Förfarande enligt krav 11, vari reaktionen utföres på en fixerad bädd, vid en temperatur som uppgår till 130-220°C, företrädesvis 150-180°C, vid ett tryck som uppgår till 1-7 MPa, och en rymdhastighet per timme för vätskan som uppgår till 0,1-3, företrädesvis 0,3-2, med ett viktförhållande mellan alkohol/fettämne som uppgår till 3/1 till 0,1/1.

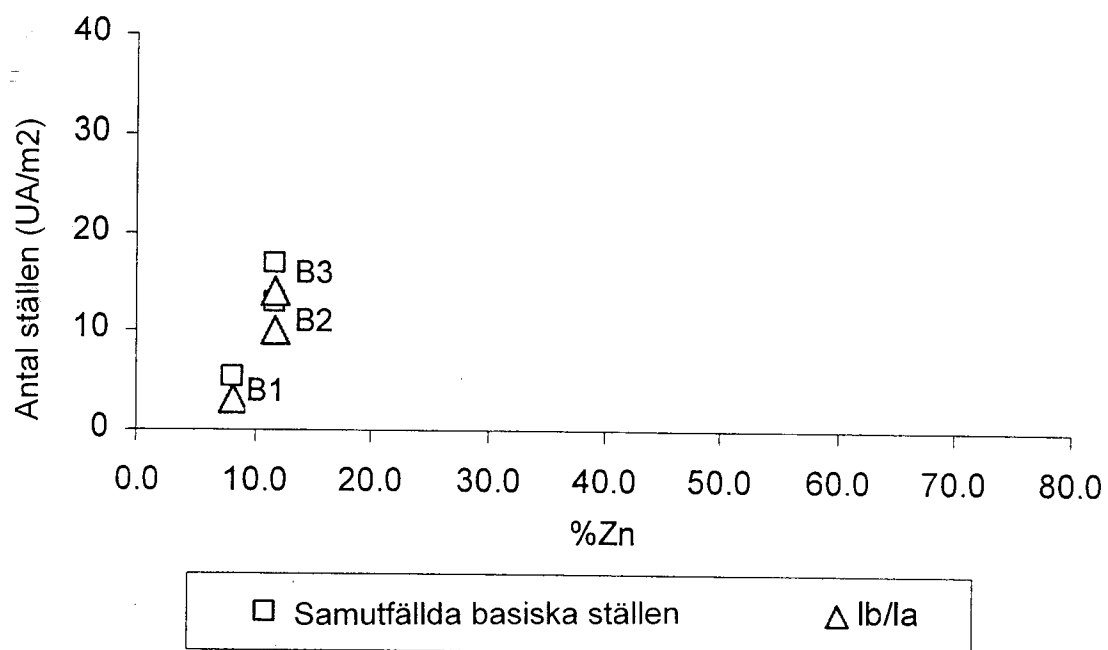
13. Förfarande enligt något av kraven 6-12 vari fettämnet väljs bland palmolja (härdad eller olein), sojaolja, palmkärnolja, kopraolja, babassuolja, rapsfröolja (gammal eller ny), solrosfröolja (sedvanlig eller oljeaktig), kornolja, bomullsfröolja, jordnötsolja, jatropaolja, ricinolja, linfröolja och krambolja, alger och oljor som erhållits från

solrosor eller rapsfrö medelst genetisk modifiering eller hybridisering, oljor som delvis modifierats genom polymerisering eller oligomerisering, stekoljor och smörjoljor, fiskolja och sälolja, fågelfett, talg, speck och fett som erhållits från behandling av avloppsvatten.

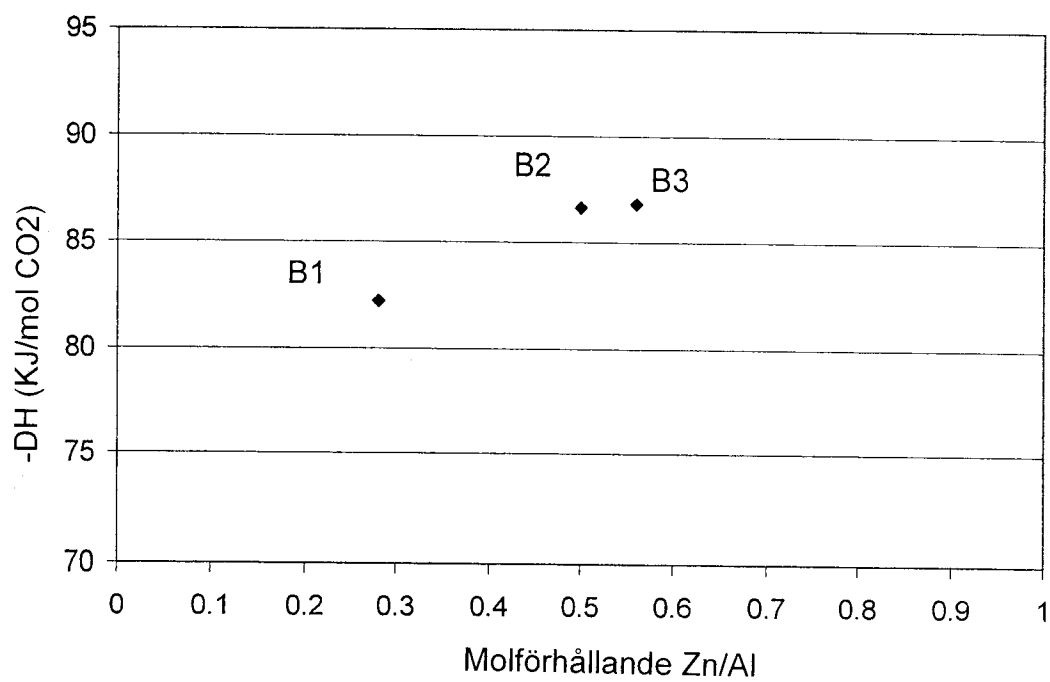
5

14. Förfarande enligt något av kraven 6-13, vari katalysatorn är i form av ett pulver, extrudat, kulor, eller pellet.

1/1



Figur 1



Figur 2