Ni-Cu katalysatoren voor de hydrodeoxygenatie van bio-furfural

Greet Steenackers Studentennummer: 01609598

Promotoren: prof. dr. ir. Maarten Sabbe, dr. ir. Jeroen Lauwaert Begeleider: Tom Vandevyvere

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van Master of Science in de industriële wetenschappen: chemie

Academiejaar 2019-2020



Ni-Cu katalysatoren voor de hydrodeoxygenatie van bio-furfural

Greet Steenackers Studentennummer: 01609598

Promotoren: prof. dr. ir. Maarten Sabbe, dr. ir. Jeroen Lauwaert Begeleider: Tom Vandevyvere

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van Master of Science in de industriële wetenschappen: chemie

Academiejaar 2019-2020



Dankwoord

Graag zou ik een woordje van dank richten aan de mensen die mij gesteund hebben en bijgedragen hebben tot het bekomen van deze masterproef.

Allereerst wil ik mijn begeleider Tom bedanken voor de tijd die hij nam om uitleg te geven en klaar te staan indien ik problemen of vragen had. Zonder hem had ik deze thesis niet kunnen volbrengen zoals ik nu gedaan heb. Daarnaast wil ik ook mijn promoteren, prof. Maarten Sabbe en dr. ir. Jeroen Lauwaert, bedanken voor het mogelijk maken van mijn thesis en voor het nalezen van dit werk. Ook zou ik graag prof. An Verberckmoes willen bedanken voor de nodige richtlijnen en informatie die zij ons gaf over de masterproef.

Verder wil ik graag mijn familie en vrienden bedanken voor de aanmoediging en steun die ik gedurende mijn vier jaar opleiding van hen kreeg. Speciale dank gaat uit naar mijn ouders, zonder wie dit allemaal niet mogelijk was geweest.

Gent, augustus 2020 Greet Steenackers

Toelating tot bruikleen

"De auteur(s) geeft (geven) de toelating deze masterproef voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de masterproef te kopiëren voor persoonlijk gebruik. Elk ander gebruik valt onder de bepalingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze masterproef."

"The author(s) gives (give) permission to make this master dissertation available for consultation and to copy parts of this master dissertation for personal use. In the case of any other use, the copyright terms have to be respected, in particular with regard to the obligation to state expressly the source when quoting results from this master dissertation."

16 augustus 2020

Covid-19-Preambule

De masterproef-activiteiten werden uitgevoerd in het jaar 2019-2020. De corona-crisis zorgde voor maatregelen waardoor in de laatste maanden van het academiejaar, geen experimenteel werk meer kon uitgevoerd worden. Als compensatie werd de literatuurstudie uitgebreid en de vorm en inhoud van deze masterproef aangepast.

In deze masterproef werden katalysatoren gesynthetiseerd en gekarakteriseerd. Er werd getracht een methode voor de synthese van *core-shell* Ni-Cu katalysatoren te ontwikkelen. De synthese voor Cu*core* en Ni-*shell* op een γ -Al₂O₃ drager werd uitgevoerd. Door de maatregelen was het echter niet meer mogelijk om deze katalysatoren te karakteriseren. Hierdoor wordt enkel de gebruikte synthese-methode vermeld in deze masterproef. Daarnaast was het niet meer mogelijk om katalytische performantietesten uit te voeren. Dit werd ondervangen door een opbouw en beschrijving van een experimentele opzet voor deze performantietesten op te stellen.

Deze preambule werd in overleg tussen de student en de promotor opgesteld en door beiden goedgekeurd.

Abstract

Ni-Cu katalysatoren voor de hydrodeoxygenatie van bio-furfural Greet Steenackers

Promotoren: prof. dr. ir. Maarten Sabbe, dr. ir. Jeroen Lauwaert Begeleider: Tom Vandevyvere

Master of Science in de industriële wetenschappen: chemie Faculteit Ingenieurswetenschapen en Architectuur Academiejaar 2019-2020

In de zoektocht naar hernieuwbare energiebronnen is de productie van biobrandstoffen uit biomassa een interessant en actueel onderzoeksonderwerp. Een techniek voor het produceren van biobrandstoffen is de *aqueous-phase processing* techniek. Hierbij wordt lignocellulose biomassa als grondstof gebruikt. Een cruciale stap in het productieproces via deze techniek is een katalytische hydrodeoxygenatie (HDO). Onderzoek toonde reeds aan dat Ni-Cu katalysatoren interessante kandidaten zijn. Het doel van deze thesis is het ontwikkelen van Ni-Cu katalysatoren voor de gasfase HDO en kennis te verzamelen over de factoren die invloed uitoefenen op de katalytische performantie.

Deze thesis bestaat uit twee hoofddelen, (i) de katalysatorsynthese en karakterisatie en (ii) een experimentele opbouw voor de performantietesten van de katalysatoren. Eerst werden bimetallische Ni-Cu katalysatoren gesynthetiseerd. Legeringskatalysatoren werden bekomen via *incipient wetness impregnation*. In een eerste reeks werden Ni-Cu (Ni/Cu-ratio 1/1) katalysatoren gemaakt op SiO₂ en γ -Al₂O₃, waarbij de belading gevarieerd werd. Daarna werd een tweede reeks katalysatoren gesynthetiseerd, waarbij de belading werd vastgezet op 20% en de Ni/Cu-ratio werd gevarieerd. De katalysatoren werden gekarakteriseerd aan de hand van TPR, NH₃-TPD, N₂O-titratie en N₂-sorptie om de materiaaleigenschappen te kunnen linken aan de performantietesten. Daarnaast werd een methode voor de *core-shell* synthese opgesteld voor Cu-*core*, Ni-*shell* structuren op γ -Al₂O₃.

In het tweede deel wordt een experimentele opbouw voor de performantietesten beschreven. Er worden voorbeelden van activiteit-, selectiviteit- en stabiliteitstudies gegeven om daarna met behulp van de literatuur en karakterisatie te bespreken wat verwacht wordt bij de gasfase HDO-reactie van furfural over de Ni-Cu katalysatoren op SiO₂ en γ -Al₂O₃.

Kernwoorden: Ni-Cu legeringskatalysatoren, SiO₂, γ-Al₂O₃, karakterisatie, core-shell synthese

Ni-Cu catalysts used for the hydrodeoxygenation of bio-furfural

Greet Steenackers

Supervisors: prof. dr. ir. Maarten Sabbe, dr. ir. Jeroen Lauwaert Mentor: Tom Vandevyvere

Abstract: A series of bimetallic Ni-Cu catalysts were synthesized via incipient wetness impregnation on SiO₂ and γ -Al₂O₃. Characterization of these catalysts by N₂-sorption, NH₃-TPD, TPR and N₂O-titration showed that the Ni/Cu-ratio influenced the catalyst reducibility and amount of active and acid sites. In addition, there is also a synthesis method for Cu-core Ni-shell catalysts described.

Keywords: Ni-Cu alloy catalysts, SiO₂, γ-Al₂O₃ characterisation, core-shell synthesis

1 Introduction

The interest of society in alternative energy sources has increased in the last years. This is partly due to the possible scarcity of fossil fuels, frequent oil crises, price instability and most important the negative effects to the environment [1]. An alternative way to produce fuels needs to be developed in which the resources and are sustainable and inexhaustible. processes Lignocellulose, a type of biomass, can meet these requirements. Figure 1 shows a possible pathway to produce fuels, starting from lignocellulosic biomass. In a first step, a pretreatment of the lignocellulose needs to be done to separate cellulose, lignin and hemicellulose. Only the latter is soluble in water and will be dehydrated in a following step. The cellulose and lignin are upgraded into high added-value products via another route, which will not be discussed in this work. The dehydration of hemicellulose, yields furfural. An extraction with THF is done to recover furfural from this solution. In a next step, the furfural reacts with acetone to form aldolcondensation products with an adequate number of carbon atoms, C₈-C₁₃. These products contain several double bonds and oxygen atoms, which make the components unstable and not usable for fuels. In order to stabilize these components and increase the energy density, a reaction with H_2 needs to take place. This reaction is called a hydrodeoxygenation (HDO) which will saturate the bonds and remove the oxygen. This research will focus on the optimisation of the HDO-reaction for these aldolcondensation products.

Currently, the catalysts used for the HDO are based on those used in the oil refineries. These include expensive, precious metals (Rh, Pt, Pd) or molybdenum-containing catalysts such as CoMoS or NiMoS. The latter will leach sulfur, causing catalyst deactivation and contamination of the product flow. Researchers have been investigating the use of non-sulphidized transition metals on the HDOreaction. Recent research shows that bimetallic Ni-Cu catalysts are interesting candidates [2]. An elaborate literature review on the matter and planned catalytic performance experiments can be found in this thesis. However, in this abstract only the actual synthesis of supported Ni-Cu alloy catalysts and characterization via TPR, NH₃-TPD, N₂O-titration and N₂-soption are summarized. Also, the used synthesis method for Ni-Cu core-shell catalysts is described, characterization of these has yet to be done.



Figure 1: Production pathway of fuels and chemicals

Experimental 2

2.1 Materials

Silicagel (Sigma-Aldrich, 99%), Silica (Fuji Silysia Chemical LTD. CARiACT Q10) y-Al2O3 (Sasol), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99.999%). Cu(NO₃)₂·3H₂O (UCB, 99,5%), N₂H₄.H₂O (TCI, 79%), ethanol (Chem-Lab, 100%), NaOH (Sigma-Aldrich)

2.2 Synthesis of Ni-Cu alloy catalysts

A series of bimetallic Ni-Cu catalysts were synthesized via incipient wetness impregnation. Briefly, the appropriate amounts of Ni- and Cu-precursors were mixed with the required amount of distilled water. The support was added. This was SiO₂, γ-Al₂O₃ or CARiACT Q10. The latter is a silica support with better defined and controlled specifications than SiO₂. Thereafter, the samples were dried for 16 h at 120 °C (2 °C/min), followed by calcination at 400 °C (2 °C/min) for 4 h.

2.3 Characterisation of the Ni-Cu alloy catalysts

The BET-surface area, pore volume and pore size of the catalysts were determined via N2-sorption at 77 K using a Micromeritics Tristar II set-up. The reduction properties were determined via TPR in an Autochem II (Micromeritics) equipped with TCD detector. The reduction was performed with 5% H₂ at a gas flow rate of 60 ml/min, employing a temperature ramp of 10 °C/min, starting from 50 °C to 800 °C and a hold time of 30 min. To determine the number of active sites, N₂O-titration was performed. First, the material was reduced using a 60 ml/min 5% H₂ gas flow, starting from 50 °C. A linear temperature ramp of 8 °C/min was used up to 450 °C. Secondly isothermal oxidation at 50 °C by a 10 ml/min N₂O gas flow was performed, which oxidized only the outer layer of the active particles. Thirdly, H₂-TPR was repeated, reducing the CuO and NiO layer. Starting from 50 °C, a linear temperature ramp of 20 °C/min was employed, up to 800 °C and a 10 min hold time. NH₃-TPD was performed using an Autochem II equipped with TCD and MS. An excess of NH3 was sent over the material. Physically adsorbed NH₃ was removed by sending a He gas flow of 25 ml/min at 150 °C for 1 h over the material. Thereafter, an linear temperature ramp of 10 °C/min was used, up to 800 °C and a hold time of 30 min.

2.4 Synthesis of Cu-core Ni-shell catalysts

Cu-core, Ni-shell nanoparticles, denoted as Cu@Ni, supported on γ -Al₂O₃ were synthesized by successive reduction. A total of 3 g catalyst was made, with a load of 20% and Ni/Cu-ratio 1/1. The structures were created via modification of a method from Lin et al. [3]. Proper amounts of Cu-precursor were dissolved in 100 ml ethanol (0.05 M). An excess of hydrazine (0.9 M) and NaOH (1 M) (80 µl/1ml ethanol) were added sequentially. The Cu nanoparticles were formed in a laboratory reflux apparatus at the boiling point of ethanol (78 °C) for 2 h. The particles were cooled down to room temperature in an ice bath to avoid agglomeration. Next, a Ni-precursor solution in 50 ml ethanol (0.1 M) containing an excess of hydrazine (0.9 M) was added to the Cu-solution. Thereafter, 8 ml NaOH (1 M) was added. The formation of Cu@Ni was done in the same reflux apparatus at 78 °C for 2 h. The solution was cooled down to room temperature in an ice bath. The particles must then be loaded onto γ -Al₂O₃. Due to the high pH value of the particle solution, the surface of γ -Al₂O₃ may change. Therefore the Cu@Ni solution was first centrifugated at 1.19 g for 30 min. Next, the supernatant was removed and the particles were redispersed in fresh ethanol using a vortex. This was performed a second time. To load the Cu@Ni particles on the carrier (2.4 g of calcinated γ - Al_2O_3), the centrifuge is used. The same centrifugation and redispersion method was used as described above. This was done a total of 3 times. Further separation and characterisation of these structures could not be performed due to corona measures. The further separation would consist of filtering the ethanol solution and the catalyst. Afterwards, washing of the structures with fresh ethanol would be done to wash away the last remains of hydrazine and/or NaOH. The structures would then be dried at 60 °C for 10 h. Some of these dried structures will then be calcinated at 300 °C for 4 h with a heating rate of 2 °C/min. At these elevated temperature, the core-shell structures may reconfigure to a homogeneous structure, which is unwanted. Characterization of both dried and calcined structures can map the influence of these elevated temperatures. Confirmation of the presence of core-shell structures would be done via STEM-EDX.

3 Results and discussion 3.1 N₂-sorption

The textural properties were investigated via N₂sorption. Figure 2 shows the N₂-sorption isotherms of Ni-Cu catalysts with 20% loading on SiO₂, CARiACT Q10 and γ -Al₂O₃ with Ni/Cu-ratio 1/1. The other catalysts showed similar isotherms. The isotherms show the characteristic features of the type 4 isotherm: multilayer adsorption and hysteresis loop, associated with capillary condensation taking place in the mesopores.

In Figure 2 a difference is observed in the form of the hysteresis loop of the catalysts on γ -Al₂O₃ and SiO₂ compared to CARiACT Q10. The hysteresis loop of the latter has a type H1 loop according to the IUPAC classification. This form can be attributed to a narrow mesopore size distribution where networking effects are minimal. The γ -Al₂O₃ and SiO₂ catalyst are considered to be of the H5 type. The desorption curve shifts to lower pressures due to for example pore blocking, which is caused by networking effects such as ink-bottle pores.



Figure 2: N_2 -sorption isotherms of Ni-Cu (1/1) 20% load on: — CARiACT Q10, — SiO₂ and — γ -Al₂O₃

Fist, the effect of the different loads is examined. Table 1 and Table 2 show the results for the catalysts on SiO₂ and γ -Al₂O₃, respectively. The BET-surface area, pore volume and pore size decrease with increase of loading. Assuming that Ni and Cu are present in their oxide form, namely NiO and CuO, it can be concluded that these phases do not increase the surface-area. The drop in pore volume shows that NiO and/or CuO are present in the pores and fill them as the load increases. It is noted that with the same load SiO₂ has a higher BET-surface area, smaller pore size and higher pore volume compared to γ -Al₂O₃.

Table 1: N2-sorption results Ni/Cu-ratio 1/1 on SiO2

Load (%)	BET-surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	BJH pore size (Å)
0	609 ± 49	0.868 ± 0.076	51.6 ± 0.1
5	545 ± 41	0.737 ± 0.051	49.7 ± 0.1
10	613 ± 24	0.826 ± 0.028	49.8 ± 0.3
15	523 ± 66	0.702 ± 0.105	48.9 ± 1.5
20	415 ± 13	0.547 ± 0.016	48.5 ± 0.3
25	342 ± 12	0.452 ± 0.016	48.2 ± 0.2
30	274 ± 29	0.376 ± 0.032	51.1 ± 0.4

Table 2: N_2 -sorption results Ni/Cu-ratio 1/1 on γ -Al₂O₃

Load	BET-surface	Total pore	BJH pore size
(%)	area (m²/g)	volume (cm ³ /g)	(Å)
0	240 ± 15	0.597 ± 0.039	$73,7\pm0.1$
5	263 ± 18	0.637 ± 0.045	$72,4 \pm 1.2$
15	158 ± 10	0.361 ± 0.021	$70,5\pm0.1$
20	172 ± 20	0.385 ± 0.045	$71,\!4\pm0.1$

Table 3: N₂-sorption results Ni-Cu 20% load on CARiACT Q10

Ni/Cu- ratio	BET-surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	BJH pore size (Å)
1/9	250 ± 10	$0.899 \pm 0,037$	120.8 ± 0.4
3/9	230 ± 15	$0.819 \pm 0{,}048$	121.4 ± 0.6
6/9	231 ± 14	$0.809 \pm 0,040$	119.6 ± 0.7
1/1	249 ± 20	$0.857 \pm 0{,}073$	119.4 ± 1.4
3/1	231 ± 27	$0.802 \pm 0{,}097$	120.4 ± 2.2
6/1	220 ± 7	$0.752 \pm 0,028$	119.7 ± 1.2
9/1	245 ± 16	$0.828 \pm 0{,}042$	120.2 ± 1.4

Table 4: N2-sorption results Ni-Cu 20% load on γ -Al2O3

Ni/Cu- ratio	BET-surface area (m ² /g)	Total pore volume $(cm^{3/g})$	BJH pore size (Å)
		(8)	()
1/9	143 ± 6	0.348 ± 0.017	72.1 ± 0.2
3/9	155 ± 14	0.365 ± 0.033	70.9 ± 0.3
6/9	133 ± 13	0.312 ± 0.033	70.1 ± 0.3
1/1	172 ± 20	0.385 ± 0.045	71.4 ± 0.1
3/1	170 ± 9	0.365 ± 0.017	67.0 ± 0.1
6/1	136 ± 9	0.288 ± 0.021	65.7 ± 0.2
9/1	136 ± 1	0.287 ± 0.002	65.6 ± 0.2

A new series of catalysts were synthesized, investigating the effect of the Ni/Cu-ratio at 20% load. Another SiO₂ carrier was chosen: CARiACT Q10. The results of these are shown in Table 3. For catalysts with 20% load and Ni/Cu-ratio 1/1, the BET-surface area on the CARiACT Q10 is lower than on SiO₂, respectively 249 \pm 20 m²/g and 415 \pm 13 m²/g. The pore size and pore volume are higher on the CARiACT Q10 catalysts. N₂sorption results for the effect of Ni/Cu-ratio on γ -Al₂O₃ are shown in Table 4. When varying the Ni/Cu-ratio, the BET-surface area, pore volume and pore size do not change much on either support. When looking at the BJH desorption distributions, these also hardly varied.

3.2 Reducibility

Firstly, TPR-analyses of Ni-Cu catalysts on SiO₂ with Ni/Cu-ratio 1/1 and different loads were performed. The TPR-profiles and expected loads are shown in Figure 3 and Table 5, respectively. Here, the expected load is the mass of reduced metal particles per gram of catalyst. It is therefore a measure of the reducibility of the materials. The 25% and 30% loaded catalysts showed unrealistic results, possibly due to an error during synthesis. These catalysts will not be discussed further. In Figure 3 it is observed that the silica support does not show H_2 consumption peaks. After loading silica with Ni and Cu, peaks appear and these increase as the load increases. This makes sense because more NiO and CuO components have to be reduced.



Figure 3: Normalized H₂-TPR profiles: calcinated silica, Ni-Cu catalysts Ni/Cu-ratio 1/1 and varying loading



Figure 4: Normalized H_2 -TPR profiles: calcinated γ -Al₂O₃, Ni-Cu catalysts Ni/Cu-ratio 1/1 and varying loading

Next, Ni-Cu catalysts on γ -Al₂O₃ were subjected to TPR-analyses. The TPR-profiles and expected load are shown in Figure 4 and Table 6, respectively. The catalyst with 25% load gave unrealistic results, possibly due to an error during synthesis and will not be discussed further. The γ -Al₂O₃ support has no reduction peaks. After loading with Ni and Cu, different H₂ consumption peaks are observed. Remarkably, unlike the silica catalysts, no large peak increasement is observed when the load increases. The expected load for the 15% and 20% catalyst are 12.77% and 14.31%, respectively. The particles on the catalyst with 20% load may be larger, therefore the reduction being more difficult than with small, well dispersed particles. The results of the determination of the active sites, see 3.3, also show that the catalyst with 20% load may contain larger particles

Table 5: Expected load of Ni-Cu catalyst on SiO₂

Expected				1	Ni/Cu-ra	atio		
load (%)		1/9	3/9	6/9	1/1	3/1	6/1	9/1
Load	5	-	-	-	3.42	-	-	-
(%)	10	-	-	-	6.88	-	-	-
	15	-	-	-	13.93	-	-	-
	20	15.55	-	16.69	17.59	18.52	17.38	16.16

Table 6: Expected load of Ni-Cu catalyst on γ -Al₂O₃

Expected				N	i/Cu-rat	io		
load (%)		1/9	3/9	6/9	1/1	3/1	6/1	9/1
Load	5	-	-	-	-	-	-	-
(%)	15	-	-	-	12.77	-	-	-
	20	13.84	12.95	14.12	14.31	14.67	13.63	15.32

Influence of the Ni/Cu-ratio on the reduction temperature was examined for catalysts on silica and y-Al₂O₃. Increasing the Ni/Cu-ratio, increases the reduction temperature and changes the H₂-TPR profile, see Figure 5 and Figure 6. Higher Cu-content facilitates the reducibility of the NiO particles. CuO reduces more easily than NiO and adsorbs H₂ [4]. This adsorbed hydrogen is used in the reduction of NiO to Ni. Thus, the reduction continues lower temperatures. at Deconvolution splits the profiles in 4 Gaussian peaks. It is assumed that the CuO will be the first to reduce. The second and third deconvolution peaks are attributed to reduction of NiO-CuO and bulk or aggregated NiOparticles, respectively. The last peak belongs to the reduction of NiO that interacts more strongly with the support. It can be concluded that on silica a reduction temperature of 450 °C is enough to reduce most NiO and CuO. However, at high Ni/Cu-ratios 450 °C is not sufficient enough to reduce all the NiO-support components. On γ -Al₂O₃ reduction temperatures of 800 °C are needed to reduce the catalyst. Sintering and (thermal) deactivation can occur. To avoid these phenomena, a lower reduction temperature is chosen, namely 450 °C. This is the same reduction temperature as the silica catalysts.



Figure 5: Normalized H₂-TPR profiles: calcinated support, Ni-Cu on CARiACT Q10 with 20% load and varying Ni/Cu-ratio



Figure 6: Normalized H_2 -TPR profiles: Ni-Cu on γ -Al₂O₃, with 20% load and varying Ni/Cu-ratio

3.3 Number of active sites

The number of active sites has been determined via N₂O-titration. The number increases with increasing load as expected, see Table 7 and Table 8. On γ -Al₂O₃, the catalyst of 15% load has more active sites than the one with 20%, which may stem from the formation of lager

particles rather than more. When increasing the Ni/Curatio, the number of actives sites increases. This increase can be potentially explained by the ability of Ni to improve the dispersion and formation of smaller metal clusters [5].

Table 7: Number of active sites $(\mu mol/g_{cat})$ determined via N_2O -titration for catalysts on CARiACT Q10

No. of active sites			Load	d (%)	
$(\mu mol/g_{cat})$		5	10	15	20
Ni/Cu-	1/9	-	-	46	-
ratio	1/1	106	182	327	362

Table 8: Number of active sites $(\mu mol/g_{cat})$ determined via N₂O-titration for catalysts on γ -Al₂O₃

No. of active site		Load (%)		
$(\mu mol/g_{cat})$		5	15	20
Ni/Cu-ratio	1/9	-	-	196
	1/1	208	482	303
	9/1	-	-	670

3.4 Acidity

The results of the NH₃-TPD analysis for the catalyst on CARiACT Q10 are shown in Table 9. The support has a total acidity of 51 µmol/g and the profile of acid sites strongly increases above 450 °C, see Figure 7. This profile is in contradiction to the literature, where it does not contain strong acid sites [6]. The difference can be explained by a possible structural change of the material when exposed to temperatures higher than the calcination temperature of 400 °C. The total acidity of 51 µmol/g is believed to be a combination of some acid sites and the structural change of the material. When the support is loaded with Ni and Cu, there is no significant change in the profile of the acid sites, see Figure 7. Moreover, the total number of acid sites hardly changes compared to the support. This is contrary to literature, where loading of Ni and Cu on SiO_2 increases the number of acid sites [7].

Table 9: Amount of acid sites $(\mu mol/g)$ determined via NH₃-TPD for catalysts on CARiACT Q10 (20% load)

Ni/Cu-ratio	Amount of acid sites (µmol/g)				
	Weak	Strong	Total		
Support	1	50	51		
1/9	4	44	48		
1/1	3	42	45		
9/1	1	41	41		



Figure 7: Normalized NH₃-TPD curves, — calcinated CARiACT Q10, catalysts 20% load on CARiACT Q10 with Ni/Cu-ratio: — 9/1, — 1/1, — 1/9

Besides the Ni-Cu catalysts on CARiACT Q10 the ones on γ -Al₂O₃ were also subjected to NH₃-TPD analysis. The desorption profiles, shown in Figure 8, differ from those on CARiACT Q10. It is noted that γ -Al₂O₃ and the catalysts may also undergo structural changes above 400 °C. Therefor the total acidity is assumed to be a combination of acid sites and the structural changes. Loading of γ -Al₂O₃ with Ni and Cu particles results in an increase of the total number of acid sites, see Table 10. This is in accordance with the literature, where introduction of Ni on y-Al₂O₃ causes an increase in the number of total acid sites [8]. Moreover, the formation of NiAl₂O₄ spinel would also strengthen the Lewis acid sites. This could be explained by a more net positive surface charge at NiAl₂O₄ than it is the case with pure γ -Al₂O₃ [9]. The catalysts with Ni/Cu-ratios 1/9 and 9/1, have a large increase in acid sites. At Ni/Cu-ratio 1/1, there is a small increase compared to the γ -Al₂O₃ carrier, 146 µmol/g and 155 µmol/g, respectively. This can be explained by the covering of acid sites of the support with large metal particles.



Figure 8: Normalized NH₃-TPD curves, — calcinated γ -Al₂O₃, catalysts 20% load on γ -Al₂O₃ with Ni/Cu-ratio: — 9/1, — 1/1, — 1/9

Table 10: Amount of acid sites (μ mol/g) determined via NH₃-TPD for catalysts on γ -Al₂O₃(20% load)

Ni/Cu-ratio	Amount of acid sites (µmol/g)						
	Weak	Medium	Strong	Total			
Support	47	35	64	146			
1/9	56	120	141	316			
1/1	48	37	71	155			
9/1	56	87	114	257			

4 Conclusion

Bimetallic Ni-Cu alloy catalysts on silica and y-Al₂O₃ were synthesized and characterized. TPR analyses showed that the reduction of the Ni-Cu alloy catalysts on γ -Al₂O₃ must reach higher values than on silica to reduce the NiO and CuO. Moreover, the reduction temperature increased with higher Ni/Cu-ratio's. NH₃-TPD analyses concluded that the catalysts on γ -Al₂O₃ have a higher number of acid sites than those on silica. In addition, N₂O-analyses showed that the number of acid sites increased with increased loading and Ni/Cu-ratio. Finally, it could be concluded from N₂-sorption experiments that the catalysts on silica have a higher specific surface area than those on γ -Al₂O₃. It was found that the Ni/Cu-ratio had no remarkable influence on the specific surface area, pore volume and pore size. Clearly, these findings provide useful information for the design of Ni-Cu catalyst for the HDO of furfural. A logic next step in this research is examining the catalytic activity of these Ni-Cu catalysts for the reaction.

References

- G. Leon, S. Santos, et al., Nat. Resour., vol. 7, pp. 115– 129, 2016.
- [2] J. Q. Bond et al., Energy and Environmental Science, 2014, vol. 7, no. 4, pp. 1500–1523.
- [3] J. H. Lin, et al., Appl. Catal. A Gen., vol. 445–446, pp. 187–194, Nov. 2012.
- [4] C. Miao, et al., Renew. Energy, vol. 153, pp. 1439–1454, Jun. 2020.
- [5] S. Srivastava, et al., J. Mol. Catal. A Chem., vol. 426, pp. 244–256, Jan. 2017.
- [6] D. Sun, et al., "Efficient formation of angelica lactones in a vapor-phase conversion of levulinic acid," 2016.
- [7] B. Mallesham, et al., ACS Omega, vol. 3, no. 12, pp. 16839–16849, Dec. 2018.
- [8] A. I. Osman, et al., J. Chem. Technol. Biotechnol., vol. 92, no. 12, pp. 2952–2962, Dec. 2017.
- [9] S. Benbenek, et al., React. Kinet. Catal. Lett., vol. 51, no. 1, pp. 189–195, Nov. 1993.

Inhoudsopgave

1 Inleiding	1
2 Literatuurstudie	2
2.1 Transportbrandstoffen	2
2.1.1 Voor- en nadelen van biobrandstoffen	3
2.2 Lignocellulose biomassa	4
2.2.1 Productie van biobrandstof uit lignocellulose	5
2.2.1.1 Snelle pyrolyse	5
2.2.1.2 Het Fisher Tropsch proces	7
2.2.1.3 Valorisatie van bio-furfural met behulp van hydrodeoxygenering - aqueous-phase processing	9
2.2.1.4 Vergelijking van de verschillende technieken	13
2.3 Katalyse	15
2.3.1 Algemene werking van een katalysator	15
2.3.2 Homogene vs. heterogene katalyse	16
2.3.3 Deactivatie	16
2.3.4 Mono- en bimetallische katalyse	18
2.3.5 Dragermaterialen	19
2.3.5.1 Silica	19
2.3.5.2 γ-Alumina	19
2.3.6 Nanopartikel katalysatoren	19
2.3.6.1 Core-shell structuren	20
2.4 Katalystische hydrodeoxygenatie	25
2.5 Voorafgaand onderzoek naar HDO Ni-Cu katalysatoren	27
2.5.1 Mono vs. bimetallisch	28
2.5.2 Effect van Ni-Cu verhoudingen	30
2.5.3 Effect van het dragermateriaal	32
2.5.4 Invloed van de synthese	33
2.5.5 Furfural voedingsonderzoek	35
2.5.6 Invloed van het solvent op de HDO-reactie	37
2.6 Conclusie	40
3 Materialen en methoden	41
3.1 Katalysatorsynthese	41
3.1.1 NiCu legeringen - Incipient wetness impregnation	41
3.1.2 Core-shell synthese	42
3.2 Karakterisatie van de katalysatoren	43
3.2.1 Temperatuur-geprogrammeerde reductie (TPR)	43
3.2.2 N ₂ O-titratie	44
3.2.3 NH3-TPD	45

3.2.4 N ₂ -sorptie	45
4 Resultaten en discussie	47
4.1 N ₂ -sorptie	47
4.2 TPR-analyses	51
4.3 N2O-analyses	56
4.4 NH ₃ -TPD analyses	57
4.5 Algemeen besluit van de karakterisatie	60
5 Katalytische performantietesten	61
5.1 Ideale propstroomreactor en intrinsieke kinetiek	61
5.2 Bepaling van de responsfactoren	61
5.3 Massabalans en dataverwerking	62
5.3.1 De koolstofbalans	62
5.3.2 Conversie	63
5.3.3 Selectiviteit	64
5.3.4 Site time en site time yield	64
5.4 Nagaan van diffusie-limitaties	64
5.4.1 Experimenteel nagaan van externe diffusie-limitaties	65
5.4.2 Experimenteel nagaan van interne diffusie-limitaties	66
5.5 Katalysator performantie experimenten	67
5.5.1 Activiteitstudie	67
5.5.1.1 Praktisch	67
5.5.1.2 Voorspellingen	70
5.5.2 Selectiviteitstudie	70
5.5.2.1 Praktisch	70
5.5.2.2 Voorspellingen	70
5.5.3 Stabiliteitstudie	72
5.5.3.1 Praktisch	72
5.5.3.2 Voorspellingen	74
5.5.4 Algemeen besluit katalysator performantie experimenten	74
6 Besluit	75
7 Duurzaamheidsreflectie	76
8 Referenties	78
Bijlage A	86
Bijlage B	87
Bijlage C	90
Bijlage D	95
Bijlage E	99

Figurenlijst

Figuur 1: Aandelen in broeikasgasemissie voor transportsector (links) en baantransport (rechts) in 2016 [3]
Figuur 2: Structuur van lignocellulose [20] 4
Figuur 3: Schematische voorstelling van snelle pyrolyse met een circulerende wervelbed reactor [23] 6
Figuur 4: Schematische voorstelling van het Fisher Tropsch proces [28]
Figuur 5: Prenflo PSG vergassingsreactor [31]9
Figuur 6: Overzicht van de voorgestelde technologie voor de productie van furfural vliegtuigbrandstoffen en azijnzuur uit lignocellulose [35]10
Figuur 7: Reacties van D-xylose naar furfural [19]10
Figuur 8: Algemeen reactieschema aldolcondensatie [41]11
Figuur 9: Reactieschema voor de aldolcondensatie van furfural en aceton. (A) aldolcondensatie tussen furfural en aceton, (B) zelfcondensatie van aceton, (C) condensatie tussen 4-(2-furanyl)-3- buteen-2-on (FAc) en aceton, (D) meerdere aldolcondensaties tussen verschillende carbonylverbindingen [45]
Figuur 10: Schematische voorstelling: reactie-energie bij een gekatalyseerde en niet-gekatalyseerde reactie [46]
Figuur 11: Oorzaken van deactivatie visueel voorgesteld [49]16
Figuur 12: TPR profielen 90% belading: (1) Cu-SiO ₂ , (2) NiCu-SiO ₂ (30:60), NiCu-SiO ₂ (45:45) en (4) Ni-SiO ₂ [53]
Figuur 13: Bimetallische katalysatoren in legeringsvorm (links) en core-shell structuren (rechts) 20
Figuur 14: HDO-mechanisme bij transitiemetaal katalysatoren [11]
Figuur 15: Furfural (FF) en de reactieproducten: furaan, furfurylalcohol (FOL), methylfuraan (MF), tetrahydrofurfurylalcohol (THFOL) en methyltetrahydrofuraan (MTHF) [88]
Figuur 16: Theoretisch model voor furfural adsorptie op een (111) oppervlak van een Ni₃Cu legering [89]29
Figuur 17: Adsorptie van H ₂ op Ni-Cu katalysatoren in functie van Cu gehalte. Cirkels: totale H ₂ opname bij kamertemperatuur en 10 cm druk (980 Pa). Driehoeken: sterk geadsorbeerd H ₂ (na 10min desorptie) [90]
Figuur 18: Fase percentages in functie van Ni gehalte (massaprocent) [91]
Figuur 19: Initiële reactiesnelheidsconstante van de anisol conversie i.f.v. van het Ni gehalte (atoomprocent) [91]
Figuur 20: Effect van de drager op de conversie en productdistributies over bimetallische NiCu bij de hydrobehandeling van guaiacol (325 °C, 2 u) [94]
Figuur 21: Omzetting van γ -valerolacton naar 2-methyltetrahydrofuraan (MTHF)
Figuur 22: Voorgesteld reactieschema voor de HDO-reactie van FAc en F2Ac [96]
Figuur 23: Reacties van furfural-aceton naar C8 lineaire diolen [56]
Figuur 24: FAc conversie en opbrengst in functie van de tijd over NiCu/Al-SBA-15 in (a) aceton en (b) 2-propanol. T = 200 °C, p = 50 bar H ₂ [56]

Figuur 25: Solventeffect op de conversie voor FAc over Pt/TiO ₂ : (a) protische en (b) aprotische solventen [97]	38
Figuur 26: Effect van het solvent op de selectiviteit [98]	39
Figuur 27: Reactieopstelling voor de synthese van Cu@Ni (links) en momentopnames tijdens de synthese (rechts)	43
Figuur 28: Schematische voorstelling van een STEM-EDX analyse voor bevestiging van core-shell structuren [65]	43
Figuur 29: Types BET isothermen [101]	46
Figuur 30: De hoeveelheid geadsorbeerd N ₂ in functie van de relatieve druk voor Ni-Cu katalystoren met 20% belading en Ni/Cu-ratio 1/1 op CARiACT Q10, SiO ₂ en γ -Al ₂ O ₃	47
Figuur 31: De hoeveelheid geadsorbeerd N_2 in functie van de relatieve druk voor SiO ₂ en Ni-Cu katalysator met 20% belading en Ni/Cu-ratio 1/1 op SiO ₂	48
Figuur 32: Genormaliseerde H ₂ -TPR profielen van gecalcineerd SiO ₂ en Ni-Cu katalysatoren met Ni/Cu ratio 1/1 op SiO ₂ met belading 5%, 10%, 15%, 20%	51
Figuur 33: Genormaliseerde H ₂ -TPR profielen van gecalcineerde CARiACT Q10 en Ni-Cu katalysatoren met 20% belading met Ni/Cu ratio 1/9, 6/9, 1/1, 6/1, 9/1 op CARiACT Q10	53
Figuur 34: Genormaliseerde H ₂ -TPR profielen van gecalcineerd γ -Al ₂ O ₃ en Ni-Cu katalysatoren met Ni/Cu-ratio 1/1 op γ -Al ₂ O ₃ met belading 15% en 20%	54
Figuur 35: Genormaliseerde H ₂ -TPR profielen van Ni-Cu katalysatoren met 20% belading met Ni/Cu ratio 1/9, 3/9, 6/9, 1/1, 3/1, 6/9, 9/1 op γ-Al ₂ O ₃	ı 55
Figuur 36: Genormaliseerde NH ₃ -TPD curves voor gecalcineerd CARiACT Q10 en Ni-Cu katalysatoren met 20% belading op CARiACT Q10 met verschillende Ni/Cu-ratio	57
Figuur 37: Genormaliseerde NH ₃ -TPD curves voor gecalcineerd γ -Al ₂ O ₃ en Ni-Cu katalysatoren met 20% belading op γ -Al ₂ O ₃ met verschillende Ni/Cu-ratio	59
Figuur 38: Schematische voorstelling isotherme propstroomreactor en detectie-eenheid	61
Figuur 39: Hypothetische ijklijn voor de bepaling van de responsfactoren	62
Figuur 40: Invloed van het moldebiet op de conversie bij eenzelfde site time	65
Figuur 41: Invloed van de katalysatordiameter (Dp) op de conversie bij eenzelfde site time	66
Figuur 42: Voorbeeld activiteitstudie: conversie in functie van de site time	68
Figuur 43: Voorgesteld reactieschema voor de hydrogenatie van furfural (gasfase) [127]	71
Figuur 44: Voorbeeld stabiliteitstudie: conversie in functie van TOS	73
Figuur 45: Voorbeeld conversie- en deactivatie-effect: selectiviteit in functie van conversie bekomen selectiviteitstudie (links) en uit TOS-analyse (rechts)	uit 73
Figuur 46: Sustainable Development Goals (SDG's) van de Verenigde Naties [129]	76
Figuur 47: Deconvolutie van de pieken bij NiCu 3/1 op SiO2 met 20% belading	90
Figuur 48: Kalibratiecurve TPR-analyse	90
Figuur 49: Deconvolutie-curves voor Ni-Cu katalysatoren met Ni/Cu ratio 1/1 op SiO ₂ met verschillende belading: 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%	92

Figuur 50: Deconvolutie-curve voor Ni-Cu katalysator met Ni/Cu ratio 1/1 op γ -Al ₂ O ₃ met belading: 15%	92
Figuur 51: Deconvolutie-curves voor Ni-Cu katalysatoren met 20% belading op CARiACT Q10 me verschillende Ni/Cu-ratio: 1/9, 3/9, 6/9, 1/1, 3/1, 6/1, 9/1	t 93
Figuur 52: Deconvolutie-curves voor Ni-Cu katalysatoren met 20% belading op γ -Al ₂ O ₃ met verschillende Ni/Cu-ratio: 1/9, 3/9, 6/9, 1/1, 3/1, 6/1, 9/1	94
Figuur 53: Deconvolutie van de pieken bij NiCu 1/9 op CARiACT Q10 met 20% belading	95
Figuur 54: Kalibratiecurve N2O-analyse	95
Figuur 55: N ₂ O-deconvolutie-curves voor Ni-Cu katalysatoren op SiO ₂ (5%, 10%, 15%) en CARiA(Q10 (20% 1/1, 20% 1/9)	CT 97
Figuur 56: N ₂ O-deconvolutie-curves voor Ni-Cu katalysatoren op γ -Al ₂ O ₃	98
Figuur 57: Deconvolutie van de pieken bij NiCu 9/1 op γ -Al ₂ O ₃ met 20% belading	99
Figuur 58: Kalibratiecurve NH3-analyse	99
Figuur 59: Desorptiecurves voor: gecalcineerd CARiACT Q10 (links boven); Ni-Cu katalysatoren 2 belading op CARiACT Q10 Ni/Cu ratio 1/9 (rechts boven), 1/1 (links onder) en 9/1 (rechts onder)	:0% . 101

Tabellenlijst

Tabel 1: Chemische samenstelling van verschillende lignocellulose biomassa's [1]
Tabel 2: Voor- en nadelen van de verschillende technieken [25],[29] 14
Tabel 3: Core-shell syntheses overzicht (Core@Shell) deel A
Tabel 4: Core-shell overzicht (Core@Shell) deel B 24
Tabel 5: Overzicht van katalystische hydrogenatie, hydrogenolyse en/of decarbonylatie van furfural. 27
Tabel 6: Conversies van de verschillende katalysatoren
Tabel 7: Resultaten N ₂ -sorptie voor het effect van de belading NiCu (Ni/Cu-ratio 1/1) op SiO ₂
Tabel 8: Resultaten N ₂ -sorptie voor het effect van de belading NiCu (Ni/Cu-ratio 1/1) op γ -Al ₂ O ₃ 49
Tabel 9: Resultaten N ₂ -sorptie voor het effect van de Ni/Cu-ratio bij 20% belading op CARiACT Q1049
Tabel 10: Resultaten N ₂ -sorptie voor het effect van de Ni/Cu-ratio bij 20% belading op γ -Al ₂ O ₃ 50
Tabel 11: Verwachte belading bepaald via TPR-analyses voor Ni-Cu katalysatoren op silica, - = geen data
Tabel 12: Verwachte belading bepaald via TPR-analyses voor Ni-Cu katalysatoren op γ -Al ₂ O ₃ 53
Tabel 13: Aantal actieve sites (μ mol/g _{kata}) bepaald via N ₂ O-titratie op silica (SiO ₂ en CARiACT Q10) 56
Tabel 14: Aantal actieve sites (μ mol/g _{kata}) bepaald via N ₂ O-titratie op γ -Al ₂ O ₃
Tabel 15: Resultaten NH $_3$ -TPD voor het effect op Ni/Cu-ratio bij 20% belading op CARiACT Q10 57
Tabel 16: Resultaten NH ₃ -TPD voor het effect op Ni/Cu-ratio bij 20% belading op γ -Al ₂ O ₃
Tabel 17: Bedrijfsparameters
Tabel 18: Katalytische performantie over Cu of Ni gebaseerde katalysatoren voor de conversie vanfurfural in de gasfase. W/L-HSV = mass/liquid hourly space velocity
Tabel 19: Katalystische performantie over Ni-Cu katalysatoren voor de conversie van furfural in vloeistof/gasfase
Tabel 20: Overzicht van de gebruikte chemicaliën voor de syntheses 86
Tabel 21: Gebruikte toestellen
Tabel 22: Benodigde hoeveelheden precursor en water voor reeks 1 (NiCu-SiO ₂):
Tabel 23: Benodigde hoeveelheden precursor en water voor reeks 2 (NiCu- γ -Al ₂ O ₃) 88
Tabel 24: Benodigde hoeveelheden precursor en water voor reeks 3 89
Tabel 25: Berekeningen voor de verwachte belading 91
Tabel 26: Berekeningen voor de verbruikte hoeveelheid H296
Tabel 27: Berekeningen voor de verwachte NH3-desorptie100

Symbolen- en afkortingenlijst

HDO	Hydrodeoxygenatie
EEA	European Environment Agency
FT	Fisher Tropsch
BTX	Benzeen, tolueen en xyleen
THF	Tetrahydrofuraan
ABE	Aceton, butanol en ethanol
Ea	Activeringsenergie
k	Reactiesnelheidsconstante
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
TPR	Temperatuur-geprogrammeerde reductie
(S)TEM	(Scanning) transmission electron microscopy
EDX	Energy-dispersive X-ray
СТАВ	Cetrimoniumbromide
PVP	Polyvinylpyrrolidone
ΔE	Chemische potentiaal
۵G	Gibbs vrije energie
ТОАВ	Tetraoctylammonium bromide
ТОР	Trioctylphosphine
PAA	Polyacrylzuur
PSS	Poly(sodium 4-styrenesulfonate)
PEI	Polyethylenimine
EDS	Energy-dsipersive X-ray spectroscopy
XRD	Röntgendiffractie
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
ICP	Inductief gekoppeld plasma
AES	Atomaire emissie spectroscopy
UV-VIS	Ultraviolet-visible spectroscopy
TGA	Thermogravimetrische analyse
DSC	Differential scanning calorimetry
AAS	Atomaire absorptiespectrometrie
STEM-HAADF	High-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy
MOF	Metal-organic framework
FF	Furfural
HMF	5-(hydroxymethyl)furfural
DMF	Dimethylfuraan / n,n-dimethylformamide
MF	Methylfuraan
FOL	Furfurylalcohol
THFOL	Tetrahydrofurfurylalcohol
MTHF	Methyltetrahydrofuraan

FESEM	Field emission scanning electron microscopy		
FAc	4-(2-furanyl)-3-buteen-2-on		
F2Ac	1,5-bis-(2-furanyl)-1,4-pentadieen-3-on		
TCD	Thermische geleidbaarheidsdetector		
BET	Brunauer, Emmet en Teller		
BJH	Barrett-Joyner-Halenda		
DRIFT	Diffuse reflectance infrared Fourier transform		
HTK-S	High-Throughput Kinetics Screening set up		
FID	Vlamionisatiedetector		
GC	Gaschromatograaf		
RF	Responsfactor		
MS	Massaspectrometer		
STY	Site time yield		
W/L-HSV	Mass/liquid hourly space velocity		
Dp	Katalysatordiameter		
TOS	Time on stream		
TPO	Temperatuur geprogrammeerde oxidative		
SDG	Sustainable Development Goal		

1 Inleiding

De interesse van de maatschappij in alternatieve energiebronnen is de afgelopen jaren sterk toegenomen. Dit komt onder meer door de mogelijke schaarste van fossiele grondstoffen, frequente oliecrisissen, prijsinstabiliteit en vooral de negatieve gevolgen voor het milieu [1]. De klimaatverandering zorgde voor discussies over de verantwoordelijkheid van bedrijven en landen in het gebruik van alternatieve energiebronnen [1]. Deze energiebronnen zouden het best hernieuwbaar zijn. Biomassa kan aan deze eis voldoen. Op sommige vlakken is er echter nog onderzoek nodig naar hoe deze materie het best wordt verwerkt naar chemicaliën, materialen, energie en biobrandstoffen. In deze masterproef wordt er dieper ingegaan op dit laatste aspect: de biobrandstoffen en meer bepaald voor transportdoeleinden. Gekende technieken zijn onder andere snelle pyrolyse, Fisher Tropsch en de *aqueous-phase processing* techniek. Bij deze laatste wordt een aldolcondensatie van bio-furfural met aceton uitgevoerd. De bekomen condensatieproducten zijn echter nog niet bruikbaar als biobrandstoffen. Via een katalytische hydrodeoxygenatie (HDO) reactie worden de dubbele bindingen en de zuurstofatomen verwijderd uit de structuren, zodat de componenten stabiel worden. De energiedensiteit en de lineariteit van de componenten nemen hierdoor toe.

Momenteel zijn de gebruikte katalysatoren voor de HDO gebaseerd op die van in de olieraffinaderijen. Dit zijn o.a. de dure edele metalen (Rh, Pt, Pd) of molybdeen bevattende katalysatoren zoals CoMoS of NiMoS. Tijdens de HDO-reactie met CoMoS of NiMoS katalysatoren moeten de katalysatoren in hun sulfide-vorm blijven. Door de verwaarloosbare hoeveelheid aan zwavel in de biomassa-producten zou een externe bron van zwavel, zoals H₂S, moeten toegevoegd worden. Bovendien kan het zwavel van het katalysatoroppervlak ontsnappen. Er treedt deactivatie van de katalysator en contaminatie van de productenstroom op. Onderzoek naar het gebruik van niet zwavel-bevattende transitiemetalen voor de HDO-reactie toonde aan dat nikkel-koper katalysatoren interessante kandidaten zijn [2]. In deze masterproef wordt er onderzoek gedaan naar het gebruik van Ni-Cu katalysatoren voor de aldolcondensatieproducten van biofurfural en aceton.

Dit werk is opgedeeld in een literatuurstudie en een praktisch gedeelte. De literatuurstudie start met een korte duiding waarom er voor biobrandstoffen gekozen wordt. Daarna wordt er overgegaan naar het beschrijven van enkele productieprocessen voor biobrandstoffen vertrekkende vanuit lignocellulose als biomassa. In wat volgt zal er gefocust worden op een deelstap uit een van deze processen, namelijk de katalytische hydrodeoxygenatie van aldolcondensatieproducten van bio-furfural en aceton. In de laatste hoofdstukken wordt er dieper ingegaan op katalyse en het gebruik van nikkel-koper gebaseerde katalysatoren voor deze reactie.

Het tweede deel van de masterproef bestaat uit het praktisch werk. Hierin worden nikkel-koper katalysatoren gesynthetiseerd. Er wordt gevarieerd in dragermateriaal, belading en Ni-Cu verhouding. De katalysatoren worden gekarakteriseerd. De gebruikte technieken zijn TPR, N₂O-titratie, N₂-sorptie en NH₃-TPD. De structuur- en oppervlakte eigenschappen worden besproken. In een laatste deel wordt een opbouw en beschrijving van een experimentele opzet voor katalytische performantietesten gedaan.

2 Literatuurstudie

In deze literatuurstudie wordt een korte duiding gegeven waarom er voor biobrandstoffen gekozen wordt. Vervolgens worden enkele productieprocessen voor biobrandstoffen vertrekkende vanuit lignocellulose als biomassa beschreven. Daarna wordt er gefocust op de katalytische hydrodeoxygenatie van aldolcondensatieproducten van bio-furfural en aceton. Dit is een deelstap uit een van deze productieprocessen. In de laatste hoofdstukken wordt er dieper ingegaan op katalyse en het gebruik van nikkel-koper gebaseerde katalysatoren voor de hydrodeoxygenatie-reactie.

2.1 Transportbrandstoffen

De transportsector is verantwoordelijk voor de grootste uitstoot van broeikasgassen, dat bevestigt het *European Environment Agency* EEA. [3]. De emissie afkomstig van luchtvaart, scheepvaart en baantransport komt neer op 27% van de totale uitstoot in Europa [4]. In Figuur 1 is te zien hoe deze emissie zich verder opdeelt in de transportsector. Baantransport en dan vooral de personenwagens zijn verantwoordelijk voor de meeste uitstoot van broeikasgassen in de sector. Desalniettemin mag het aandeel van het lucht- en zeetransport niet worden verwaarloosd.



Figuur 1: Aandelen in broeikasgasemissie voor transportsector (links) en baantransport (rechts) in 2016 [3]

Over de jaren heen is de uitstoot van broeikasgassen in de transportsector gestegen. Ondanks de technologische vooruitgang stoot Europa 26% meer uit vergeleken met de jaren 90, als er gekeken wordt naar baantransport en luchtvaart [3]. Europa wil hier verandering in brengen en publiceerde in 2011 '*The White Paper for Transport*'. De algemene doelstelling van deze publicatie is om tegen 2050 de emissie van broeikasgassen te verlagen tot 60% van de emissie in 1990 [3]. Door extra druk te zetten op de transportsector hoopt Europa op deze manier nieuwe en betere technologieën te kunnen ontwikkelen.

Een van deze technologieën zijn batterijen en de mogelijkheid tot elektrisch baantransport [5]. De batterijen zouden dan opgeladen kunnen worden via zonne-, water-, of windenergie. Personenwagens zijn al relatief bekend met deze technologie. Het marktaandeel van de elektrische auto's en plug-in hybrides in Europa bedroeg in 2017 ongeveer 1,5% en heeft een stijgende trend [6]. Er zijn echter nog problemen om deze technologie bij vrachttransport en vliegvaart te integreren, waaronder lange oplaadtijden, gigantische batterijen en de enorme belasting van het elektriciteitsnet [7].

Biobrandstoffen worden gezien als een meer ecologische tussenoplossing bij de overschakeling van fossiele brandstoffen naar eventuele elektrische varianten en vooral dan voor de vrachtwagens en vliegtuigen [8]. De commerciële brandstoffen voor vliegtuigen worden opgedeeld in twee types. Het kerosine-type bestaat uit een mengsel van componenten van 8 tot 16 koolstoffen [9]. Het nafta-type heeft een lager vriespunt en kan daardoor gebruikt worden tijdens vluchten op grotere hoogtes en koudere klimaten. De componenten in dit type bevatten 5 tot 15 koolstoffen [9]. De technologie en de chemie voor het produceren van de nodige energiedichte biobrandstoffen met het juiste aantal koolstoffen is echter nog niet voldoende om dit op een grootschalige en efficiënte manier te doen. Onderzoek naar het optimaliseren van de afzonderlijke deelstappen in het proces is nodig.

2.1.1 Voor- en nadelen van biobrandstoffen

Een eerste voordeel van het gebruik van biobrandstoffen is dat de verbrandingsmotor kan blijven gebruikt worden. De vrijstelling van CO₂ vindt nog steeds plaats, maar is over het geheel minder dan bij fossiele brandstoffen. De CO₂, aanwezig in de atmosfeer, wordt opgenomen door planten tijdens de groei. Deze planten worden geoogst en verwerkt tot biobrandstoffen die verbrand worden. Hierbij vindt emissie van CO₂ in de atmosfeer plaats, die weer kan gebruikt worden tijdens de groei van de volgende generatie planten [10]. Er is sprake van een koolstofkringloop die gesloten wordt. Bovendien is de emissie van SO_x lager dan bij de fossiele brandstoffen [11],[12]. Bij de verbranding van biobrandstoffen is de uitstoot van NO_x niet eenduidig hoger of lager dan bij fossiele brandstoffen [13]. De vorming van NO_x is namelijk afhankelijk van verschillende parameters, waaronder brandstofcompositie, motortechnologie en operatiecondities [13].

Een ander voordeel is dat biomassa een gelijkmatigere geografische verdeling heeft dan fossiele brandstoffen [14]. Zo wordt de import van deze laatste gereduceerd en kan de biomassa eventueel plaatselijk geteeld worden. Hierdoor worden landen onafhankelijker van de aanbieders van fossiele brandstoffen, zoals de oliestaten. Het is echter belangrijk om de aangeplante biomassa op een ecologische manier te planten en te onderhouden. Indien dit niet gebeurt, kan dit zware nadelige gevolgen veroorzaken voor mens en natuur [12]. Deze gevolgen zijn onder andere ontbossing, bodemmoeheid door te weinig wisselbouw en eutrofiëring bij het overmatig gebruik van meststoffen.

Naast bovengenoemde voordelen en eventuele gevolgen, zijn er ook enkele nadelen bij de integratie van biobrandstoffen in de maatschappij. De nodige investeringskosten zijn er daar één van, aangezien het onderzoek dat vooraf gaat, het bouwen van de industriële installaties, het commercialiseren van de producten, … moet gefinancierd worden. Een ander nadeel is de prijsstijging van voedsel- en voedergranen, oliehoudende zaden en plantaardige oliën door de toename van de productie aan eerste generatie biobrandstoffen [15]. De prijsstijging is te wijten aan het feit dat de biobrandstoffen geproduceerd worden uit grondstoffen die als voedsel kunnen dienen of die geteeld worden op grond waar voedsel op kan groeien. Tweede generatie biobrandstoffen worden gewonnen uit afvaloliën en - vetten, oogstresten of hout(afval) in plaats van uit speciaal daarvoor geteelde gewassen wat de concurrentie met de voedselvoorziening tegengaat [16]. Een nadeel hierbij blijft dat de exacte gevolgen van het grootschalig gebruik van biobrandstoffen nog niet gekend zijn.

2.2 Lignocellulose biomassa

Lignocellulose is een vorm van biomassa die kan gebruikt worden als grondstof voor biobrandstoffen. Het wordt teruggevonden in vezelhoudende gewassen en is voornamelijk opgebouwd uit cellulose, hemicellulose en lignine. Deze bouwstenen hebben elk hun eigen fysische en chemische karakteristieken [17], zoals te zien in Figuur 2. Hiernaast zijn in mindere mate nog andere stoffen aanwezig, zoals anorganische en laag moleculaire organische componenten.

Cellulose is het meest natuurlijk voorkomend polymeer ter wereld en is opgebouwd uit D-glucose eenheden. Deze moleculen vormen uiteindelijk lineaire polysacharide-ketens, waarbij er microfibrillen gevormd worden. Dit zijn lange, maar compacte semi-kristallijne structuren die zorgen voor een goede bestendigheid tegen spanning en zorgen ervoor dat cellulose niet oplosbaar is in water of een grote groep aan andere solventen [1].

Hemicellulose is opgebouwd uit vooral D-mannose en D-xylose, maar ook D-glucose, D-galactose, Larabinose, glucuronzuur en 4-O-methyl-glucuronzuur. Het voorkomen van de verschillende bouwstenen is afhankelijk van de plantensoort en het celtype [18]. Deze moleculen zijn verbonden via β -1,4- en β -1,3-glycosidische bindingen, waarbij er zich een complex heteropolysacharide vormt, hemicellulose genaamd [1]. Op deze natuurlijke polymeren zijn een groot aantal aan azijnzuur-eenheden gesubstitueerd [1]. Bij de hydrolyse van hemicellulose komen deze vrij, waarbij er op een hernieuwbare manier azijnzuur geproduceerd wordt. Dit wordt industrieel toegepast bij de productie van furfural uit biomassa [19].

Lignine wordt beschouwd als een van de enige duurzame bronnen voor aromaten. Het is een copolymeer bestaande uit verschillende fenyl-propaan monomeereenheden. Deze zijn para-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol en sinapyl alcohol [1]. Deze verschillende aromatische structuren zijn verbonden met β -O-4, α -O-4 en 4-O-5 bindingen, waardoor een groot amorf heteropolymeer gevormd wordt.



Figuur 2: Structuur van lignocellulose [20]

De semi-kristallijne cellulose microfibrillen zorgen voor de structuur van de plant en zijn omgeven door lignine. De hemicellulose heeft een amorfe structuur en bevindt zich zowel tussen de cellulose als de lignine, zodat het dienst doet als matrix. Chemisch gezien zijn er waterstofverbindingen aanwezig tussen de cellulose en lignine, maar ook tussen cellulose en hemicellulose [21]. De compositie van de biomassa varieert van plant tot plant, zoals te zien in Tabel 1 [1]. Daarenboven spelen de leeftijd en de teeltomstandigheden zoals het gebruik van meststoffen ook een rol bij de samenstelling.

Biomassa	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignine (%)
Pulp van uitgeperst suikerriet	40	24	25
Maïskolf	39	35	15
Loofhout (hybride populier)	44,7	18,6	26,4
Rijststro	35	25	12
Papier-resten	76	13	11

Tabel 1: Chemische samenstelling van verschillende lignocellulose biomassa's [1]

2.2.1 Productie van biobrandstof uit lignocellulose

Er zijn verschillende mogelijkheden om van lignocellulotische biomassa naar biobrandstoffen te gaan. In onderstaande paragrafen worden enkele technieken besproken. Deze zijn snelle pyrolyse en vergassing gevolgd door Fisher Tropsch. Bij deze technieken wordt de biomassa respectievelijk vergast in afwezigheid en aanwezigheid van zuurstof. Een andere techniek is de *aqueous-phase processing* techniek waarbij de biomassa gesplitst wordt in cellulose, hemicellulose en lignine.

2.2.1.1 Snelle pyrolyse

Pyrolyse is een thermische ontbinding van vaste biomassa in de afwezigheid van zuurstof bij temperaturen tussen de 400 en 600 °C. De biomassa, die bestaat uit o.a. hout, stro, palmolieresiduen en rijstschillen, wordt ontbonden in houtskool, bio-olie en gassen, zoals methaan, waterstof, koolstofmonoxide en koolstofdioxide [22]. Afhankelijk van de procescondities, zoals temperatuur en verblijftijd, varieert het aandeel gas, bio-olie en houtskool [23]. Snelle pyrolyse, voor de productie van bio-olie, is interessant, omdat de vloeistof kan worden opgeslagen, getransporteerd en gebruik kan worden voor de productie van energie en chemicaliën. Het is hierbij belangrijk de juiste procescondities in te stellen [23].

- Gecontroleerde reactietemperatuur van rond de 500 °C voor maximale vorming van de bio-olie fractie
- Verblijftijd van de dampfractie van minder dan 2 seconde om secundaire reacties te vermijden
- Snelle verwijdering van kool om de kraking van dampen te minimaliseren
- Snelle koeling van de dampen voor de afscheiding van de bio-olie
- Hoge warmtetransportsnelheden aan het oppervlak van de biomassa

Er zijn verschillende soorten reactoren die hierbij kunnen aangewend worden zoals *bubbling fluid beds*, circulerende wervelbedden, roterende kegels en *entrained flow* [23]. De circulerende

wervelbedreactoren zouden als voordeel hebben dat ze grote verwerkingscapaciteiten aankunnen. Figuur 3 geeft een schematische voorstelling van een circulerende wervelbed reactor weer.



Figuur 3: Schematische voorstelling van snelle pyrolyse met een circulerende wervelbed reactor [23]

De biomassa wordt voor de reactie gedroogd om het watergehalte in de geproduceerde bio-olie te minimaliseren. Bovendien wordt ze gemalen tot partikels van 3 mm [23]. Dit bevordert de warmteoverdracht en de reactiesnelheid. De warmte in de reactor wordt bekomen door de recirculatie van warm zand dat in een secundaire houtkoolverbrander wordt opgewarmd. Deze verbranding moet nauwkeurig gecontroleerd gebeuren, zodat de temperatuur, warmte-overdacht en zandflow naar de eerste reactor ervoor zorgen dat de procescondities gehaald worden [23]. Na de eerste reactor wordt de vaste fase van de dampfase gescheiden met een cycloon. De bio-olie wordt bekomen door door *quenching*, waarbij na elektrostatische precipitatie, het nog overblijvende warme gas gerecirculeerd wordt naar de eerste reactor [23].

De bekomen bio-olie, ook wel pyrolyse-olie genoemd, is een mengsel van verscheidene moleculen die grote hoeveelheden aan zuurstofhoudende verbindingen bevat. Dit zijn onder andere ketonen, aldehyden en carbonzuren. Het hoge zuurstofgehalte zorgt ervoor dat de bio-olie niet direct bruikbaar is als transportbrandstof of grondstof voor chemicaliën [24]. Enkele problemen met deze bio-olie zijn o.a. de lagere energiedensiteit in vergelijking met diesel, de aanwezigheid van zowel polaire en apolaire componenten, lage pH en hoge reactiviteit. Deze laatste eigenschap heeft tot gevolg dat de bio-olie niet stabiel is en dat sommige componenten nog kunnen polymeriseren. Bovendien kan de polariteit problemen veroorzaken door fasescheidingen en geeft de zuurtegraad van enkele aanwezige componenten problemen bij transport, stockage en verwerking door corrosieverschijnselen [24].

De stabiliteit van de pyrolyse-olie kan verbeterd worden door het zuurstofgehalte te verlagen. Twee routes voor het opwaarderen worden overwogen, namelijk katalytische hydrodeoxygenatie (HDO) en zeolietkraken [11]. HDO-reacties hebben een grote hoeveelheid H₂ nodig, wat het grootste nadeel is

van deze technologie [25]. Bovendien zijn de investeringskosten en operationele kosten hoog door de benodigde druk (100-200 bar) en temperatuur (300-500 °C) [25]. De gebruikte katalysator moet stabiel zijn in de bio-olie en goede conversies halen. Uiteindelijk zouden de reactieproducten van de bio-olie bruikbaar zijn als transportbrandstoffen. Zeolietkraken is een alternatieve methode waarbij zeolieten gebruikt worden voor deoxygenatie-reacties. Bij deze route is er geen H₂ nodig en kan gewerkt worden bij atmosfeerdruk. Koolstofafzetting leidt echter tot een zeer korte levensduur van de zeolieten. Bovendien heeft de geproduceerde bio-olie een lage H/C verhouding doordat geen extra H₂ wordt geleverd. Over het algemeen is de olie na zeolietkraken van lage kwaliteit, met verbrandingswaarden die 25% lager zijn dan aardolie [11]. Van de twee bovengenoemde routes lijkt HDO het beste potentieel te hebben, aangezien zeolietkraken geen brandstoffen kan produceren van acceptabele kwaliteit met de huidige infrastructuren.

Op onderzoeks- en industrieel niveau variëren de technologische ontwikkelaars voor dit proces van universiteiten tot commerciële bedrijven. Onderzoek naar de verschillende reactordesigns, opschaling en optimalisatie zijn nog steeds nodig. Het Nederlandse bedrijf Nettenergy patenteerde hun eigen ontwikkelde PyroFlash technologie om verschillende soorten biomassa om te zetten naar bio-olie, houtskool en gas [26]. Hierbij ontwikkelden ze een compact en robuust design, zodat deze mobiel is. De installatie kan 100 kg/u biomassa verwerken. Het doel van het bedrijf is om de PyroFlash technologie te verbeteren en verschillende types biomassa te testen. Daarnaast wil het met hun mobiele installatie aantonen dat de biomassa lokaal kan worden omgezet [27].

2.2.1.2 Het Fisher Tropsch proces

Een welgekende techniek voor het maken van vloeibare koolwaterstofbrandstoffen uit syngas (CO en H₂), afkomstig van vergassing van biomassa, is het Fisher Tropsch (FT) proces. Aan de hand van de schematische voorstelling, weergegeven in Figuur 4, wordt het proces besproken. In een eerste stap wordt de biomassa gedroogd en fijngemalen. In een vergasser wordt de biomassa bij temperaturen van rond de 1300 °C omgezet met zeer zuiver zuurstof en stoom tot syngas [28]. Dit syngas wordt nu gezuiverd van: organische onzuiverheden, zoals teer, benzeen, tolueen en xyleen (BTX); anorganische onzuiverheden zoals H₂S, HCI, COS, NH₃, ...; andere onzuiverheden zoals roet en as. De zuivering is nodig doordat de onzuiverheden de activiteit van de katalysator en dus de conversie verlagen [29]. Naast zuivering wordt er ook een water-gas shift uitgevoerd. Het aandeel van CO wordt hierbij verlaagd en dat van H₂ wordt verhoogd via de reactie: CO + H₂O \leftrightarrows CO₂ + H₂. Dit wordt gedaan omdat syngas, afkomstig van biomassa, een H₂/CO ratio heeft rond de 0,5 en FT-syntheses een ratio nodig hebben tegen de 2 [25],[29].

Het gezuiverde syngas wordt op 10 tot 60 bar gebracht. FT-reactoren worden opgedeeld op basis van hun reactietemperatuur. Een reactor bij hoge temperaturen gebruikt een Fe-katalysator en werkt bij een temperatuur van rond de 340 °C. De reactieproducten zijn vooral olefines en benzine [29]. Bij de lage temperatuur methode is de temperatuur in de reactor 200-240 °C. De FT-katalysatoren zijn dan Fe, Co-gebaseerd en uitgebreid onderzocht in de literatuur [28]. Hierbij worden diesel en lineaire *waxen* geproduceerd [29]. FT-reacties geven dus verschillende reactieproducten, waarbij de exacte structuur van deze niet te controleren is. Via gekende raffinage processen worden deze opgewaardeerd. Zo zijn de producten van de hydrokraking en isomerisatie, na destillatie, bruikbaar als vliegtuigbrandstof, diesel en smeermiddelen [28].



Figuur 4: Schematische voorstelling van het Fisher Tropsch proces [28]

BioTfuel, een project van Total en 5 andere bedrijven, is gefocust op het ontwikkelen en commercialiseren van een technologie voor de conversie van biomassa in biobrandstoffen via thermochemische conversie [30]. Het doel is om 200 kton per jaar aan biobrandstoffen te maken. In 2020 zou de marktintroductie plaatsvinden. De voorbehandeling zal doorgaan in Venette (Frankrijk), de vergassing, zuivering en synthese op de site van Total in Duinkerke (Frankrijk). De BioTfuel vergassingsreactor wordt de Prenflo PSG genoemd. Het is een entrained-flow vergasser die met zuurstof doorblazen wordt. De reactor is te zien in Figuur 5. Bovenaan de reactor komt de biomassa toe. Een partiele oxidatie met zuivere zuurstof gaat door. Het voordeel van de afwezigheid van stikstof is dat de grootte van de installatie kan gereduceerd worden en dat er minder degradatie van de katalysators optreedt in volgende processen. Een ander voordeel van deze reactor is de aanwezigheid van een 'membraan-wand'. Hierbij stroomt er water langst de buitenzijde van de reactorwand, waarbij hoge druk stoom geproduceerd wordt. Door de afkoeling ontstaat op de binnenwand een dunne vaste fase aan biomassa. Deze dunne laag zorgt ervoor dat de reactorwand geen onderhoud nodig heeft en het de volledige levensduur van het project kan doorstaan. Na de reactor wordt het syngas gekoeld tot temperaturen van 220 °C (zie rechts op Figuur 5). Dit wordt gedaan door quenching met water. Zo is het syngas gesatureerd aan water en kan het de water-gas shift reactie ondergaan.



Figuur 5: Prenflo PSG vergassingsreactor [31]

2.2.1.3 Valorisatie van bio-furfural met behulp van hydrodeoxygenering - aqueous-phase processing

In deze masterproef wordt er niet uitgegaan van bio-olie, die via snelle pyrolyse gemaakt wordt of uit eindproducten van FT. In '2.2.1.4 Vergelijking van de verschillende technieken' wordt vermeld waarom de *aqueous-phase processing* techniek gekozen wordt. In deze paragraaf worden eerst de technische details besproken. Deze alternatieve route wordt weergegeven in Figuur 6.

Voorbehandeling

De lignocellulose wordt voorbehandeld, waarbij een scheiding van hemicellulose met lignine en cellulose plaatsvindt. Als eerste stap wordt een combinatie van hakselen en malen toegepast, zodat de biomassa in grootte gereduceerd wordt. Dit bevordert de verdere behandeling. Hemicellulose kan in een volgende stap van lignine en cellulose gescheiden worden met behulp van stoom. Dit is de meest gebruikte methode [32]. De biomassa wordt hierbij in contact gebracht met gesatureerde stoom op hoge druk (160-260 °C, 0,69-4,83 MPa) [32]. Hierna wordt de druk sterk gereduceerd naar atmosferische druk, waardoor de biomassa gesplitst wordt in cellulose, lignine en hemicellulose. De hemicellulose is oplosbaar in water en ondergaat in een volgende stap hydrolyse in zuur milieu [32]. Hierbij ontstaan onder andere de monosachariden: L-arabinose en D-xylose [19]. Naast het gebruik van lignocellulose, kunnen ook afvalstromen van brouwerijen, de papierindustrie, houtindustrie en landbouwindustrie gebruikt worden als grondstof [33],[34].



Figuur 6: Overzicht van de voorgestelde technologie voor de productie van furfural vliegtuigbrandstoffen en azijnzuur uit lignocellulose [35]

Dehydratatie

L-arabinose en D-xylose worden vervolgens gedehydrateerd tot furfural. De verschillende reacties van D-xylose naar furfural zijn weergegeven in Figuur 7. De dehydratatie van L-arabinose verloopt gelijkaardig. Op industrieel niveau is de keuze van de katalysator beperkt tot H₂SO₄ en H₃PO₄ [19]. Het gebruik van HCl zou voor problemen zorgen in verband met corrosie en HNO₃ leidt tot nitrering [36]. Afhankelijk van het proces kan de reactie ook doorgaan zonder toevoeging van deze katalytische zuren. De zuurtegraad van het medium wordt dan bekomen door de aanwezigheid van carbonzuren, bijvoorbeeld azijnzuur, uit de voorgaande hydrolyse-reactie van de hemicellullose.



Figuur 7: Reacties van D-xylose naar furfural [19]

De bekomen furfuralstroom wordt vervolgens geëxtraheerd met tetrahydrofuraan (THF). Het extract bestaat nu uit furfural, THF en een kleine hoeveelheid aan water. Een voordeel van het gebruik van deze extractiestap zou het dalend energieverbruik zijn in vergelijking met de industrieel ontwikkelde processen voor furfuralproductie, zoals het Stake en SupraYield proces [36]. Zowel bij de productie van furfural als de opzuivering is bij deze een grote hoeveelheid aan stoom nodig, waardoor de energiekost

hoog oploopt. Een ander voordeel is dat de extractie samen met de dehydratatiereactie kan doorgaan. Hierbij worden nevenreacties onderdrukt, doordat furfural overgaat naar de extractfase [37]. Zo wordt onder andere de *cross*-polymerisatie van furfural en D-xylose gelimiteerd. De selectiviteit naar furfural stijgt hierdoor. Er zal dan gebruik moeten gemaakt worden van een tweefasige reactor. Labo-onderzoek naar het gebruik van een Scheibel extractiekolom als tweefasige reactor voor de furfural productie werd al gedaan [38]. Op industrieel niveau wordt deze productiewijze van extractie-reactie nog niet toegepast.

Aldolcondensatie

De bekomen furfuralstroom wordt in een volgende stap gemengd met aceton waarbij via een aldolcondensatie reactieproducten bekomen worden die 8 tot 13 koolstoffen bevatten. De aceton die gebruikt wordt is bij voorkeur op een hernieuwbare manier geproduceerd. Dit kan uit hernieuwbare azijnzuur of via de fermentatie van suikers [39]. Zo werkte *Celtic Renewables*, een Schots whisky-bedrijf, samen met het Gentse *Bio Base Europe Pilot Plant* om via fermentatie uit een afvalstroom aceton, butanol en ethanol (ABE) te produceren [40].

Een aldolcondensatie is een reactie tussen twee carbonylverbindingen. Dit zijn aldehyden of ketonen. Deze worden aan elkaar gekoppeld, waarbij een nieuwe koolstof-koolstof verbinding ontstaat. De voorwaarde voor het doorgaan van deze reactie, is de aanwezigheid van een α -waterstof. Dit is een waterstofatoom dat gebonden is op de koolstof naast de carbonylfunctie. De molecule die deze α -waterstof bezit, heeft een keto-enoltautomerie. Indien de molecule zich in de enolvorm bevindt, gedraagt de dubbele binding zich als nucleofiel. De carbonyl in het systeem gedraagt zich als elektrofiel die de enol zal aanvallen. De twee moleculen vormen nu een nieuwe koolstof-koolstof verbinding. In Figuur 8 is een algemeen reactieschema weergegeven.



Furfural is een heterocyclisch aldehyde en aceton is een keton met α-waterstoffen. Deze moleculen kunnen dus aldolcondenseren. Bij de reactie wordt er gebruikt gemaakt van katalysatoren om de reactie sneller te laten doorgaan. Een gekende homogene katalysator is NaOH, maar het gebruik van deze draagt bij tot milieuvervuiling [42]. Een veelbelovend en sterk onderzocht alternatief zijn de vaste katalysatoren. Voorbeelden hiervan zijn: MgO, MgO-ZrO, ZnO, TiO₂, Mg-Al-oxiden, geamineerde silicamaterialen enzovoort [43],[44]. Hierbij wordt vooral gekeken naar selectiviteit en stabiliteit. Kennis over de stabiliteit van de katalysator is van belang, omdat er in de voeding, naast furfural, aceton en THF, een kleine hoeveelheid water aanwezig is. De volledige extractie van het water is niet mogelijk door de hoge werkingskosten. Bovendien is water een mogelijk reactieproduct. In Figuur 9 is het reactieschema van aceton met furfural weergegeven. Ook enkele mogelijke nevenreacties zijn te zien. Het voorkomen van deze zou o.a. afhankelijk zijn van de sterkte van de basische sites en de hydrofobiciteit van de katalysator.

Hoofdreactie - H₂O CH₃ Kata Kata FAc Furfural Aceton H₂O Kata F₂AC Mogelijke nevenreacties - H₂O (B) Kata Kata Aceton Aceton Diacetonalcohol Mesityloxide ÇH₃ - H₂O (C) CH₂ Kata FAc Aceton 6-(2-furyl)-4-methylhexa-3,5-dieen-2-on Kata (D) Carbonyl componenten Polymeren Meervoudige condensaties

Figuur 9: Reactieschema voor de aldolcondensatie van furfural en aceton. (A) aldolcondensatie tussen furfural en aceton, (B) zelfcondensatie van aceton, (C) condensatie tussen 4-(2-furanyl)-3-buteen-2-on (FAc) en aceton, (D) meerdere aldolcondensaties tussen verschillende carbonylverbindingen [45]

Hydrodeoxygenatie

De condensatieproducten met 8 tot 13 koolstofatomen ondergaan vervolgens een reactie met H₂. In vergelijking met de bio-olie (via snelle pyrolyse) gaat dit door bij mildere condities. Er treedt hydrogenatie, HDO en hydroisomerisatie op bij lage temperatuur (T < 250 °C) om de energiedensiteit en lineariteit van het mengsel te verbeteren, zodat het stabiel wordt [35]. De HDO-reactie wordt verder besproken in '2.4 Katalystische hydrodeoxygenatie'.

Cellulose-stroom

De cellulose worden op een andere manier verwerkt. Er wordt gestart met een hydrolyse, waarna er gedroogd wordt. Via hydrogenatie, decarboxylatie en oligomerisatie wordt een stroom aan vertakte alkenen bekomen. Deze wordt samen met de hemicellulose-stroom omgezet naar lineaire en vertakte alkanen [35]. Deze zijn bruikbaar als brandstoffen voor vliegtuig- en dieselmotoren.

De productieroute heeft veel potentieel. In een technisch-economische analyse van dit proces in 2014 werd berekend dat de minimale verkoopprijs voor vliegtuigbrandstof 1,10 €/l zou bedragen [35]. Door verbeteringen in te voeren, zoals de edele katalysatoren in te wisselen voor goedkopere alternatieven en de waterstromen te recupereren, zou de minimale verkoopsprijs zakken naar 0,67 €/l [35].

2.2.1.4 Vergelijking van de verschillende technieken

In Tabel 2 zijn verschillende voor- en nadelen van elke techniek opgesomd. FT-synthese en snelle pyrolyse hebben als grote voordeel dat al de lignocellulotische biomassa kan worden gebruikt. De *aqueous-phase proccesing* techniek heeft dit niet. Deze kan enkel de hemicellulose en cellulose fractie gebruiken. Er zijn hierdoor verschillende intensieve voorbehandelingen nodig, zoals hydrolyse. Het grote voordeel van deze techniek zijn de mildere reactiecondities en de mogelijkheid tot chemische controle en hoge selectiviteit tot de beoogde brandstoffen. Het optimaliseren van de verschillende deelprocessen is hierbij noodzakelijk. In wat volgt wordt dan ook dieper ingegaan op deze techniek en dan vooral op het gebruik van katalysatoren voor de HDO van de aldolcondensatieproducten.

Proces	Voordeel	Nadeel
Snelle pyrolyse	Volledig gebruik van lignocellulose- biomassa mogelijk	Voorbehandeling nodig: drogen en malen
	Eenvoudig proces, lage kapitaalinvestering	van bio-olie vereist grote hoeveelheden H ₂ en is een grote kost
	Aandeel vast/vloeibaar/gas afhankelijk van de reactiecondities	Niet direct bruikbaar als transportbrandstof
	Kan bron zijn voor chemicaliën	Strenge reactiecondities
		Geen controle over de chemische structuur van de reactieproducten
		Compositie van de bio-olie afhankelijk veel factoren, o.a. grondstoftype, opslagcondities,
Fisher Tropsch	Vergassing aan begin van het proces zorgt voor flexibel grondstofgebruik - alles wordt vergast	Compositie van het gas na vergassing afhankelijk van o.a. : grondstof- compositie, vochtinhoud grondstof, druk, temperatuur,
	Geen externe bron van H2 nodig	Syngas moet gezuiverd worden voor dat het naar FT-reactor mag
		Verscheidene eindproducten die verder moeten worden opgewaardeerd
		Geen controle over de chemische structuur van de reactieproducten
		Grote productiekost door de complexiteit van het proces is limiterende factor bij het commercialiseren van het proces
Aqueous-phase processing	Controle van chemische structuur d.m.v. katalyse	Meerdere stappen nodig om van biomassa naar brandstoffen te gaan
	Mogelijkheid tot maken van chemicaliën en brandstoffen	Voorbehandeling en hydrolyse van de grondstoffen is kostelijk
	Mildere reactiecondities, betere controle van conversie en selectiviteit (in vgl. met snelle pyrolyse en FT)	Niet alle lignocellulose kan gebruikt worden (geen lignine)
		Bijkomende chemicaliën nodig, o.a. aceton, solventen
		Reeks van reacties nodig om transportbrandstoffen te bekomen: C-C koppeling, zuurstof-verwijdering

2.3 Katalyse

De HDO-reactie bij de *aqueous-phase proccesing* techniek zal gebruik maken van een katalysator. In dit deel wordt getracht de werking en opbouw van een katalysator toe te lichten. Een heterogene katalysator is vaak opgebouwd uit een dragermateriaal en een of meerdere metalen. Er wordt dan respectievelijk gesproken over mono- en bimetallische katalysatoren. Zijn de katalysatoren in dezelfde fase aanwezig als het reagens, dan wordt er gesproken over homogene katalyse. Bij een verschillende fase spreekt men over heterogene katalyse. De laatste jaren worden goedkope bimetallische nikkel-koper katalysatoren onderzocht voor de HDO-reactie. Hierbij is het belangrijk het effect van water in kaart te brengen. Water wordt zowel gevormd bij de aldolcondensatie van furfural en aceton als bij de HDO-reactie achteraf. Een uitgebreide studie op de selectiviteit, activiteit en stabiliteit van de katalysatoren is vereist.

2.3.1 Algemene werking van een katalysator

Een chemische reactie is gekenmerkt door zijn eigen reactiemechanisme. Reagentia A en B zullen reageren tot een intermediair $[AB]^{\neq}$ en uiteindelijk reageren naar het product P. Figuur 10 toont een hypothetisch energiediagram van de reactie, hier een éénstapsreactie. Om van de reagentia over te gaan naar het intermediair $[AB]^{\neq}$ is er energie nodig. Deze wordt voorgesteld als de activeringsenergie E_a. Hoe kleiner deze waarde, hoe sneller de reactieproducten gevormd worden. De wet van Arrhenius geeft het exponentiële verband van de reactiesnelheidsconstante k en de activeringsenergie weer. Uit deze wet is er te zien dat de snelheidsconstante zal toenemen met toenemende temperatuur en een kleinere activeringsenergie [46].



Reactieverloop

Figuur 10: Schematische voorstelling: reactie-energie bij een gekatalyseerde en niet-gekatalyseerde reactie [46]

Op economisch en ecologisch vlak is het interessant om bij een reactie met een hoge activeringsenergie katalysatoren te gebruiken. Een katalysator neemt deel aan de reactie, maar wordt hierbij niet verbruikt. Het zorgt ervoor dat de reactie plaatsvindt via een alternatieve weg, waarbij de nieuwe
activeringsenergie E_{a,k} lager is dan de oorspronkelijke E_a (zie Figuur 10). De reactie zal dan bij mildere condities kunnen doorgaan. Een goede katalysator wordt gekenmerkt door een hoge activiteit, waarbij er slechts een kleine hoeveelheid nodig is om de reagentia om te zetten naar hun producten. Daarnaast zijn de stabiliteit, selectiviteit en vorm ook belangrijke eigenschappen.

2.3.2 Homogene vs. heterogene katalyse

Er wordt een onderscheid gemaakt tussen homogene en heterogene katalyse. Homogene katalysatoren zijn in dezelfde fase aanwezig als het reactiemedium. Een voordeel hierbij is dat ze vaak uniform verspreid zijn in het mengsel. Het contact tussen de katalysator en de reagentia is niet gelimiteerd door stoftransport of diffusie. Elke entiteit zal zich gedragen als actief centrum waar de reactie kan plaatsvinden. De selectiviteit en activiteit van de katalysator zijn gemiddeld beter dan bij heterogene katalysatoren. Een groot nadeel van homogene katalyse is de herwinning. Vaak gaat dit gepaard met complexe en energie-intensieve scheidingsmethodes. Dit maakt het gebruik en hergebruik van deze katalysatoren duur [47].

Heterogene katalysatoren bevinden zich dan weer in een andere fase dan het reactiemedium. De scheiding gaat gemakkelijk en de katalysatoren zijn daardoor beter beschikbaar voor hergebruik. Nadelen zijn echter mogelijke oppervlaktevervuiling en deactivatie [47]. Een groot deel van de industrie maakt gebruik van dit soort katalyse. Hierbij zal de katalysator een vaste fase zijn, waarbij het reactiemedium vloeibaar of gasvormig is. Ook in deze masterproef wordt er geopteerd voor heterogene katalyse.

2.3.3 Deactivatie

Zoals eerder vermeld is het bij katalysatoren opletten voor deactivatie. De stabiliteit van een katalysator is een maat voor de levensduur ervan. Het is belangrijk dat deze zo hoog mogelijk is. Dit niet alleen omdat katalysatoren vaak duur zijn, maar ook omdat de regeneratieprocedure tijd en geld kost. Deactivatie kan op verschillende manier gebeuren. Enkele fenomenen zijn sintering, porie blokkering en vergiftiging [48]. Deze zijn weergegeven in Figuur 11.



Figuur 11: Oorzaken van deactivatie visueel voorgesteld [49]

Vergiftiging van een katalysator treedt op wanneer er een sterke adsorptie van onzuiverheden op het oppervlak plaatsvindt. Hierbij worden de actieve plaatsen geblokkeerd. De onzuiverheden bevinden zich meestal in de voeding, waardoor een voorbehandeling van de deze de beste manier is om dit fenomeen tegen te gaan [48],[49]. Een ander fenomeen is vervuiling. Dit is het afzetten van deeltjes op het katalysatoroppervlak. De poriën worden geblokkeerd, waardoor de activiteit zal afnemen. Een bekend voorbeeld is de vorming van cokes bij hoge reactietemperaturen en lange verblijftijden in de reactor. In de aanwezigheid van zure sites, zoals bij alumina of zeolieten, komt dit vaak voor. De beste manier om deze vorming tegen te houden, is het controleren en optimaliseren van de reactiecondities [49]. Zo is het verlagen van de reactietemperatuur en de contacttijd gunstig om cokesvorming tegen te gaan.

Thermische degradatie treedt op bij verhitting van de katalysator. Het kan voorkomen tijdens de bereiding, reactie of regeneratie. Indien het materiaal tot net onder zijn smeltpunt verhit wordt, kan er sintering plaatsvinden. Door de groei van kristallen, van het dragermateriaal of de actieve fase, daalt het actieve oppervlak van de katalysator [50]. Bij toenemende temperatuur, dalende deeltjesgrootte en groter contact tussen de deeltjes, zal de sinteringsnelheid toenemen [50].

Mechanische deactivatie is gerelateerd aan de sterkte van de katalysator. Het is belangrijk dat de katalysator bestendig is tegen drukkrachten, bijvoorbeeld voor tijdens transport of het laden in de reactor. De vorm van de katalysator beïnvloedt de mechanische sterkte. Zo is een sferische vorm de meest gunstige. Bovendien is sterkte ook gerelateerd aan porositeit. Macroporiën zullen de sterkte verminderen [49].

Een reactiemedium kan corrosief zijn. Bij een bepaalde pH kan het zijn dat een materiaal (metaal, keramiek) zal corroderen. Bij alumina gebeurt dit bij een pH van boven de 12 en onder de 3. Ook leaching kan plaatvinden. Leaching is het verliezen van actieve sites van een katalysator doordat deze overgaan naar de vloeibare fase. IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) definieert het als een extractie waarbij vaste materialen oplossen in een vloeistof waarin het niet volledig oplosbaar is [51]. Dit kan via twee mechanismen: de component is direct oplosbaar in de vloeibare fase of zal een reactie ondergaan met stoffen uit het medium (solvent, zuren of basen), zodat het reactieproduct oplosbaar is [51]. Het controleren van de procescondities kan leaching voorkomen [49]. Het fenomeen hangt namelijk af van verschillende factoren van het reactiemedium: pH, oxidatiepotentiaal, aanwezigheid van chelaatvormers, temperatuur en aanwezigheid van ionen [51]. Leaching zorgt voor een daling van de levensduur van de katalysator. Naast dit economisch probleem, kunnen ook milieuproblemen optreden door de aanwezigheid van uitgeloogde toxische componenten in de productenstroom [51]. Deze componenten, bijvoorbeeld zware metalen, moeten dan zorgvuldig verwijderd worden.

2.3.4 Mono- en bimetallische katalyse

De combinatie van twee metalen op een dragermateriaal, een bimetallische katalysator genaamd, kan gunstige effecten met zich meedragen in vergelijking met monometallische katalysatoren. Het kan resulteren in een toename van de katalytische activiteit, een verhoging van de selectiviteit naar gewenste producten en een verbetering van de stabiliteit van de katalysator. De oorzaken worden toegeschreven aan complexe interacties tussen de metalen. Deze worden opgedeeld in vijf fenomenen [52].

- 1) Geometrische effecten: het promotormetaal verandert de geometrie van de actieve plaatsen van het actieve metaal
- 2) Elektronische effecten: elektronenoverdracht tussen het promotormetaal en het actieve metaal zorgt voor een verandering in elektron-eigenschappen
- 3) Stabilisatie effecten: het promotormetaal zorgt voor een verbeterde stabiliteit van het actieve metaal
- 4) Synergetische effecten: beide metalen zullen deelnemen in de chemische binding met vorming van de reactie-intermediairen en transitietoestanden
- 5) Bifunctionele effecten: ieder metaal heeft een verschillende functie in het reactiemechanisme

De activiteit en selectiviteit worden beïnvloed door de geometrische en elektronische effecten, terwijl stabilisatie effecten de stabiliteit van de katalysator verbeteren. Synergetische en bifunctionele effecten zorgen voor een verbetering in reactiesnelheden of creëren nieuwe reactiepaden [52]. Een ander gevolg van het inbrengen van een tweede metaal, is de daling van de reductietemperatuur. In deze masterproef wordt er gewerkt met bimetallische nikkel-koper katalysatoren. Info over de reductietemperatuur van de katalysatoren kan worden verkregen via temperatuur-geprogrammeerde reductie (TPR) analyses. Studies toonden aan dat het inbrengen van koper bij nikkel de reductietemperatuur verlaagd [53],[54]. Figuur 12 toont TPR profielen van 90% beladingen op silica. De reductietemperatuur van de nikkel katalysator ligt rond een temperatuur van 420 °C, terwijl dit bij de koper en nikkel-koper katalysatoren rond de 320 °C ligt.



Figuur 12: TPR profielen 90% belading: (1) Cu-SiO₂, (2) NiCu-SiO₂ (30:60), NiCu-SiO₂ (45:45) en (4) Ni-SiO₂ [53]

2.3.5 Dragermaterialen

Dragermaterialen hebben een tweevoudige functie. Als eerste dienen ze als bed voor de metalen. Het voordeel hiervan is dat er lagere hoeveelheden van het actieve metaal nodig zijn doordat deze als kleine metaalpartikels op het dragermateriaal gedispergeerd zijn. Het gebruik van een drager vergroot ook het beschikbare metaaloppervlak, wat vaak een toename in katalytische activiteit veroorzaakt. Een ander voordeel is dat ze de katalysator mechanisch robuuster maken [55]. De tweede functie van de drager is het introduceren van nieuwe actieve sites. Deze kunnen zuur, basisch of amfoteer zijn. Deze eigenschappen zullen invloed uitoefenen op de activiteit, selectiviteit en stabiliteit van de katalysator. Het is dus belangrijk om hun invloed te onderzoeken op het gehele proces.

2.3.5.1 Silica

Siliciumdioxide (SiO₂), ook wel bekend als silica, is een veelvoorkomende verbinding op aarde. Het heeft een hoge thermische stabiliteit en een groot specifiek oppervlak, tot 1000 m²/g. Een bekende variant van dit dragermateriaal is mesoporeus SBA-15. Dit is een geordend mesoporeus materiaal met excellente eigenschappen. De afkorting staat voor *Santa Barbara Amorphous*. Het heeft een hoge thermostabiliteit, een groot specifiek oppervlak (>700 m²/g) en een goed gedefinieerd mesoporeus systeem (4-30 nm). Dit dragermateriaal kan bovendien alumina opnemen in de structuur en zo zure sites creëren. Dit wordt dan Al-SBA-15 genoemd [56].

Silicagel is een poreuze en amorfe vorm van silica. Het kan synthetisch gemaakt worden startende vanuit natriumsilicaat (Na₂SiO₃). Elke silicagelkorrel heeft een vast netwerk van silicium- en zuurstofatomen waarbij aan de buitenste siliciumatomen hydroxylgroepen aanwezig zijn. Deze geven de silica polaire eigenschappen. Hierdoor wordt in de poriën vocht aangetrokken en vastgehouden door fysische adsorptie en capillaire condensatie [57].

2.3.5.2 γ-Alumina

Er bestaan verschillende kristalroosters van alumina (Al₂O₃). Bij de dragermaterialen is γ -alumina de belangrijkste door de interessante eigenschappen. Zo heeft het een specifiek oppervlak en porievolume van respectievelijk onder de 250 m²/g en 0,50 cm³/g [22]. Bij temperaturen hoger dan 1000 °C transformeert γ -alumina naar α -alumina. Door deze transformatie en sintering verkleint het specifieke oppervlak [58]. Hierdoor zal de efficiëntie van de katalysator dalen. Alumina heeft zure sites (Brønsted en Lewis) en is hard en slijtvast. Naast deze goede materiaaleigenschappen heeft alumina ook het voordeel goedkoop te zijn in aankoop.

2.3.6 Nanopartikel katalysatoren

Binnen het onderzoeksgebied van katalyse is de interesse in nanopartikels groot. Aan de basis van deze interesse ligt het idee dat de reactie enkel doorgaat tussen het actief contactoppervlak van de katalysator en het reactiemedium. Afhankelijk van de reactie kan de reactiesnelheid al dan niet veranderen in functie van de partikelgrootte van de katalysator. Er bestaan hierin verschillende klassen. In de eerste klasse daalt de reactiesnelheid met afnemende partikelgrootte. Dit kan door een maximum gaan of gelijkmatig afnemen. Bij een tweede klasse stijgt de reactiesnelheid met afnemende partikelgrootte wordt dit '*structure/size insensitive*' genoemd [59]. Dit is de derde klasse.



Figuur 13: Bimetallische katalysatoren in legeringsvorm (links) en core-shell structuren (rechts)

Naast de partikelgrootte heeft ook de structuur van de katalysator mogelijks effect op de katalytische activiteit. Bimetallische legeringskatalysatoren en *core-shell* katalysatoren zijn voorbeelden van katalysatorstructuren en zijn weergegeven in Figuur 13. De legeringskatalysatoren zijn vaak gebruikte heterogene katalysatoren en kunnen meestal gemakkelijk gesynthetiseerd worden. Deze kunnen bijvoorbeeld gemaakt worden vertrekkende vanuit een gemengde metaalprecursoroplossing, gevolgd door een gezamenlijke reductiestap. De synthese van *core-shell* structuren is meetstal complexer en wordt in het volgende deel meer toegelicht.

2.3.6.1 Core-shell structuren

Een speciale structuur van de nanopartikels is de *core-shell* structuur. Hierbij bestaat de kern uit het ene metaal, waarrond een schil van een ander metaal aanwezig is. Kerngrootte, schildikte, vorm en oppervlakte-eigenschappen kunnen via de gepaste synthese worden ingesteld [60]. Zo beïnvloeden het reactiemedium, de temperatuur, het type reductans, ... de reactiekinetiek en zorgen ze voor verschillende eigenschappen in de deeltjesgroei, grootte, vorm en de daarbij horende chemische, fysische en optische eigenschappen [61]. Dit maakt de synthese een complex gegeven in vergelijking met de synthese van legeringen op een poreuze drager, zoals de meeste heterogene katalysatoren [60].

Core-shell syntheses passen een andere techniek toe dan de legeringskatalysatoren. De schil en kern worden apart aangemaakt, waardoor er dus een aparte belading- en reductiestap voor elk van de metalen moet plaatsvinden. Vaak steunt het principe van de synthese op het afzetten van schillen op de kern via nucleatie. De nanopartikelkernen worden verkregen via homogenen nucleatie in oplossing, omdat hier geen stabiel oppervlak aanwezig is. De gereduceerde kernnanopartikels vormen een nucleatieoppervlak voor het tweede metaal. De schil wordt dus gevormd via heterogene nucleatie [62].

Bij de synthese van deze *core-shell* nanopartikels moet er echter rekening gehouden worden met enkele zaken. Segregatie in verschillende fasen mag niet optreden. Dit is afhankelijk van de compatibiliteit en dus de verschillen in fysische en chemische eigenschappen van de metalen [63]. Ook is het belangrijk dat de schil de kern volledig bedekt. Indien dit niet zo is, kan een *raspberry-like* of *strawberry-like* structuur optreden [63]. Hierbij is er nucleatie van het tweede metaal op de kern, waarbij de sferen blijven bestaan en de schil geen uniform en glad oppervlak heeft. Ook re-oxidatie van de kern kan optreden door de aanwezigheid van oxidanten in de oplossing van het tweede metaal. Het is vooral opletten als onedele metalen, zoals Ni en Cu, de kern vormen. Het gebruik van een ander solvent met minder aanwezige oxidantia kan deze oxidatie verminderen. Zo worden deze katalysatoren vaak in ethanol en/of ethyleenglycol gemaakt [64].

In Tabel 3 en Tabel 4 zijn verschillende *core-shell* syntheses samengevat waarbij de gebruikte precursorsoplossingen, beladings- en reductiecondities weergegeven worden. Ook de partikelgrootte en gebruikte analysetechnieken worden gegeven. In deze masterproef wordt vooral gekeken naar de synthese van Ni-Cu katalysatoren. Door beperkte informatie over de vorming van deze metalen in *core-shell* structuren, worden structuren waarin één van de twee voorkomt ook vermeld.

Er kan besloten worden dat *transmission electron microscopy* (TEM) een vaak gebruikte karakterisatietechniek is voor *core-shell* materialen. Indien de atoomnummers van de elementen echter te dicht bij elkaar liggen, wordt er *scanning transmission electron microscopy* (STEM) gebruikt in combinatie met *energy-dispersive X-ray* (EDX) *spectroscopy* [65]. Bij STEM-EDX wordt een doorsnede genomen van een individuele *core-shell*, waarna er kan getoond worden welk element in de *core* of *shell* aanwezig is. Zo kan er gevalideerd worden of de gewenste structuur gevormd is. Vervolgens wordt opgemerkt dat de *core-shell* structuren zowel op een drager als zonder drager kunnen voorkomen. Indien de *core-shell* nanopartikels op een drager moeten beladen worden, wordt dit vaak gedaan door beide materialen in oplossing in een ultrasoonbad te plaatsen voor enkele uren.

De methode voor de synthese van *core-shell* katalysatoren is echter niet eenduidig en afhankelijk van welk metaal er de kern of schil vormt. Vaak wordt er gestart vanuit een precursoroplossing. Het solvent van deze oplossing is afhankelijk van het gebruikte metaal en reductans. Water wordt vaak gebruikt als solvent, als NaBH₄ het reductans is. Bij onedele metalen, zoals Ni en Cu, moet er echter opgelet worden voor re-oxidatie, waardoor er vaak in ethanol en/of ethyleenglycol gewerkt wordt, zoals eerder vermeld. Echter, NaBH₄ verliest in dit solvent deels zijn reducerende werking [66]. Hydrazine wordt dan als reductans gebruikt. Doordat de synthese van *core-shell* structuren complex is, wordt de bereiding van monometallische Ni-nanopartikels kort besproken in volgend deel. De synthese van Ni-nanopartikels via reductie met hydrazine in een ethyleenglycol oplossing heeft als voordeel dat er geen *protective agents* nodig zijn. Dit omdat ethyleenglycol beschermende laag vormt op het oppervlak van de Ni-nanopartikels [67],[68]. Hierdoor daalt de partikelgrootte en wordt de colloïdale stabiliteit verhoogd. In waterig midden zijn er wel *protective agents* en surfactanten nodig, zodat de Ni- en Cu-nanopartikels niet agglomereren, coaleseren en oxideren. In de meeste gevallen wordt cetrimoniumbromide (CTAB) of polyvinylpyrrolidone (PVP) gebruikt.

Indien hydrazine gebruikt wordt als reductans, wordt dit gedaan in aanwezigheid van NaOH. De reactie verbruikt namelijk hydroxide-ionen. Voor constante Ni²⁺-concentratie en hydrazine concentratie wordt de Nernst-vergelijking gegeven door onderstaande formule. Hieruit wordt besloten dat een toename van temperatuur of hydroxide-concentratie een toename geeft in de chemische potentiaal ΔE . Door de relatie met de Gibbs vrije energie ($\Delta G = -nF\Delta E$) wordt de reactie spontaner, het aantal nuclei groter en worden de partikels kleiner [68].

$$N_2 H_4 + 4 OH^- \rightarrow N_2 + 4 H_2 O + 4 e^-$$
$$\Delta E = E_0 - \frac{2,303 * R * T}{4 * F} * \log\left(\frac{1}{[OH]}\right) = E_0 + \frac{2,303 * R * T}{4 * F} * \log([OH])$$

Eluri et al. onderzocht het effect van de temperatuur en de NaOH concentratie op de Ninanopartikelgrootte [68]. Er werd besloten dat een verhoging van de NaOH concentratie meer effect had dan een verhoging van de temperatuur op de nodige reactietijd. Ook werd gevonden dat een verhoging van de reductietemperatuur van 60 °C naar 120 °C de grootte van de Ni-nanopartikels reduceerde van $9,2 \pm 2,9$ nm naar $5,4 \pm 0,9$ nm. Indien een hogere concentratie NaOH (0,5 M i.p.v. 0,1 M) gebruikt werd bij eenzelfde reductietemperatuur, dan daalde de deeltjesgrootte. Bij temperaturen van 120 °C waren de deeltjes $5,5 \pm 1,1$ nm (0,1 M) en $5,4 \pm 0,9$ nm groot (0,5 M). De reactietijden waren hierbij respectievelijk 25 min en 1 min. In een ander onderzoek uitgevoerd door Wu et al. werd er gevonden dat een verhoogde ratio van hydrazine op nikkelprecursor een verlaging in nanopartikelgrootte gaf en een uniformere verdeling [69]. Dit werd verklaard door de snellere reductiesnelheid waardoor de vorming van nieuwe nuclei sneller zou zijn dan de groei ervan.

Er kan besloten worden dat er geen eenduidige synthesemethode is voor Cu@Ni (kern@schil). Daarom wordt in deze masterproef een bestaande methode deels veranderd en getracht verder te optimaliseren rekening houdend met deze waarnemingen uit de literatuur.

Structuur	Belading		Reductie			Partikel-	Analyse-techniek
	Precursors	T, t, rpm	Reductans	Solvent	T, t, rpm	grootte (nm)	
Pt@Ni op	1. NiCl ₂ .6H ₂ O (THF,	25 °C, 1 u,	LiEt₃BH	THF	25 °C, 1 u,	Core: 4-6	TEM, EDS, XRD,
carbon black	TOAB)	ultrasoon			ultrasoon	Shell: 0,5-	XPS
[70]	2. PtCl ₂ (THF)					2,1	
Ni@Pd op	1. Ni(Ac) ₂ .4H ₂ O	25 °C, /, /	Oleylamine	Oleylamine	245 °C, 1,5	10	TEM, XRD, ICP-
grafeen [71]	(oleylamine)			(stabiliserende werking),	u, 8500 rpm		AES
	2. PdBr ₂ (oleylamine)			ТОР			
Cu@Ni op	1. Ni(NO3)₂⋅6H₂O	/	Hydrazine	Ethanol / NaOH	80 °C, 2 u, /	4,7	TEM, UV-VIS,
alumina [64]	(ethanol)				70 °C, 2 u, /		XRD, TGA
	2.Cu(NO3)₂·2.5H₂O						CO-chemisorptie
	(ethanol)						
Ni@Cu op	1. Ni(NO3) ₂ .6H ₂ O	/	Hydrazine	1. Ethyleenglycol / NaOH	60°C, 1u, /	5,4	TEM, UV-VIS,
alumina [64]	(ethyleenglycol)			2. Ethanol	80°C, 2u, /		XRD, TGA
	2.Cu(NO3)₂⋅2.5H₂O			3. CTAB / water / NaOH	1 u		CO-chemisorptie
	(ethanol)						
Ni@Ag [67]	1. NiCl ₂ (ethyleenglycol)	/	Hydrazine	Ethyleenglycol / NaOH	60°C, /, /	Core: 6,2	XRD, TEM, AAS,
	2. Ag(NO ₃)			/ polyethyleenimine	Na reductie:	Shell: 0,85	TGA
	(ethyleenglycol)				ijsbad		

Tabel 3: Core-shell syntheses overzicht (Core@Shell) deel A

Structuur	Belading		Reductie			Partikel-	Analyse-
	Precursors	T, t, rpm	Reductans	Solvent	T, t, rpm	grootte (nm)	techniek
Cu@Ag [72]	1. CuSO ₄ .5H ₂ O (water,	/	NaBH ₄	Water / NaOH / CTAB -	25 °C, 1 u, /	3-50	TEM, SEM-
	trisnatriumcitraat)			N ₂ -atmosfeer			EDS, TGA-DSC
	2. Ag(NO ₃)						
Cu@Ni op	1. CuCl ₂ .2H ₂ O	/	Ethyleenglycol	Ethyleenglycol / NaOH	200 °C, 5 u, /	35-110	XRD, SEM,
grafeenoxide	(ethyleenglycol)				(autoclaaf in		TEM, ICP-AES,
[73]	2. NiCl ₂ .H ₂ O				oven)		XPS
	(ethyleenglycol)						
Ni@Ag [74]	1. Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	60 °C, 10 min, /	NaBH ₄	Water	60 °C, 1 u, /	50 ± 15	SEM, UV-VIS,
	(water, stabilisator: PAA,	Argonatmosfeer			20 °C, 1 u, /		XPS, EDS
	PVP, PSS, PEI)						
	2. AgNO ₃ of Ag–NH ₃						
Au@Ni op	1. HAuCl ₄ .H ₂ O (water,	/	NaBH ₄	Water	25 °C, 15	/	TEM, STEM-
gereduceerd	natriumdodecylsulfaat)		Hydrazine	Water / NaOH	min, /		HAAFD, XRD,
grafeenoxide	2. NiCl ₂ .6H ₂ O				80 °C, 20		XPS, EDS
[75]					min, /		

Tabel 4: Core-shell overzicht (Core@Shell) deel B

2.4 Katalystische hydrodeoxygenatie

Nu er een algemeen beeld geschetst is van katalysatoren wordt de katalytische hydrodeoxygenatiestap de aqueous-phase proccesing techniek toegelicht. In het proces in moeten de aldolcondensatieproducten een hydrodeoxygenatiestap ondergaan om de energiedensiteit en lineariteit van het mengsel te verbeteren. Onder hoge waterstofgasdruk en in de aanwezigheid van een katalysator worden de dubbele bindingen en de zuurstofatomen verwijderd uit de structuren, zodat de componenten stabiel worden. Op basis van de reactiecondities wordt er gesproken van milde HDO (T < 250 °C en P_{H2} < 100 bar) of diepgaande HDO (300 °C < T < 400 °C en P_{H2} ≈ 150 bar) [76]. De reactiecondities van deze laatste zorgen ervoor dat de investeringskosten en werkingskosten hoog kunnen oplopen [25]. Een voordeel ervan is dan weer dat er meer zuurstof verwijderd wordt dan bij milde HDO.

Momenteel zijn de gebruikte katalysatoren voor de HDO gebaseerd op die van in de olieraffinaderijen. Dit zijn o.a. de dure edele metalen (Rh, Pt, Pd) of molybdeen bevattende katalysatoren zoals CoMoS of NiMoS. Het dragermateriaal is Al₂O₃. Deze is echter gekend voor cokesvorming en is onstabiel in de aanwezigheid van grote hoeveelheden water. Tijdens de HDO-reactie met CoMoS of NiMoS katalysatoren kan het zwavel van het katalysatoroppervlak ontsnappen. Er treedt deactivatie van de katalysator en contaminatie van de productenstroom op. Er zou extra zwavel moeten toegevoegd worden aan de voeding (aldolcondensatieproducten) om de katalysatoren actief te houden. Dit is ongunstig door de extra kost aan bijvoorbeeld H₂S, maar ook door de steeds strenger wordende emissienormen. De prestatie van de bestaande katalysatoren voor deze toepassing kan verbeterd worden door het dragermateriaal te vervangen door een minder zure variant, bijvoorbeeld silica. Een andere optie is het ontwikkelen van een nieuwe katalysator die actief is bij lage temperaturen, zodat cokes vorming vermeden kan worden [77].

Er werd al onderzoek gedaan naar het ontwikkelen van nieuwe katalysatoren, bijvoorbeeld de transitiemetaal katalysatoren. Bij deze zouden bifunctionele effecten aanwezig zijn. Een eerste deel is het activeren van de zuurstofverbinding. Dit kan door de aanwezigheid van een kation, vaak het dragermateriaal of door de valentie van een oxidevorm van een transitiemetaal [11]. Een tweede stap is de waterstofdonatie aan de geactiveerde molecule. Dit gebeurt op de transitiemetalen doordat deze H-atomen adsorberen. Het mechanisme wordt weergegeven in Figuur 14.



Figuur 14: HDO-mechanisme bij transitiemetaal katalysatoren [11]

In onderstaande alinea's worden verschillende katalysatoren besproken die onderzocht werden voor de HDO-reactie. Zhao et al. onderzocht de activiteit van fosfor gebaseerde katalysatoren voor een HDO-reactie en vergeleek dit met een edele en commerciële katalysator [78]. In een gepakte kolom als reactor werd een waterstof/stikstof gasmengsel gebracht dat gesatureerd was met gasvormig guaiacol. Bij atmosfeerdruk en een temperatuur van 300 °C werd de activiteit bepaald. Deze daalde als volgt: Ni₂P/SiO₂ > Co₂P/SiO₂ > Fe₂P/SiO₂, WP/SiO₂, MoP/SiO₂. De producten waren benzeen en fenol, met een kleine hoeveelheid aan methoxybenzeen. Kinetische studies toonden aan dat er intermediairen gevormd worden, zoals cresol en benzeen-1,2-diol. De edele katalysator Pd/Al₂O₃ had een grotere activiteit, maar produceerde enkel benzeen-1,2-diol. De commerciële Co-MoS₂/Al₂O₃ deactiveerde snel en had een lage activiteit voor de HDO-reactie bij deze condities [78]. Het voordeel van deze fosfor gebaseerde katalysatoren is dat ze een grotere beschikbaarheid hebben en een lagere prijs in vergelijking met de edele metalen.

Koper-chroom katalysatoren zijn de meest commercieel gebruikte katalysatoren voor de hydrogenatie van furfural. In de gasfase varieert de selectiviteit naar furfurylalcohol tussen 35 en 98%. Indien de hydrogenatie in de vloeistoffase doorgaat, kan een selectiviteit van 98% gehaald worden [79]. Een nadeel van deze katalysatoren is dat ze toxisch zijn en milieuvervuiling kunnen veroorzaken.

In andere studies met het edel metaal Pd als katalysator en furfural als reagens werd er aangetoond dat Pd actief was voor de hydrogenatie van C=O en C=C bindingen, evenals voor de hydrogenolyse van C-O. Ook ring-opening en decarbonylatie bij hoge temperaturen was aanwezig door de interactie van Pd met de carbonylkoolstof [80],[81]. Tabel 5 geeft een overzicht van de gebruikte reactiecondities bij deze testen en de metalen die in volgende alinea's besproken worden.

Een nadeel van Pd is dat het een duur metaal is. Er werd al onderzoek gedaan naar het toevoegen van een tweede, goedkoper metaal. Fuljatrova et al. maakte een reeks van Pd, Cu en bimetallische Pd-Cu katalysatoren op MgO via elektrodepositie voor de selectieve hydrogenatiereactie van furfural naar furfurylalcohol in waterig midden [82]. De resultaten toonden dat de bimetallische Pd-Cu de beste performantie vertoonde met een conversie van 100% en een selectiviteit van 98% [82].

In een recent onderzoek werden bimetallische Ni-Cu en Ni-Pd katalysatoren gesynthetiseerd met hoog Ni-gehalte (29-58 gew%) via de sol-gel methode [2]. Deze materialen, ook wel Picula katalysatoren genoemd, werden onderzocht voor de hydrogenatie van bio-olie van snelle pyrolyse. Een vergelijking met de edele *benchmark* katalysator Ru/C toonde aan dat de Picula katalysatoren lagere koolstofafzetting hadden en een hoge activiteit voor de hydrogenatie bij lage temperaturen (< 200 °C). Regeneratiestudies toonden bovendien aan dat de Picula katalysatoren re-activeerbaar waren, maar dat agglomeratie van het actief metaal toch optrad.

Ook cobalt katalysatoren werden onderzocht voor de hydrogenatie van furfural naar furfurylalcohol. Op een 5 gew% Co/SBA-15 werden verschillende testen gedaan: effect van reductietemperatuur, H₂-druk en reactietemperatuur. De optimale reactiecondities voor een katalysator gereduceerd bij 500 °C waren: 2 MPa H₂, 433 K en 90 min reactietijd. Hierbij werd ook een stabiliteitstest uitgevoerd. De conversie daalde na 9 cyclussen van 92% naar 70% en bij de 11^e cyclus werd een conversie van onder de 60% gehaald. Toch bleef de selectiviteit naar furfurylalcohol bij elke cyclus rond de 90%. De daling van de conversie werd toegeschreven aan het uitlogen van Co [83].

Ook bij Co werd het effect van het inbrengen van Cu bestudeerd. Verschillende reeksen Cu_xCo_y op koolstof (MOF, *metal-organic framework*) werden gesynthetiseerd. De katalysator met de beste performantie was CuCo_{0.4} op MOF(C-873K). Vergeleken met de monometallische Cu variant, verdubbelde de conversie en steeg de selectiviteit naar furfurylalcohol [84].

Uit de literatuur kan besloten worden dan Cu een hoge affiniteit voor de hydrogenatie van de carbonylgroep en de C-O hydrogenolyse. Hydrogenatie van C=C bindingen in furaan over Cu gaan niet door, omdat er repulsie is tussen het Cu-oppervlak en furaan. Het hydrogeneren van de dubbele bindingen kan gebeuren met Ni [85]. Ni-katalysatoren hebben een hoge performantie voor de hydrogenatie voor zowel C=O als C=C bindingen van furaan. Bovendien is er een hoge selectiviteit naar volledige hydrogenatie van furaan en kan ringopening voorkomen [85]. Het gebruiken van beide metalen in een bimetallische Ni-Cu katalysator voor de hydrodeoxygenatiereactie is om deze redenen interessant. In deze masterproef wordt er dan ook gekozen om met deze bimetallische Ni-Cu katalysatoren te werken.

Katalysator	Solvent	Reactiecondities	Conversie	Product	Opbrengst
			(%)		(%)
Pd/SiO ₂ [80]	-	1 atm, 535 K, 15 min	85	Furaan	59
Pd/MFI [81]	2-propanol	500 psi, 493 K, 5 u	100	Tetrahydrofufuryl	95
				alcohol	
Pd₅Cu₅/MgO	Water	0,6 Mpa, 383 K, 80	100	Furfurylalcohol	98
[82]		min			
Co/SBA-15 [83]	Ethanol	2 MPa, 433 K, 1,5 u	92	Furfurylalcohol	88
Cu/MOF(C-873)	Ethanol	3 MPa, 413 K, 1 u	46,6	Furfurylalcohol	81,3
[84]					
CuCo _{0.4} /MOF(C-	Ethanol	3 MPa, 413 K, 1 u	98,7	Furfurylalcohol	97,7
873K) [84]					
Cu/SiO ₂ [80]	-	1 atm, 543 K, 15 min	77	Furfurylalcohol	71
Ni/SiO ₂ [80]	-	1 atm, 523 K, 15 min	100	Furaan	50

Tabel 5: Overzicht van katalystische hydrogenatie, hydrogenolyse en/of decarbonylatie van furfural

2.5 Voorafgaand onderzoek naar HDO Ni-Cu katalysatoren

In voorgaande paragraaf zijn reeds enkele katalysatoren beschreven voor HDO-reacties. In volgend deel worden onderzochte katalysatoren voor de HDO van de reactieproducten uit de aldolcondensatie van furfural met aceton besproken, met nadruk op de bimetallisch nikkel-koper katalysatoren. Deze katalysatoren werden al bestudeerd en actief beschouwd voor de HDO van bio-oliën [86],[87]. Vaak worden de reacties in onderzoeken uitgevoerd met modelcomponenten, zoals anisol en propionzuur om

zo het aantal verschillende reactieproducten te beperken. Het gebruik van deze modelcomponenten is echter niet representatief voor de effectieve reagentia van de aldolcondensatieproducten.

2.5.1 Mono vs. bimetallisch

In dit deel wordt het verschil tussen de monometallische Ni- en Cu-katalysatoren en hun bimetallische versie besproken. In onderzoek naar het opwaarderen van furfural (FF) en 5-hydroxymethylfurfural (HMF) naar dimethylfuraan (DMF) en methylfuraan (MF) werd er onderzocht wat het verschil was tussen de mono-metallische Ni- en Cu-katalysatoren en hun bimetallische versie op de conversie en selectiviteit. Volgende katalysatoren werden gemaakt: Cu_{10}/θ -Al₂O₃, Cu_{10}/TiO_2 , Ni₁₀/ θ -Al₂O₃, Ni₁₀/TiO₂, Cu₅Ni₅/ θ -Al₂O₃ en Cu₅Ni₅/TiO₂ [88]. De reacties werden uitgevoerd in een autoclaaf bij 25 bar H₂ en 200 °C. Op Figuur 15 zijn de mogelijke reactieproducten weergegeven.



Figuur 15: Furfural (FF) en de reactieproducten: furaan, furfurylalcohol (FOL), methylfuraan (MF), tetrahydrofurfurylalcohol (THFOL) en methyltetrahydrofuraan (MTHF) [88]

Het onderzoek toonde aan dat de Cu-katalysatoren minder actief waren dan de Ni-katalysatoren. Bovendien hadden ze 8 u nodig voor de volledige conversie van furfural, terwijl de Ni-katalysatoren na 1 u al een volledige conversie haalden. Door de gevulde 3d-band van Cu (3d10 4s1) is er repulsie tussen de 3d-band en de furaan ring. De vorming van tetrahydrofurfurylalcohol (THFOL) werd hierdoor onderdrukt. De Cu-katalysatoren waren selectiever voor de vorming van MF. De Ni-katalysatoren waren actief voor ringhydrogenatie en vormden wel THFOL.

De mono-metallische werden vergeleken met de bimetallische katalysatoren. Bij Cu₅Ni₅/ θ -Al₂O₃ was de reactiviteit en productdistributie gelijkaardig aan deze van de mono-metallische Ni-katalysator. Cu₅Ni₅/TiO₂ vertoonde een gelijkaardige reactiviteit aan deze van Cu, waarbij enkel MF en FOL als reactieproducten aanwezig waren. Vergeleken met de Cu₅/TiO₂ was de conversie van de Cu₅Ni₅/TiO₂ tweemaal zo hoog voor eenzelfde reactietijd.

Om het verschil in stabiliteit van de mono- en bimetallische katalysatoren te bestuderen, werden Cu₅/TiO₂, Cu₅/ θ -Al₂O₃ en Cu₅Ni₅/TiO₂ onderworpen een experiment. Vier achtereenvolgende reacties gingen door zonder regeneratie van de katalysator. Een duidelijk verschil in stabiliteit werd waargenomen. De conversie over Cu₅/ θ -Al₂O₃ daalde van 56% naar 10% over vier reacties. Na calcinatie en regeneratie steeg deze tot 47%. Bij Cu₅/TiO₂ daalde de conversie van 47% naar 18%,

waarbij na regeneratie een conversie van 37% werd gehaald. Cu₅Ni₅/TiO₂ onderging dezelfde reactiecylussen. De conversie daalde van 93,3% naar 85,1% over vier reacties. Dit toont aan dat de bimetallische katalysatoren een hogere stabiliteit hebben dan de monometallische Cu-katalysatoren. De resultaten suggereren dat de cokesvorming en sintering van Cu lager is bij de bimetallische katalysator. Echter, door de regeneratie werd het aandeel Ni op het oppervlak verhoogd, waardoor er vorming van THFOL optrad.

In een ander onderzoek werd een theoretische studie uitgevoerd om de adsorptie van furfural op Ni, Cu en Ni₃Cu te verduidelijken [89]. Uit de resultaten bleek dat de totale elektronendichtheid van Ni₃Cu anders was dan deze van puur Ni. Dit toonde aan dat Cu een invloed uitoefende op de elektronstructuur van Ni. Vervolgens werd de adsorptie-energie van furfural op Ni₃Cu berekend. Dit omdat de selectiviteit van furfural naar FOL of THFOL afhangt van de adsorptie-oriëntatie van de C=O groep op het katalysatoroppervlak. Deze oriëntatie is namelijk gerelateerd aan de adsorptie-energie.



Figuur 16: Theoretisch model voor furfural adsorptie op een (111) oppervlak van een Ni₃Cu legering [89]

Uitgaande van voorgaande FT-IR experimenten werden twee adsorptie-oriëntaties gekozen: gekanteld en loodrecht. Op Figuur 16 zijn de verschillende oriëntaties te zien met hun bijhorende adsorptieenergieën. Voor Cu geldt: loodrecht -0,12 eV en gekanteld -0,24 eV. Voor Ni geldt: loodrecht -0,03 eV en gekanteld -0,13 eV. Hieruit kan besloten worden dan de adsorptie van furfural op het Ni₃Cu oppervlak het liefst gekanteld op Cu adsorbeert. Op puur Ni (111) adsorbeert furfural plat, waarbij zowel de furaanring als de -CHO groep interageren met het metaal. Het verschil in oriëntatie van furfural op Ni (111) en Ni₃Cu (111) zou veroorzaakt worden door de repulsie van de furaanring en de Cu-atomen die een gevulde 3d band hebben. Het inbrengen van Ni in Cu zou dus als gevolg hebben dat furfural omgezet wordt naar FOL. De adsorptie van H₂ op Ni₃Cu (111) werd ook onderzocht. De adsorptieenergie van H₂ bedraagt voor Cu 0,44 eV en voor Ni -0,68 eV. De dissociatie van H₂ zal dus liever op Ni gebeuren. Het inbrengen van Ni in Cu positieve effecten op de H₂-opname en katalytische hydrogenatie van furfural.

Er kan dus geconcludeerd worden dat het gebruik van Ni-Cu in de bimetallische structuur gepaard gaat met voordelen ten opzichte van de monometallische. Dit zijn onder andere de verhoogde activiteit, stabiliteit en de mogelijkheid tot het verbeteren van de selectiviteit naar bepaalde reactieproducten.

2.5.2 Effect van Ni-Cu verhoudingen

Bij de bimetallische Ni-Cu katalysatoren kan het inbrengen van Ni in Cu, of omgekeerd, in verschillende verhoudingen gebeuren. In dit deel wordt er getracht inzicht te verkrijgen in de effecten van deze verhoudingen. In Figuur 17 is de adsorptie van H₂ bij kamertemperatuur op een Ni-Cu katalysator weergegeven. Zowel de totale als sterk geadsorbeerde hoeveelheid H₂ daalt indien Cu wordt toegevoegd aan Ni. Tot een hoeveelheid van 10% Cu daalt deze sterk. Tot ongeveer 70% Cu heeft de compositie weinig effect op H₂ opname. Daarna daalt de opname weer. In '2.5.1 Mono vs. bimetallisch' werd uit de theoretische studie besloten dat de adsorptie van H₂ op Ni thermodynamisch gunstiger is en dat het inbrengen van Ni in Cu dus een positief effect zou hebben op de H₂-opname. Dit wordt bevestigd in Figuur 17 waarbij na het inbrengen van Ni bij Cu de totale en sterke geadsorbeerde H₂ hoeveelheid stijgt.



Figuur 17: Adsorptie van H_2 op Ni-Cu katalysatoren in functie van Cu gehalte. Cirkels: totale H_2 opname bij kamertemperatuur en 10 cm druk (980 Pa). Driehoeken: sterk geadsorbeerd H_2 (na 10min desorptie) [90]

In een onderzoek naar de activiteit en selectiviteit van NiCu-SiO₂ (90% belading) bij verschillende Ni-Cu verhoudingen voor een anisole hydrobehandeling werden de katalysatoren gekarakteriseerd [91]. Hierbij werd de compositie van de Ni_xCu_{1-x}-legering bepaald aan de hand van roosterconstanten en de wet van Vergard. Deze wet geeft de roosterconstante van de vaste oplossing weer in functie van de roosterconstanten van Ni en Cu en de molaire fracties in de vaste oplossing. De roosterconstanten werden bepaald via Rietveld analyse van XRD data. Er werd opgemerkt dat er steeds twee types van vaste fasen aanwezig waren. Een met vaste samenstelling Cu_{0.95}Ni_{0.05} en de andere met een variabele samenstelling Ni_xCu_{1-x}, rijk aan nikkel. Het percentage aan de verschillende types vaste fase veranderde in functie van het Ni gehalte, zoals te zien in Figuur 18. Hoe hoger het Ni gehalte, hoe rijker de tweede vaste fase werd aan Ni en hoe meer deze aanwezig was.



Figuur 18: Fase percentages in functie van Ni gehalte (massaprocent) [91]

In het onderzoek werd de initiële reactiesnelheidsconstante van de anisol conversie uitgezet in functie het Ni gehalte, zie Figuur 19. De reactie ging door in batch bij 280 °C, 6 MPa H₂, 1 g kata en 6% anisol in hexadecaan. De reactiesnelheidsconstante nam toe met stijgend Ni gehalte. Echter, bij Ni gehaltes van 40-60% was er een daling van de reactiesnelheidsconstante. Dit fenomeen werd al eerder waargenomen in andere studies [91]. Een mogelijke verklaring is de veranderingen in elektronische eigenschappen van legeringsdeeltjes die veranderingen kunnen veroorzaken in katalytische eigenschappen. De 4s elektronen van Cu ([Ar] 3d10 4s) vullen de 3d band van Ni ([Ar] 3d8 4s2). Een maximale vulling treedt op bij 57 atoomprocent Cu, 43 atoomprocent Ni [92]. Bij en rond deze samenstelling wordt verwacht dat de katalytische activiteit van de katalysator daalt. Indien het Ni gehalte na deze samenstelling stijgt, is er geen maximale vulling meer en is de 3d band van Ni niet gevuld. De activiteit van de katalysator wordt verwacht te stijgen. Indien het Ni-gehalte daalt na deze samenstelling, zijn er meer 4s elektronen dan dat er nodig zijn om de 3d band te vullen. Ook hier wordt verwacht dat de activiteit van de katalysator stijgt. Dit is te zien in Figuur 19 a.d.h.v. de lagere reactiesnelheidsconstanten rond deze samenstelling.



Figuur 19: Initiële reactiesnelheidsconstante van de anisol conversie i.f.v. van het Ni gehalte (atoomprocent) [91]

In een ander onderzoek werd de hydrodeoxygenatie van dibenzofuraan onderzocht over Cu-Ni/Ti-MCM-41 katalysatoren [93]. De reactie ging door bij 260 °C, 10 MPa H₂ voor 6 uur in een batch reactor. Er werd gevarieerd in het percentage Ni (5 w%, 7,5 w%, 10 w%) waarbij het Cu 2,5 w% bedroeg. Uit de resultaten van de karakterisatie bleek dat de dispersie en reduceerbaarheid een invloed hadden op de conversie en selectiviteit. De hoogste conversie (85,46%) en selectiviteit naar dicyclohexyl (58,77%) was voor de Ni_{7,5}Cu_{2,5}. Deze katalysator had de hoogste reduceerbaarheid als er gekeken werd naar de H₂ opname bij TPR-analyses. De dispersie werd nagegaan via FESEM (*field emission scanning electron microscopy*). De 5 w% en 7,5 w% Ni belading katalysatoren vertoonden homogeen gedispergeerde Ni. Bij de 10% waren deze denser en trad er agglomeratie op. Door XRD-analyses werd deze hypothese bevestigd doordat de kristalgrootte toenam bij hogere Ni belading. Dit verklaard de lagere conversie van de 10% Ni belading katalysator in vergelijking met de 7,5%.

Er kan besloten worden dat Ni en Cu op elektronen-niveau met elkaar interageren en dat dit invloed zal hebben op de reactie en reactiesnelheid. Bovendien zal het inbrengen van Ni in Cu, of omgekeerd, in verschillende verhoudingen, effect hebben op de bekomen vaste fasen. Karakterisatie van de katalysatoren is nodig om je juiste conclusies te trekken en een beter inzicht te krijgen in de bekomen structuren.

2.5.3 Effect van het dragermateriaal

Naast de metalen, is ook de drager belangrijk. Het type dragermateriaal beïnvloedt de reactie. Een goede keuze van deze zorgt voor eventueel verbeterde activiteit, selectiviteit en stabiliteit. De invloed van de drager op Ni-Cu katalysatoren werd onderzocht voor de hydrobehandeling van guaiacol in de vloeistoffase. Er moet hierbij opgemerkt worden dat kinetiek, reactiemechanisme, deactivatie, ... verschillend kunnen zijn in vloeistof- en gasfasereacties. In het onderzoek werden vooral goedkope en/of vaak gebruikte dragermaterialen onderzocht, zodat deze zeker toepasbaar zijn op industriële schaal. Ze werden opgedeeld in mono-oxiden (γ-Al₂O₃, ZrO₂, SBA-15 en MCM-41) en gemixte oxiden (ZrO₂-SBA-15 en ZrO₂-MCM-4).

De Ni₁₅Cu₅-katalysatoren werden via sequentiële impregnatie gesynthetiseerd. De reactie werd uitgevoerd in een autoclaaf bij 275-350 °C voor 2 uur aan 1500 rpm en 10 MPa H₂ [94]. Op Figuur 20 zijn de resultaten weergegeven. Bij de mono-oxiden had γ-Al₂O₃ de grootste conversie en %HDO (concentratieratio zuurstofvrije componenten op alle reactieproducten). Echter, de koolstof-afzetting was hoger dan deze op ZrO₂ en SBA-15. Dit kan toegeschreven worden aan de zure eigenschappen van γ-Al₂O₃. Bij de gemixte oxiden had ZrO₂-SBA-15 (ratio 1/3) duidelijk een grotere guaiacol conversie en %HDO dan de mono-oxiden. Deze laatste katalysator werd na de reactie geregenereerd. Een oxidatie met zuurstof bij 600 °C voor 3 uur kon de meeste koolstof-afzettingen verwijderen zonder het specifiek oppervlak te veranderen. Na 5 reactiecyclussen was de deactivatie slechts miniem en werd deze toegeschreven aan het leachen van Ni en Cu.

Uit de literatuur kan voor de hydrobehandeling van furfural besloten worden dat zure dragers de hydrogenolyse en ringopening van furaanringen bevordert door de breking van de C-O binding. Basische dragers bevorderen dan weer de hydrogenatie van de furaanring en de oxidatie [85].



Figuur 20: Effect van de drager op de conversie en productdistributies over bimetallische NiCu bij de hydrobehandeling van guaiacol (325 °C, 2 u) [94]

2.5.4 Invloed van de synthese

Naast onder andere drager, belading, en Ni-Cu verhouding kunnen ook verschillende methodes gebruikt worden bij synthese van de katalysatoren. In een studie naar de omzetting van γ -valerolacton naar 2-methyltetrahydrofuraan (MTHF) in 2-butanol als solvent, werden verschillende reeksen NiCu- γ -Al₂O₃ katalysatoren gemaakt [95]. De reactie wordt weergegeven in Figuur 21. Er werden 3 synthese methodes toegepast voor de katalysatoren: *wet impregnation*, sequentiële impregnatie en co-precipatie. Als eerste zullen de verschillende synthese worden beschreven, waarna de karakterisatie en de katalytische testen worden besproken.



Figuur 21: Omzetting van γ-valerolacton naar 2-methyltetrahydrofuraan (MTHF)

Bij de *wet impregnation* werd γ -Al₂O₃ in een (1/9)-ratio met water gemengd, waarna de metaalprecursors werden toegevoegd onder menging (90 rpm). Onder vacuüm en 60 °C werd het water verwijderd. Er werd een reeks katalysatoren van NiCu 2:1 gewichtsratio met verschillende belading gemaakt: 10%, 20%, 35% en 50% via deze methode. Alle katalysatoren (ook via de andere synthesemethoden) werden gedroogd bij 110 °C, fijngestampt tot <450 µm en gecalcineerd bij 300 °C voor 2 u. De reductie van deze ging door bij 450 °C. De reactie werd uitgevoerd in een autoclaaf, bij 50 bar H₂, 230 °C, al roerend (500 rpm) voor 5 u.

Een tweede synthese-methode was de sequentiële impregnatie. Hierbij werd dezelfde methode als *wet impregnation* toegepast, behalve dat maar 1 precursor aan de oplossing werd toegevoegd. Na vacuümdrogen, maling en calcinatie werd het gevormde poeder geïmpregneerd met het tweede metaal,

waarna eenzelfde procedure volgde. Er werden 2 katalysatoren van 35% belading gemaakt. Een waarbij eerst Cu geïmpregneerd werd en dan Ni (Ni+Cu) en een waarbij dit omgekeerd gedaan werd (Cu+Ni).

Co-precipitatie werd uitgevoerd als derde synthesemethode. Hier werden 0,5 mol/l oplossingen van de precursors in water druppelsgewijze toegevoegd aan een 200 ml water oplossing bij 500 rpm, waarbij de pH op 7 werd gehouden door NH₄OH toe te voegen. De oplossing werd op 60 °C gehouden overnacht en daarna vacuüm gefilterd. Hoewel er getracht werd 35% belading te maken, werd deze maar 20% gevonden.

Na de synthese werden de katalysatoren gekarakteriseerd. NH₃-TPD analyses van de wet impregnation katalysatoren toonden aan dat de totale aciditeit daalde naarmate de belading steeg. Dit van 1,12 mmol NH₃/g voor 10% naar 0,73 mmol NH₃/g voor 50%. Het totaal aantal zure sites van de wet impregnation en sequentiële impregnatie bij 35% belading waren ongeveer gelijk. Een verschil in zwak en sterke sites werd wel opgemerkt. Bij de sequentiële impregnatie was het aantal zure sites bij lagere temperaturen hoger dan deze van de wet impregnation. Het totaal aantal zure sites van de co-precipitatie katalysator, zowel bij lage als hoge temperaturen, was groter dan de twee andere methodes. Ook TPR-analyses werden uitgevoerd. TPR-analyses van wet impregnation katalysatoren toonden 3 pieken, gerelateerd aan Ni, Ni-Cu legering en Cu. Door de belading van de katalysatoren te verhogen, verhoogde de hoeveelheid Ni-Cu interacties, waardoor er een verbeterde reduceerbaarheid was. Dit werd gezien in de TPR-analyses door een verschuiving van de pieken naar lagere temperaturen. Bij de sequentiële impregnatie toonden TPR-analyses een shift van de reductie-temperatuur naar hogere temperaturen. Dit komt door de sterkere metaal-drager interacties doordat de calcinatie 2 maal gebeurt. De grootste hoeveelheid aan Ni-Cu legering was aanwezig in de wet impregnation katalysator. Dit toonde aan dat geen verbeteringen in vorming van Ni-Cu legeringen werd bekomen via de sequentiële synthesemethode. Bij de co-precipitatie vertoonde het TPR profiel van de katalysator een andere vorm dan de voorgaande. De hoeveelheid aan Ni-Cu en Ni-aluminaat fasen waren hoger dan de andere katalysatoren. Dit toonde aan dat deze methode een verbeterde legerings-vorming en een verhoogde interactie van metaal en drager geeft. CO-chemisorptie werd uitgevoerd om de actieve sites te bepalen. Toename van belading tot 20% resulteerde in een toename van actieve sites (wet impregnation). Meer belading leidde tot een sterke daling van 90,5 µmol/g naar 44,8 µmol/g. De co-precipitatie katalysator had het laagste aantal actieve sites (23 µmol/g).

Katalytische testen toonden aan dat tot 35% belading de activiteit van de katalysator steeg, tot 48% omzet naar MTHF bij de *wet impregnation* katalysatoren. De karakterisatie toonde geen eenduidig verband tussen actieve sites of aciditeit en activiteit van de katalysator. De verhoogde activiteit werd toegeschreven aan de agglomeratie van partikels die de vorming van Ni-Cu legeringen bevorderede. Deze legeringen zouden actiever zijn dan de geïsoleerde Ni en Cu partikels. Bij de sequentiële impregnatie toonde de katalytische testen aan dat de conversies in elkaars buurt lagen, namelijk 53%, 47% en 48% voor respectievelijk Ni+Cu, Cu+Ni en deze van de *wet impregnation* 35% belading. Ook de selectiviteit naar MTHF was gelijkaardig, namelijk 75%. De co-precipitatie katalysator had een gelijkaardige conversie, maar de selectiviteit steeg naar 81%. Vervolgens werd de stabiliteit van de katalysatoren nagegaan. De deactivatie werd toegeschreven aan de afzetting van koolstof op de katalysator. Door reductie tussen reacties kon een deel geregenereerd worden. De meest actieve katalysator (via co-precipitatie), kon een MTHF opbrengst van >54% leveren na 3 reacties.

Er kon dus geconcludeerd worden dat de synthese methode een invloed uitoefent op de verschillende Ni, Cu, Al₂O₃ interacties en daarbij ook op de conversie, selectiviteit, stabiliteit, … van de reactie en de katalysator zelf. In de omzetting van γ -valerolacton naar MTHF was de katalysator die via co-precipitatie gesynthetiseerd werd de beste. De verbeterde performantie kon toegeschreven worden aan de hogere Ni-Cu interacties en het aantal zure sites.

2.5.5 Furfural voedingsonderzoek

In voorgaande paragrafen werden vooral Ni-Cu katalysatoren besproken voor reacties met modelcomponenten. Het is echter belangrijk dat de Ni-Cu katalysatoren effectief kunnen gebruikt worden voor de HDO van de fufural-aceton aldolcondensatieproducten. Daarom wordt in dit deel expliciet gekeken naar het gebruik van Ni-Cu katalysatoren voor de HDO van deze.

Ulfa et al. onderzocht de HDO-reactie uitgaande van 4-(2-furyl)-3-buteen-2-one (FAc) en 1,5-bis-(2-furanyl)-1,4-pentadieen-3-on (F2Ac) over Ni/Al₂O₃-ZrO₂ en Ni/SiO₂-ZrO₂ [96]. Naast het effect van de drager, werd ook onderzocht wat het effect van het percentage aan nikkel was op de conversie en selectiviteit. In totaal werden 4 katalysatoren gemaakt. Elke drager werd eens beladen met 10% en 20% nikkel. De nikkel-precursor en de drager werden hierbij opgelost in gedeïoniseerd water en geroerd bij kamertemperatuur voor 24 uur. In een oven op 120 °C en onder vacuüm werd het solvent verwijderd.

De reactie zelf ging door in een geroerde batch autoclaaf bij 200 °C en 12 bar H₂ voor 4 uur en in de aanwezigheid van water. Het reactieproduct werd geanalyseerd met een GC-MS, waarbij moleculen (4) tot (11) werden gevonden. Deze zijn te zien in Figuur 22, waar het voorgestelde reactieschema weergegeven wordt [96].



Figuur 22: Voorgesteld reactieschema voor de HDO-reactie van FAc en F₂Ac [96]

Er werd geconcludeerd dat Al₂O₃-ZrO₂ selectiever is dan SiO₂-ZrO₂ voor de vorming van non-1-een-3on (10). SiO₂-ZrO₂ is op zijn beurt selectiever voor 1,5-di(furan-2-yl)penta-3-on (8). Dit stemde overeen met eerder onderzoek, waarbij alumina-zirkonia dragers de selectiviteit naar alkeen derivaten bevorderde, terwijl silica-zirkonia dragers selectiever zijn voor hydrogenatie reacties [96]. Er werden conversies gehaald tussen de 78,16 en 100%. Bij het verhogen van het nikkelpercentage naar 20% steeg de conversie. De stabiliteit werd niet onderzocht.

In Ramos et al. werd een onderzoek gedaan naar de katalytische conversie van aldolcondensatieproducten van furfural en aceton naar C8-lineaire alcoholen [56]. Er werd gebruik gemaakt van Ni-Cu op SBA-15 en Al-SBA-15, gesynthetiseerd met een Si/Al-verhouding van 30 [56]. De katalysatoren werden via *incipient wetness impregnation* gemaakt. De reactie ging door in een autoclaaf bij 200 °C en 50 bar H₂ in de vloeistoffase. Als voeding werd de modelcomponent FAc gebruikt, wat 1 van de reactieproducten is van de aldolcondensatie.

In Figuur 23 zijn de verschillende reactieproducten weergegeven en Tabel 6 toont de conversies. De Ni-Cu SBA-15 katalysator had een grote opbrengst naar 4-(2-tetrahydrofuryl)-butaan-2-ol (D) en 2-butylfuran en 2-butyl-tetra-hydrofuraan (beide E). Er werden echter geen C8-diolen gevormd. Enkel de Ni-Cu (7-2,5w%) Al-SBA-15 gaf een conversie van 17% naar de C8-diolen, door de aanwezigheid van de zure sites van de alumina. Een probleem hierbij was echter een nevenreactie, namelijk de aldolcondensatie van ketonen en aceton. Een oplossing voor dit probleem werd onderzocht door het gebruiken van een ander solvent, zie hiervoor '2.5.6 Invloed van het solvent op de HDO-reactie'.



Figuur 23: Reacties van furfural-aceton naar C8 lineaire diolen [56]

Tabel 6: Conversies van de verschillende katalysatoren

Katalysator	Metaal (w%)	Conversie (%)	Opbrengst (%)					
			А	В	С	D	Е	C ₈ diolen
Cu/SBA-15	3,4	59	59	-	-	-	-	-
Ni/SBA-15	10,2	100	0	3	52	25	9	-
NiCu/SBA-15	10-3,1	100	-	-	8	63	16	-
NiCu/Al-SBA-15	7-2,5	100	1	4	13	7	10	17
Pt/SBA-15	1	100	7	1	68	5	2	-
Pd/SBA-15	0,7	100	5	2	87	1	1	-
Ru/SBA-15	1,3	100	-	-	28	57	6	-

Er kan geconcludeerd worden dat bij de HDO van de aldolcondensatieproducten het inbrengen van Ni in Cu een positieve invloed heeft op de reactie. Dit bimetallisch effect werd al eerder besproken in '2.5.1 Mono vs. bimetallisch'. Daarnaast wordt er opgemerkt dat het gebruik van zure dragers de hydrogenolyse en ringopening bevorderd. Dit werd al eerder aangehaald in '2.5.3 Effect van het dragermateriaal'. Het gebruiken van modelcomponenten, zoals anisol, guaiacol, ... kunnen dus een beeld geven over de HDO. Het blijft echter belangrijk dat de Ni-Cu katalysatoren effectief getest worden voor de hydrodeoxygenatie van de fufural-aceton aldolcondensatieproducten en dat deze hierop geoptimaliseerd worden.

2.5.6 Invloed van het solvent op de HDO-reactie

In '2.5.5 Furfural voedingsonderzoek' werd er beschreven dat het gebruik van aceton als solvent verdere aldolcondensatie veroorzaakte. Het gebruik van andere solventen en de invloed van deze op de HDO-reactie dient daarom onderzocht te worden.

In hetzelfde onderzoek dat Ramos et al. uitvoerde, beschreven in '2.5.5 Furfural voedingsonderzoek', werd de invloed van het solvent getest voor de vloeistoffasereacties. De NiCu/Al-SBA-15 katalysator vormde ongeveer 44% C₈₊ nevenproducten door de verdere aldolcondensatie van FAc en aceton. Een nieuw experiment werd opgesteld met 2-propanol als solvent, om de aldolcondensatie te onderdrukken [56]. In Figuur 24 zijn de conversies weergegeven in functie van de tijd voor aceton (a) en 2-propanol (b). Eerder onderzoek toonde aan dat dit secundair alcohol voor een goede conversie van FAc zorgde door zijn intermediaire polariteit en polair protisch gedrag [97].



Figuur 24: FAc conversie en opbrengst in functie van de tijd over NiCu/AI-SBA-15 in (a) aceton en (b) 2-propanol. T = 200 °C, p = 50 bar H_2 [56]

In beide gevallen werd als eerste de alifatische C=C binding in FAc verzadigd. Product A, weergegeven in Figuur 23, bereikte in aceton en isopropanol na respectievelijk 120 min en 30 min een maximum. Vervolgens werd A gehydrogeneerd tot B, C en D, zie Figuur 23. Het verschil van selectiviteit na 480 min voor D was opmerkelijk, namelijk 7% in aceton en 53% in isopropanol. Dit werd toegeschreven aan de vorming van condensatieproducten in de aanwezigheid van aceton, terwijl dit bij isopropanol niet het geval was. Zowel in (a) als (b) werd een gelijkaardige stijging opgemerkt voor respectievelijk C₈₊ (koolstofverbindingen met aantal C-atomen \geq 8) en D. Hierbij steeg de opbrengst tussen de 60 en 240 minuten, waarna deze niet meer veranderde. Dit werd verklaard door de afwezigheid van de reagenten FAc, A en B na 240 minuten. De afwezigheid van verdere conversie van D naar C₈-alcoholen laat toe

te veronderstellen dat de hydrogenolyse van C-O tijdens deze reactiecondities niet kan doorgaan. De C₈-alcoholen zouden via ringopening of A en C geproduceerd worden [56].

In voorgaand onderzoek, ook uitgevoerd door Ramos et al., werd het solvent effect onderzocht voor de HDO-reactie van furfural-aceton aldolcondensatieproducten over Pt/TiO₂ [97]. Een reeks polaire solventen werd onderzocht, waaronder protische (methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol en 1-pentanol) en aprotische (aceton, THF, DMF). In Figuur 25 is de conversie van FAc uitgezet voor de verschillende solventen. Er is te zien dat de initiële hydrogenatiesnelheid per solvent varieert.

Een eenduidig verschil tussen de polair protische en aprotische werd niet gevonden. In eenzelfde reeks (aprotisch/protisch) konden wel verbanden gevonden worden. Bij polair protische solventen, met uitzondering van 1-pentanol, werd een correlatie gevonden. Hoe lager de diëlektrische constante van het solvent, hoe groter de initiële hydrogenatiesnelheid. De grootte van 1-pentanol zou de adsorptie van de moleculen hinderen, waardoor de reactiesnelheid afneemt. Isopropanol werd als beste solvent gekozen. Bij polair aprotische solventen was de initiële hydrogenatiesnelheid: aceton > THF > DMF. Deze werden gerelateerd aan solvent-katalysator interacties, namelijk het aantal nucleofiele donors en de solvent desorptie-energie [97].



Figuur 25: Solventeffect op de conversie voor FAc over Pt/TiO2: (a) protische en (b) aprotische solventen [97]

Ulfa et al. onderzocht de invloed van de aciditeit van het solvent op de selectiviteit. Furfural-aceton condensatieproducten werden gehydrodeoxygeneerd over Ni/Al₂O₃-ZrO₂ katalysatoren [98]. De nikkelprecursor en de drager werden hierbij opgelost in gedeïoniseerd water en geroerd bij kamertemperatuur voor 24 uur. Na filtratie werd het residu gedroogd bij 120 °C, gecalcineerd en gereduceerd bij 500 °C. In de batch reactor werd de katalysator, FAA en gedeïoniseerd water gebracht. Er werd 40 psi (\pm 2,76 bar) H₂-gas gebruikt en opgewarmd naar een temperatuur van 150 °C / 200 °C voor 8 uur. Het effect van de aciditeit werd onderzocht door een azijnzuur/water mengsel (1:19 v/v) te gebruiken. Er werden twee katalysatoren gemaakt met verschillende beladingen, namelijk 10% en 20% nikkel. In een eerste deel werd de katalysator van 10% in verschillende twee solventen getest, waarna het effect van de belading in een van deze werd getest.

De 10% katalysator werd in water en een water/azijnzuur mengsel getest bij 150 °C. In Figuur 26 worden de reactieproducten weergegeven. In water was de conversie 37,49% en was de selectiviteit voor (7-9) het grootst. Ook werd (6) gedetecteerd met een selectiviteit van 6,67%. Wordt er gebruik gemaakt van het azijnzuur/water mengsel, dan wordt (6) niet gedetecteerd, maar is de selectiviteit voor de lineaire

alkenen (4-5) groot. De conversie steeg naar 56,94%. Deze laatste reactie werd ook bij 200 °C uitgevoerd om de invloed van de temperatuur te bestuderen. De conversie daalde naar 22,14% en enkel (8-9) werden gedetecteerd.



Figuur 26: Effect van het solvent op de selectiviteit [98]

Het solvent beïnvloedt de vorming van alkanen door de decarbonylatie/decarboxylatie en hydrokraken tegen te gaan. Toevoegen van een zuur solvent zorgt voor hydrokraken, waardoor zuurstofbindingen en alkenen in de reactieproducten aanwezig blijven.

De twee katalysatoren werden in een azijnzuur/water mengsel bij 150 °C en 40 psi H₂ gebracht. De conversie van de 10% katalysator was hoger dan deze van 20%, respectievelijk 56,94% en 37,46%. Dit is tegen de hypothese in, waar een hogere belading een betere conversie geeft. Bij de karakterisatie was er te zien dat de 20% katalysator een kleinere poriediameter heeft (6,580 vs. 7,763 nm), waardoor de grote F₂Ac enkel aan het oppervlak kan reageren en niet in de poriën [98].

Over het algemeen kan besloten worden dat aceton als solvent vermeden moet worden om de verdere aldolcondensatie tegen te gaan. Mogelijke alternatieven zijn iso-propanol en THF. Het gebruik van deze zal verder onderzocht moeten worden indien deze op industriële schaal moeten worden toegepast.

2.6 Conclusie

Alvorens over te gaan naar het onderzoek, uitgevoerd in deze masterproef, wordt er kort besproken wat er uit deze literatuurstudie geconcludeerd kan worden. De klimaatproblematiek en milieuproblemen zorgen voor interesse in groene, duurzame en alternatieve energiebronnen. Biomassa kan aan deze eisen voldoen. Deze zal moeten worden omgezet worden naar chemicaliën, brandstoffen en energie.

Verschillende processen voor de omzetting zijn mogelijk. De *aqueous-phase processing* techniek heeft als voordeel dat de selectiviteit naar het gewenst product gecontroleerd zou kunnen worden. Na een aldolcondensatie van furfural en aceton moeten de reactieproducten gestabiliseerd worden, zodat deze bruikbaar kunnen zijn als brandstof.

De stabilisatiereactie die hier bestudeerd wordt, is de katalytische hydrodeoxygenering (HDO). Verscheidene katalysatoren werden al bestudeerd voor de HDO van verschillende modelcomponenten. Deze modelcomponenten zijn echter niet representatief voor het gebruik in de echte aldolcondensatieproducten-stroom. De juiste katalysator dient selectief, actief en een goede stabiliteit te hebben. Daarnaast zorgen lage reactietemperaturen en lage drukken voor een daling in de kosten op industriële schaal.

Uit de literatuur blijkt dat nikkel-koper katalysatoren veel potentieel hebben voor de HDO-reactie. Om deze katalysatoren echter voor industriële toepassingen te gebruiken, moet het effect van de reactieomstandigheden op de opbrengst en selectiviteit verder onderzocht worden. Daarnaast zijn uitgebreide stabiliteits- en regeneratiestudies noodzakelijk. Bovendien moeten de katalysatoren nog in detail getest worden op componenten van de aldolcondensatieproducten.

Tijdens deze masterproef worden nikkel-koper katalysatoren gemaakt op twee verschillende dragers (silica en γ -Al₂O₃). Dit zowel als bimetallische legering als in *core-shell* structuur. De legering-katalysatoren worden gekarakteriseerd. Het verschil in zuurtegraad van de drager, gewichtsprocent metalen, onderlinge verhouding van de metalen, synthesemethode ... zullen invloed uitoefenen op de vorming van de HDO-reactieproducten. De doelstelling van de masterproef is om kennis te verzamelen over de factoren die invloed uitoefenen op de performantie van de katalysator. Dit is noodzakelijk om een deel van de omzetting van biomassa naar biobrandstoffen te optimaliseren.

3 Materialen en methoden

In deze sectie worden de synthesemethodes beschreven voor het aanmaken van de Ni-Cu katalysatoren, eerst voor de bimetallische legeringen, daarna voor de *core-shell* structuur. Verder worden de gebruikte karakterisatiemethodes uitgelegd, namelijk TPR, N₂O-titratie, N₂-sorptie en NH₃-TPD. De gebruikte chemicaliën en apparatuur zijn terug te vinden in Bijlage A.

3.1 Katalysatorsynthese

3.1.1 NiCu legeringen - Incipient wetness impregnation

De synthesemethode voor de bimetallische Ni-Cu legeringskatalysatoren werd gaandeweg aangepast. In totaal kunnen 3 methodes onderscheiden worden, waarbij telkens een kleine aanpassing aanwezig is ten opzichte van de vorige. In een eerste reeks werden katalysatoren gesynthetiseerd met Ni/Cu-ratio 1/1 op silica met belading 5%, 10%, 15%, 20%, 25% en 30%. De synthesemethode gaat als volgt: op een analytische balans worden de berekende precursormassa's (zie Bijlage B, reeks 1) afgewogen in aparte weegvlootjes. Deze worden in een porseleinen kroes gebracht. Hierna wordt, met behulp van een micropipet, de berekende hoeveelheid gedestilleerd water in de kroes gebracht. De hoeveelheid precursor lost op. In een ander weegvlootje wordt de hoeveelheid drager gewogen en vervolgens in het kroesje gebracht. Met behulp van een spatel wordt de precursoroplossing gemengd tot homogene kleur en aan de zijkant van de kroes gebracht. Een horlogeglas wordt op de kroes geplaatst tegen eventuele contaminatie. Tijdens de synthese werd waargenomen dat de katalysator met 30% nog steeds vochtig was na het toevoegen van de berekende hoeveelheid gedestilleerd water. Dit door verandering in hoeveelheid vrij te komen kristalwater, partieel molaire volume en/of het onjuist porievolume. Door rekening te houden met de verandering in partieel molaire volume (methode 3) werd dit probleem opgelost.

Een tweede reeks katalysatoren werd gesynthetiseerd. Dit waren Ni-Cu katalysatoren met Ni/Cu-ratio 1/1 op γ -Al₂O₃ met belading 5%, 15% en 25%. Een kleine aanpassing in de vorige methode werd gedaan om een betere homogeniteit te verkrijgen van de metaalpartikels op de drager. Op een analytische balans worden de berekende precursormassa's (zie Bijlage B, reeks 2) afgewogen in aparte weegvlootjes. Methode 1 wordt deels overgenomen, waarbij nu met een micropipet in stappen van ongeveer 100 µl de precursoroplossing op de drager wordt gebracht. Met een spatel wordt er gemengd tot homogene kleur. Dit wordt herhaald tot dat de precursoroplossing volledig overgebracht is naar de drager in het kroesje.

Tenslotte werden katalysatoren met Ni-Cu ratio 1/9, 3/9, 6/9, 1/1, 3/1, 6/1, 9/1 op silica (CARiACT Q10) en γ -Al₂O₃ met 20% belading gesynthetiseerd. De berekening zijn terug te vinden in Bijlage B, reeks 3. Er werd rekening gehouden met de Ni/Cu-ratio en de daarbij horende verandering in partieel molaire volume die invloed heeft op de benodigde hoeveelheid gedestilleerd water. De synthese verliep gelijkaardig aan de tweede methode. Er werd hierbij een nieuwe drager voor silica gebruikt, namelijk CARiACT Q10. Dit omdat de specificaties beter gedefinieerd en gecontroleerd zijn door de fabrikant.

De methode voor calcinatie en reductie was voor elke katalysator dezelfde. De kroezen worden in de calcinatieoven geplaatst. Hierin zal het solvent verdampen en daarna de calcinatie starten. De oven wordt geprogrammeerd met opwarmsnelheid 2 °C/min tot een temperatuur van 120 °C. Deze

temperatuur wordt 16 uur aangehouden. De katalysatoren worden vervolgens gecalcineerd, zodat de precursor wordt omgezet in zijn corresponderende metaaloxiden. De oven wordt geprogrammeerd met opwarmsnelheid 2 °C/min tot een temperatuur van 400 °C. Deze temperatuur wordt 4 uur aangehouden.

3.1.2 Core-shell synthese

Naast de bimetallische legeringskatalysatoren werd ook een synthese uitgevoerd voor Cu-*core*, Ni-*shell* structuren. Er wordt getracht 3 g katalysator te maken met een belading van 20% en een Ni/Cu-ratio van 1/1. De Cu@Ni structuren worden gemaakt door aanpassing van een methode van Lin et al. [64]. Er wordt een oplossing van 0,05 mol/l Cu²⁺ gemaakt in ethanol startend van Cu(NO₃)₂.3H₂O in een reactiekolf [64]. Er wordt 100 ml afgemeten met een maatcilinder en 1,1918 g Cu-precursor. Aan deze oplossing wordt eerst een overmaat hydrazine (0,9 M in ethanol) toegevoegd. De redox-reactie kan pas starten als er NaOH wordt toegevoegd. Er wordt een verhouding van 80 µl (1 M NaOH) per 1 ml ethanol toegevoegd [64]. Het mengsel wordt onder reflux, bij het kookpunt van ethanol (78 °C) voor 2 uur aangehouden. De reactieopstelling en momentopnames van tijdens de synthese zijn te zien op Figuur 27. Het mengsel wordt snel afgekoeld tot kamertemperatuur in een ijsbad om agglomeratie te vermijden [67].

De reactiekolf wordt niet meer dan 2/3 gevuld. Daarom wordt er gekozen om 50 ml van 0,1 mol/l Nioplossing toe te voegen. In een beker werd 50 ml ethanol met 0,9058 g Ni-precursor gebracht. Er werd een overmaat hydrazine (0,9 M in ethanol) aan toegevoegd (4 ml). De inhoud van de beker werd overgebracht naar de reactiekolf. Hierbij werd 8 ml NaOH (1 M) toegevoegd en de reactie werd 2 u aangehouden op het kookpunt van ethanol onder refluxcondities. Het mengsel wordt snel afgekoeld tot kamertemperatuur in een ijsbad om agglomeratie te vermijden. Vervolgens wordt er getracht de partikels te beladen op γ -Al₂O₃. Door de hoge pH van deze oplossing, door de aanwezigheid van NaOH, wordt de oplossing eerst gecentrifugeerd aan 1,19 g voor 30 minuten. Het alkalisch milieu zou mogelijks het oppervlak van de γ -Al₂O₃ aantasten.

Vervolgens wordt het supernatant verwijderd en wordt ethanol toegevoegd. Deze wordt goed geschud met behulp van een vortex. Dit werd een tweede keer uitgevoerd. Om de Cu@Ni partikels te beladen op de drager (gecalcineerd y-Al₂O₃), wordt er gebruik gemaakt van de centrifuge. De benodigde hoeveelheid aan drager (2,4 g) werd toegevoegd. Dezelfde centrifuge en redisperserings methode werd gebruikt als hierboven. Dit werd in totaal 3 maal gedaan. Verdere scheiding en karakterisatie van deze Cu@Ni structuren kon niet worden uitgevoerd wegens corona-maatregelen. De verdere scheiding zou nog bestaan uit het filteren van de ethanol oplossing en de met Cu@Ni beladen γ -Al₂O₃. Daarna zou wassing van de structuren met vers ethanol worden uitgevoerd om de laatste restanten van hydrazine en/of NaOH weg te wassen. De gewassen structuren zouden dan gedroogd worden bij 60 °C voor 10 uur. Een deel van deze gedroogde structuren zal daarna gecalcineerd worden op 300 °C voor 4 uur met een opwarmsnelheid van 2 °C/min. Bij deze verhoogde temperatuur zullen de core-shell structureren mogelijks nog herconfigureren naar een homogene structuur, wat ongewild is. Karakterisatie van zowel gedroogde als gecalcineerde structuren kan de invloed van deze verhoogde temperaturen in kaart brengen. De bevestiging van de aanwezigheid van core-shell structuren zou via STEM-EDX gedaan worden. Hierbij wordt een doorsnede genomen van een individuele core-shell, waarna er kan getoond worden welk element in de core of shell aanwezig is. Een schematische voorstelling van zo een analyse is gegeven in Figuur 28. Zo kan er gevalideerd worden of de gewenste structuur gevormd is.



Figuur 27: Reactieopstelling voor de synthese van Cu@Ni (links) en momentopnames tijdens de synthese (rechts)





3.2 Karakterisatie van de katalysatoren

3.2.1 Temperatuur-geprogrammeerde reductie (TPR)

Een veel gebruikte techniek voor het karakteriseren van katalysatoren is temperatuurgeprogrammeerde reductie, ofwel TPR. Een gecalcineerde katalysator wordt blootgesteld aan een reducerend gasmengsel dat bestaat uit een inert gas, stikstof of argon, en waterstof. De katalysator bevindt zich in een U-vormig buisje, gemaakt uit kwarts, dat op zijn beurt in een oven aanwezig is. Het reducerend gasmengsel wordt op het buisje aangesloten, aan de kant met de grootste diameter en verlaat deze aan de kleinste. Dit wordt gedaan om het meesleuren van de katalysator te vermijden. Bovendien wordt de katalysator aangebracht op kwarts-wol die aan de inlaat wordt gestoken. Het reducerend gasmengsel wordt over de katalysator gestuurd, waarbij de oven geprogrammeerd staat met constante opwarmsnelheid. Vandaar de naam van deze techniek. Bij bepaalde temperaturen start de reductie van aanwezige metaaloxide en daalt het aandeel waterstof in het gasmengsel. Deze daling wordt geregistreerd via een thermische geleidbaarheidsdetector (TCD). Het verkregen signaal wordt uitgezet in functie van de tijd of temperatuur, waarbij de oppervlakte van de piek een indicatie geeft over de hoeveelheid verbruikt reductans. Daarnaast kunnen uit de vorm, piekpositie en piekgroottes ook inzichten verkregen worden in de interacties en de reduceerbaarheid van de materialen.

De staalvoorbereiding gaat als volgt: in een leeg, droog U-vormig buisje wordt een prop glaswol gestoken en aangedrukt totdat het thermokoppel het glaswol niet raakt. Vervolgens wordt er 0,12 g katalysator afgewogen en bovenop het glaswol gebracht, zodat de thermokoppel in het staal zit. Het buisje wordt voorzichtig in de juiste openingen van het apparaat gebracht en het omhulsel wordt gesloten. Hierna kan de analyse gestart worden. De meting wordt gestart start bij 50 °C onder 5% H₂ aan een gasdebiet van 60 ml/min. Er wordt gebruik gemaakt van een lineaire temperatuurgradiënt van 10 °C/min en de temperatuur wordt bij 800 °C nog 30 min aangehouden.

3.2.2 N₂O-titratie

Het karakteriseren van het oppervlak bij Cu en Ni gebaseerde katalysatoren wordt uitgevoerd met een N₂O- titratie [99],[100]. Hierbij wordt als eerste stap een TPR uitgevoerd op een gecalcineerde katalysator. Er treedt reductie van de bulk op. Vervolgens wordt een oxidatie uitgevoerd met N₂O, waarbij enkel de oppervlaktemetalen geoxideerd worden. Bij een tweede TPR reduceren nu enkel oppervlaktemetalen.

De reactievergelijkingen zijn als volgt:

TPR:

 $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ $Cu_2O + H_2 \rightarrow 2Cu + H_2O$ NiO + H₂ → Ni + H₂O

Oxidatie: $2Cu + N_2O \rightarrow Cu_2O + N_2$

 $Ni + N_2O \rightarrow NiO + N_2$

De stalen worden op de zelfde manier voorbereid als bij een TPR-analyse. De eerste reductie start bij 50 °C onder 5% H₂ aan 60 ml/min. Een lineaire temperatuurgradiënt van 8 °C/min wordt gebruikt tot 450 °C. Deze temperatuur wordt 30 min aangehouden. Deze eindtemperatuur werd gekozen doordat uit TPR analyses van Ni-Cu katalysatoren op silica geconcludeerd kon worden dat het grootste aandeel gereduceerd werd voor 450 °C. Bij katalysatoren op γ-Al₂O₃ zijn er sterke interacties met de drager waarbij 450 °C mogelijks niet voldoende is om een volledige eerste reductie uit te voeren. Toch wordt 450 °C gekozen om sintering te vermijden. Na de eerste reductie volgt de oxidatie met een N₂O gasstroom van 10 ml/min bij 50 °C voor 60 min. Deze lage temperatuur wordt gekozen zodat de oxidatie van de bulk vermeden wordt [100]. De tweede reductie start bij 50 °C met een 5% H₂ gasstroom aan 60 ml/min en heeft een lineaire temperatuurgradiënt van 20 °C/min tot 800 °C, waarna deze temperatuur 10 min wordt aangehouden.

3.2.3 NH₃-TPD

Het achterhalen van het aantal en de sterkte van de zure sites van de katalysatoren wordt gedaan met NH₃-TPD. Hierbij wordt er een overmaat aan NH₃ over de katalysator gestuurd. NH₃ zal hierbij binden met de zure sites van de katalysator ten gevolge van chemisorptie. Ook fysisorptie van NH₃ met de nu aanwezige NH₄⁺ is mogelijk. Bij de desorptie kan het zijn dat het NH₃, geadsorbeerd op zwakke zure sites, en het fysisch geadsorbeerd NH₃ op NH₄⁺ bij eenzelfde temperatuur zullen desorberen. Om dit tegen te gaan wordt He met een gasdebiet van 25 ml/min over de stalen gestuurd bij 150 °C voor 1 uur om het gefysisorbeerd NH₃ te verwijderen. Daarna wordt er gebruik gemaakt van een lineaire temperatuurgradiënt van 10 °C/min tot 800°C. Deze temperatuur wordt aangehouden voor 30 min. Tijdens deze temperatuurverhoging desorbeert het chemisch gebonden NH₃. Eerst komt NH₃ vrij van de zwak zure sites, naarmate de temperatuur toeneemt zal de NH₃ van de sterkere zure sites desorberen. De uitgaande gasstroom passeert door een TCD, maar zal ook door een MS (massaspectrometer) gaan. Een voorgaande gaskalibratie maakt kwantificatie van het gedesorbeerde NH₃ mogelijk. De MS laat kwantificatie en identificatie van de gasstroom en gedesorbeerde componenten toe.

3.2.4 N₂-sorptie

N₂-sorptie is een analysetechniek die in staat is om het specifieke oppervlak en het porievolume van de katalysator te bepalen [101]. Brunauer, Emmet en Teller (BET) stelden een vergelijking op voor een multilaag-adsorptie isotherm of BET-isotherm, beter bekend als de BET-vergelijking:

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{c*z}{(1-z)(1-(1-c)*z)} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{c*V_{\text{mon}}} + \frac{(c-1)*z}{c*V_{\text{mon}}}$$

Met:

V geadsorbeerde volume (cm³)

V_{mon} theoretische monolaagvolume (cm³)

 $z = \frac{p}{p^*}$ waarbij p^{*} de dampdruk van een laag adsorbaat die meer dan een molecule dik is. Deze is gelijkend aan de zuiver bulk vloeistof

c constante die rekening houdt met de desorptie-enthalpie van de monoloog en verdampingsenthalpie van het vloeibare adsorbaat

Het geadsorbeerde volume wordt uitgezet in functie van de verhouding van de drukken, waaruit V_{mon} en c bepaald kunnen worden. Het specifieke oppervlak wordt berekend a.d.h.v. onderstaande formule.

$$S(\frac{m^2}{g}) = \frac{V_{mon}}{22400 \text{ ml}} * \frac{N_A * A}{m}$$

Met:

A dwarsdoorsnede van één absorbaatmolecule (m²)

M massa van het adsorbens

N_A getal van Avogadro (1/mol)

De BET-isothermen worden opgedeeld in 5 types, zoals weergegeven in Figuur 29. Uit de verschillende types en deelgebieden kan er bepaald worden wat het microporievolume, specifiek oppervlak en totaal

porievolume is. Bovendien geeft het informatie over eventuele hysterese-fenomenen, waarbij capillaire condensatie optreedt, die enkel bij mesoporeuze materialen voorkomt.



Figuur 29: Types BET isothermen [101]

Voorafgaand aan de N₂-soprtie worden de stalen gedroogd. Zo wordt vermeden dat vocht desorbeert uit het staal. Dit vocht beïnvloedt de gemeten druk en de wijzigt de massa van het staal. Er wordt een leeg, droog bolvormige buisje gewogen. Vervolgens wordt er 0,07 g katalysator afgewogen. De temperatuur van de ontgassen wordt op 100 °C ingesteld en de gasstroom wordt aangezet. De werking van de gasstroom wordt gecontroleerd aan de hand van bellevorming in een waterbeker. De stalen worden gedroogd waarbij volgende temperaturen achtereenvolgens worden aangehouden: 100 °C voor 20 min, 200 °C voor 20 min en 300 °C voor 2-3 uur. Na droging worden de stalen opnieuw gewogen. Deze stalen worden in het toestel geplaatst, waarna de N₂-sorptie van start kan gaan. De N₂-sorptie gaat door onder hoog vacuüm bij -196 °C. Over de gekoelde stalen wordt N₂-gas gebracht. Een deel van het stikstofgas zal bij deze condities adsorberen op het staal. Hierdoor wordt een drukverlaging gemeten in de buis. Dit proces wordt herhaald met stijging in de aangelegde drukken totdat er saturatie van het substraat is. Hieruit volgt de adsorptie-isotherm. De desorptie-isotherm wordt bepaald door stapsgewijs de druk te verlagen.

4 Resultaten en discussie

4.1 N₂-sorptie

Via de N₂-sorptie experimenten werden het BET-oppervlak, de poriegrootte en het porievolume bepaald. Op Figuur 30 worden de isothermen van de Ni-Cu katalysatoren met 20% belading op silica (SiO₂ en CARiACT Q10) en γ -Al₂O₃ met Ni/Cu-ratio 1/1 weergegeven. De andere katalysatoren vertoonden gelijkaardige isothermen. De bekomen BET-isothermen zijn van het type IV. Hierbij is er sprake van multilaagadsorptie en hysterese door capillaire condensatie die plaatsvindt in de mesoporiën. Op Figuur 30 wordt een verschil waargenomen in de vorm van de hysterese-lus van katalysatoren op γ -Al₂O₃ en SiO₂ in vergelijking met CARiACT Q10. De hysterese-lus van de CARiACT Q10 katalysator vertoont volgens de IUPAC-classificatie een type H1 lus [102],[103]. Hierbij wordt er uitgegaan van een nauwe mesoporie-grootte distributie waar netwerkeffecten minimaal zijn. De γ -Al₂O₃ en SiO₂ katalysatoren zouden van het type H5 zijn. Hierbij schuift de desorptiecurve op naar lagere drukken door o.a. porie-blokkering welke veroorzaakt wordt door netwerkeneffecten zoals *ink-bottle* poriën.



Figuur 30: De hoeveelheid geadsorbeerd N₂ in functie van de relatieve druk voor Ni-Cu katalystoren met 20% belading en Ni/Cu-ratio 1/1 op CARiACT Q10, SiO₂ en γ-Al₂O₃

Als eerste wordt het effect van belading nagegaan. Op Figuur 31 worden de isothermen van de SiO₂ drager en de Ni-Cu katalysator met 20% belading en Ni/Cu-ratio 1/1 op SiO₂ weergegeven. Het inbrengen van metaalpartikels op de drager zorgt voor een daling in geadsorbeerd N₂, zowel in het gebied van monolaagadsorptie (0,05-0,30 p/p°) als bij volledige saturatie. De vorm van de hysterese lus

blijft gelijkaardig aan deze van de drager. De CARiACT Q10 en γ -Al₂O₃ dragers en hun Ni-Cu katalysatoren (20% belading, Ni/Cu-ratio 1/1) vertoonden gelijkaardige veranderingen in hun isothermen. Daarnaast werden ook de andere katalysatoren met verschillende hoeveelheden belading onderworpen aan N₂-sorptie experimenten. In Tabel 7 en Tabel 8 zijn de resultaten weergegeven voor de katalysatoren op respectievelijk SiO₂ en γ -Al₂O₃. Er wordt waargenomen dat het BET-oppervlak, porievolume en poriegrootte daalt bij toenemende belading, wat in overeenstemming is met de literatuur [104]. Als er wordt aangenomen dat Ni en Cu in hun oxidevorm aanwezig zijn, namelijk NiO en CuO, dan kan geconcludeerd worden dat deze fasen het oppervlak niet verhogen. De daling in het porievolume toont aan dat NiO en/of CuO in de poriën aanwezig zijn en deze vullen naarmate de belading stijgt. Er wordt opgemerkt dat katalysatoren op SiO₂ bij eenzelfde belading een hoger BET-oppervlak, kleinere poriegrootte en hoger porievolume heeft in vergelijking met deze op γ -Al₂O₃.



Figuur 31: De hoeveelheid geadsorbeerd N₂ in functie van de relatieve druk voor SiO₂ en Ni-Cu katalysator met 20% belading en Ni/Cu-ratio 1/1 op SiO₂

Belading (%)	BET-oppervlak (m²/g)	Porievolume (cm ³ /g)	BJH poriediameter (Å)
0	609 ± 49	0,868 ± 0,076	51,6 ± 0,1
5	545 ± 41	0,737 ± 0,051	49,7 ± 0,1
10	613 ± 24	0,826 ± 0,028	49,8 ± 0,3
15	523 ± 66	0,702 ± 0,105	48,9 ± 1,5
20	415 ± 13	0,547 ± 0,016	48,5 ± 0,3
25	342 ± 12	0,452 ± 0,016	48,2 ± 0,2
30	274 ± 29	0,376 ± 0,032	51,1 ± 0,4

Tabel 7: Resultaten N₂-sorptie voor het effect van de belading NiCu (Ni/Cu-ratio 1/1) op SiO₂

Belading (%)	BET-oppervlak (m²/g)	Porievolume (cm ³ /g)	BJH poriediameter (Å)
0	240 ± 15	0,597 ± 0,039	73,7 ± 0,1
5	263 ± 18	0,637 ± 0,045	72,4 ± 1,2
15	158 ± 10	0,361 ± 0,021	70,5 ± 0,1
20	172 ± 20	0,385 ± 0,045	71,4 ± 0,1

Tabel 8: Resultaten N₂-sorptie voor het effect van de belading NiCu (Ni/Cu-ratio 1/1) op γ-Al₂O₃

Er werd een nieuwe reeks katalysatoren gesynthetiseerd, waarbij het effect van de Ni/Cu-ratio nagegaan werd bij beladingen van 20%. Er werd gekozen voor een andere silica drager, waarbij de specificaties beter gedefinieerd en gecontroleerd zijn door de fabrikant. Deze drager is CARIACT Q10. De resultaten van deze worden weergegeven in Tabel 9. Bij de katalysatoren met 20% belading en Ni/Cu-ratio 1/1 is het BET-oppervlak op de CARIACT Q10 lager dan op SiO₂ (reeks 1), respectievelijk 249 \pm 20 m²/g en 415 \pm 13 m²/g. De poriegrootte en het porievolume zijn bij de CARIACT Q10 katalysatoren hoger.

De resultaten van het effect van de Ni/Cu-ratio op γ-Al₂O₃ wordt weergegeven in Tabel 10. Het BEToppervlak, porievolume en de poriegrootte veranderen op beide dragers weinig. Als er gekeken werd naar de BJH desorptie distributies varieerden deze ook nauwelijks. In de literatuur verschillen de N₂sorptie resultaten van studie tot studie bij het variëren van de Ni/Cu-ratio [104],[105]. Eventuele wijzigen kunnen toegeschreven worden aan het vullen en bedekken van de poriestructuren en het inwendig oppervlak van de drager. Zo kunnen bijvoorbeeld grotere poriën gevuld worden terwijl microporiën geblokkeerd worden. Hierdoor daalt het aantal poriën, het specifiek oppervlak en porievolume van de katalysator [105]. Bij de katalysatoren in deze masterproef vullen en bedekken de NiO en CuO de poriestructuren en inwendig oppervlak van de drager in zo een manier dat het BET-oppervlak, porievolume en poriegrootte niet veel variëren. Deze waarneming heeft als voordeel te veronderstellen dat bij het wijzigen van de Ni/Cu-ratio de diffusie van reactanten en producten van en naar de actieve sites weinig zal veranderen net doordat het porievolume en BET-oppervlak weinig varieert.

Ni/Cu-ratio	BET-oppervlak (m²/g)	Porievolume (cm ³ /g)	BJH poriediameter	
			(Å)	
1/9	250 ± 10	0,899 ± 0,037	120,8 ± 0,4	
3/9	230 ± 15	0,819 ± 0,048	121,4 ± 0,6	
6/9	231 ± 14	0,809 ± 0,040	119,6 ± 0,7	
1/1	249 ± 20	0,857 ± 0,073	119,4 ± 1,4	
3/1	231 ± 27	0,802 ± 0,097	120,4 ± 2,2	
6/1	220 ± 7	0,752 ± 0,028	119,7 ± 1,2	
9/1	245 ± 16	0,828 ± 0,042	120,2 ± 1,4	

Tabel 9: Resultaten N2-sorptie voor het effect van de Ni/Cu-ratio bij 20% belading op CARiACT Q10

Ni/Cu-ratio	BET-oppervlak (m²/g)	Porievolume (cm ³ /g)	BJH poriediameter (Å)
1/9	143 ± 6	0,348 ± 0,017	72,1 ± 0,2
3/9	155 ± 14	0,365 ± 0,033	70,9 ± 0,3
6/9	133 ± 13	0,312 ± 0,033	70,1 ± 0,3
1/1	172 ± 20	0,385 ± 0,045	71,4 ± 0,1
3/1	170 ± 9	0,365 ± 0,017	67,0 ± 0,1
6/1	136 ± 9	0,288 ± 0,021	65,7 ± 0,2
9/1	136 ± 1	0,287 ± 0,002	65,6 ± 0,2

Tabel 10: Resultaten N2-sorptie voor het effect van de Ni/Cu-ratio bij 20% belading op γ-Al2O3

4.2 TPR-analyses

TPR-analyses werden uitgevoerd op de katalysatoren en dragermaterialen. De afzonderlijke H₂-TPR profielen en de berekeningsmethode voor de verwachte belading zijn terug te vinden in Bijlage C. Er wordt in deze sectie getracht de pieken toe te wijzen aan een component van de katalysator en inzicht te verkrijgen in de benodigde reductietemperatuur voor de reductie bij katalytische testen.

Als eerste werden TPR-analyses van Ni-Cu katalysatoren met een Ni/Cu-ratio 1/1 en verschillende beladingen op SiO₂ uitgevoerd. De genormaliseerde H₂-TPR profielen en de verwachte belading worden respectievelijk weergegeven in Figuur 32 en Tabel 11. Hierbij is de verwachte belading de massa een gereduceerde metaalpartikels (Ni en Cu) per gram katalysator. Het is dus een maat voor de reduceerbaarheid van de materialen. De katalysatoren met 25% en 30% belading vertoonden onrealistische resultaten, mogelijks door een fout tijdens de synthese. Deze katalysatoren zullen verder niet worden besproken. Op Figuur 32 wordt waargenomen dat de silica drager geen H2-verbruikspieken vertoont. Na belading van silica met Ni en Cu is dit wel het geval. Bij de TPR profielen van de Ni-Cu katalysatoren worden de pieken groter naarmate de belading stijgt. Dit is logisch doordat meer NiO en CuO componenten moeten worden gereduceerd. Het TCD-signaal vertoont telkens 1 hoge piek, welke gedeconvuleerd kan worden in 3 Gaussiaanse pieken en een verlaagd signaal bij temperaturen boven de 300 °C. Toewijzing van de verschillende pieken aan de reducerende componenten gebeurt in een volgende alinea. Er wordt opgemerkt dat de vormen van de pieken gelijkaardig blijven aan elkaar naarmate de belading stijgt. Hieruit wordt verondersteld dat de relatieve verhoudingen van de reducerende componenten hetzelfde blijven, maar het aandeel van elke stijgt. Op basis van deze TPRanalyses en de nog steeds stijgende actieve sites (zie '4.3 N2O-analyses') wordt besloten om de Ni/Curatio op katalysatoren met 20% belading te variëren. Uit de TPR profielen kan besloten worden dat bij de katalytische testen een reductietemperatuur tot 450 °C voldoende is om de meeste NiO en CuO te reduceren. Daarom werd dit als eindtemperatuur gekozen voor eerste reductie bij de N2O-analyses.



Figuur 32: Genormaliseerde H₂-TPR profielen van gecalcineerd SiO₂ en Ni-Cu katalysatoren met Ni/Cu ratio 1/1 op SiO₂ met belading 5%, 10%, 15%, 20%
Verwachte belading		Belading (%)						
(%)		5	10	15	20	25	30	
Ni/Cu-	1/9				15,55			
ratio	3/9				-			
6/9					16,69			
	1/1	3,42	6,88	13,93	17,59	-	-	
	3/1				18,52			
6/1					17,38			
	9/1				16,16			

Tabel 11: Verwachte belading bepaald via TPR-analyses voor Ni-Cu katalysatoren op silica, - = geen data

Vervolgens werden de TPR-analyses van Ni-Cu katalysatoren met 20% belading en verschillende Ni/Cu-ratio's uitgevoerd. De genormaliseerde H₂-TPR profielen met de deconvoluties en de verwachte belading worden respectievelijk weergegeven in Figuur 33 en Tabel 11. Op Figuur 33 is waar te nemen dat de vorm van de H₂-verbruikspieken verandert met de Ni/Cu-ratio en dat bij verhoging van het Cugehalte de pieken opschuiven naar lagere temperaturen. Deze waarneming is in overeenstemming met de literatuur [91]. Cu partikels bevorderen dus de reduceerbaarheid van de NiO partikels [53],[91]. Deconvolutie splitst de H₂-verbruikspieken in 4 Gaussiaanse pieken. Hierdoor wordt het mogelijk om de verschillende pieken toe te schrijven aan de reductie van NiO en CuO componenten. Rekening houdend met de literatuur, wordt de veronderstelling gedaan dat de CuO als eerste zullen reduceren [53]. De tweede en derde deconvolutiepiek zijn respectievelijk voor de reductie van NiO-CuO en van bulk of geaggregeerde NiO partikels [53]. De laatste piek wordt toegeschreven aan de reductie van NiO die sterkere interacties vertoond met de drager. In situ XRD analyses kunnen uitgevoerd worden om tijdens de reductie van de katalysatoren de evolutie van de fasen te volgen. Deze analyses kunnen bevestigen of de toewijzing van de TPR-deconvolutiepieken aan de reductie van de verschillende CuO en NiO partikels correct is. Bovendien kan uit de XRD analyse de compositie van de NixCu1-x-legering bepaald worden aan de hand van roosterconstanten en de wet van Vergard [91]. Deze wet geeft de roosterconstante van de vaste oplossing weer in functie van de roosterconstanten van Ni en Cu en de molaire fracties in de vaste oplossing. De roosterconstanten worden bepaald via Rietveld analyse van XRD data.

Uit de TPR profielen kan besloten worden dat bij katalytische testen een reductietemperatuur tot 450 °C voldoende is om de meeste NiO en CuO te reduceren indien er katalysatoren met lage Ni/Cu-ratio's gebruikt worden. Hoger Ni-gehalte verhoogt de reductietemperatuur, waardoor 450 °C niet voldoende is om de volledige NiO-drager componenten te reduceren. Het aandeel van deze componenten is echter klein ten opzichte van de componenten die reduceren voor 450 °C.

Naast de katalysatoren op silica werden ook de katalysatoren op γ -Al₂O₃ onderworpen aan TPRanalyses. Als eerste werden analyses van Ni-Cu katalysatoren met een Ni/Cu-ratio 1/1 en verschillende beladingen uitgevoerd. De genormaliseerde H₂-TPR profielen en de verwachte belading worden respectievelijk weergegeven in Figuur 34 en Tabel 12. De katalysator met 25% gaf onrealistische resultaten, mogelijks door een fout tijdens de synthese en zal niet verder worden besproken.



Figuur 33: Genormaliseerde H2-TPR profielen van gecalcineerde CARiACT Q10 en Ni-Cu katalysatoren met 20% belading met Ni/Cu ratio 1/9, 6/9, 1/1, 6/1, 9/1 op CARiACT Q10

Verwachte belading		Belading (%)					
(%)		5	15	20	25		
Ni/Cu-ratio	1/9			13,84			
	3/9			12,95			
	6/9			14,21			
	1/1	-	12,77	14,31	-		
	3/1			14,67			
	6/1			13,62			
	9/1			15,32			



Figuur 34: Genormaliseerde H₂-TPR profielen van gecalcineerd γ -Al₂O₃ en Ni-Cu katalysatoren met Ni/Cu-ratio 1/1 op γ -Al₂O₃ met belading 15% en 20%

Op Figuur 34 wordt waargenomen dat de γ-Al₂O₃ drager geen reductiepieken heeft. Na belading met Ni en Cu componenten worden verschillende H₂-verbruikspieken waargenomen. Toewijzing van de verschillende pieken aan de reducerende componenten gebeurt in een volgende alinea. Opmerkelijk is dat in tegenstelling tot de katalysatoren op silica, de pieken niet aanzienlijk groter worden naarmate de belading stijgt. De verwachte belading voor de 15% en 20% katalysator is respectievelijk 12,77% en 14,31%. Mogelijks zijn de partikels op de katalysator met 20% belading groter, waarbij de reductie moeilijker is dan bij kleine, goed gedispergeerde partikels. Uit de resultaten van de bepaling van de actieve sites, zie '4.3 N₂O-analyses', blijkt evenzeer dat de katalysator met 20% belading mogelijks grotere partikels bevat in vergelijking met de 15% belading. TEM-EDX analyses kunnen uitgevoerd worden om dit te bevestigen.

Vervolgens werden TPR-analyses van Ni-Cu katalysatoren met 20% belading en verschillende Ni/Curatio's uitgevoerd. De genormaliseerde H₂-TPR profielen met de deconvoluties en de verwachte belading worden respectievelijk weergegeven in Figuur 35 en Tabel 12. Er wordt waargenomen dat de vorm van de H₂-verbruikspieken verandert met de Ni/Cu-ratio en dat bij verhoging van het Cu-gehalte de pieken opschuiven naar lagere temperaturen. Deze waarneming is in overeenstemming met de literatuur [106]. De verschillende H₂-verbruikspieken worden in 4 Gaussiaanse pieken gesplitst, welke duidelijk te zien zijn bij de katalysator met Ni/Cu-ratio 1/1. De eerste deconvolutiepiek wordt toegeschreven aan de reductie van CuO naar Cu [106]. Verder wordt verondersteld dat bij de tweede en derde deconvolutiepiek respectievelijk NiO-CuO en bulk NiO reduceren. De laatste deconvolutiepiek wordt toegeschreven aan de reductie van NiAl₂O₄ spinel [106]. Ook hier kunnen in situ XRD analyses uitgevoerd worden om deze veronderstellingen te bevestigen. Er wordt waargenomen dat bij verhoging van de Ni/Cu-ratio de pieken opschuiven naar hogere temperaturen. De NiO partikels en γ -Al₂O₃ interageren met elkaar door de aanwezigheid van zure sites, waardoor de reduceerbaarheid van de katalysatoren afneemt [105]. Bovendien zorgt de vorming van spinel NiAl₂O₄ ervoor dat de reduceerbaarheid daalt. Bij het verhogen van het Cu-gehalte schuiven de H2-verbruikspieken op naar lagere temperaturen. Cu partikels bevorderen dus de reduceerbaarheid van NiO partikels. Dit komt doordat CuO gemakkelijker reduceert dan NiO, waarbij de gevormde Cu partikels H2 adsorberen [105]. Dit geadsorbeerd waterstof wordt gebruikt bij de reductie van NiO naar Ni [105]. Zo gaat de reductie door bij lagere temperaturen. Daarnaast zullen NiCu legeringen gevormd worden en zullen Cu partikels de interacties van NiO en γ -Al₂O₃ verminderen, waardoor de reduceerbaarheid verhoogt wordt en de reductietemperaturen verlagen [106]. Als er dan gekeken wordt naar de verwachte beladingen van de katalysatoren met 20% belading op γ-Al₂O₃, dan zijn deze slechts 15% of lager, zie Tabel 12. Ook hier worden best TEM-EDX analyses uitgevoerd om info te verkrijgen in de dispersie en aanwezigheid van metaalclusters die een verklaring zouden zijn voor de lage reduceerbaarheid. Tenslotte kan uit de TPR profielen besloten worden dat bij de katalytische testen een reductietemperatuur tot 800 °C zal moeten bereikt worden om de katalysatoren te reduceren. Bij deze hoge temperaturen kan deactivatie onder de vorm van thermische degradatie plaatsvinden. Sintering en verkleining van het oppervlak zullen zorgen voor een daling van katalytische activiteit. Om deze fenomenen tegen te gaan, wordt een lagere reductietemperatuur gekozen, namelijk 450 °C. Dit is dezelfde reductietemperatuur als bij de silica katalysatoren.



Figuur 35: Genormaliseerde H₂-TPR profielen van Ni-Cu katalysatoren met 20% belading met Ni/Cu ratio 1/9, 3/9, 6/9, 1/1, 3/1, 6/9, 9/1 op γ-Al₂O₃

4.3 N₂O-analyses

Het aantal actieve sites werd bepaald via N₂O-titratie. De resultaten worden weergegeven in Tabel 13 en Tabel 14 voor de katalysatoren op respectievelijk silica en γ -Al₂O₃. De berekeningen voor het bepalen van het aantal actieve sites in µmol/g_{kata} zijn terug te vinden in Bijlage D. Hoe groter deze waarde, hoe meer actieve sites de katalysator bevat.

Tabel 13: Aantal actieve sites (µmol/g_{kata}) bepaald via N₂O-titratie op silica (SiO₂ en CARiACT Q10)

Aantal ac	tieve sites	Belading (%)						
(µmol/g _{kata})		5	10	15	20	25	30	
Ni/Cu-	1/9				46			
ratio	3/9				-			
	6/9				-			
	1/1	106	182	327	362	-	-	
3/1 6/1					-			
					-			
	9/1				-			

Tabel 14: Aantal actieve sites (μmol/g_{kata}) bepaald via N₂O-titratie op γ-Al₂O₃

Aantal ac	tieve sites	Belading (%)				
(µmol/g _{kata})		5	15	20		
Ni/Cu-	1/9			196		
ratio	3/9			-		
	6/9			-		
	1/1	208	482	303		
	3/1			-		
	6/1			-		
	9/1			670		

Bij katalysatoren op silica wordt waargenomen dat met toenemende metaalbelading het aantal actieve sites stijgt, wat werd verwacht. Meer Ni en Cu species zorgen namelijk voor meer actieve sites indien ze goed gedispergeerd zijn. Uit de resultaten op de γ -Al₂O₃ drager blijkt dat bij een 1/1 Ni/Cu-ratio de katalysator met 15% belading de meeste actieve sites bevat. Bij een hogere belading daalt het aantal actieve sites. Dit breekt dus de logische trend. Een mogelijke verklaring is de vorming van grotere partikels in plaats van meer bij de 20% katalysator in vergelijking met de 15%. Bij het wijzigen van de Ni/Cu-ratio bij katalysatoren met 20% belading wordt volgende trend waargenomen: het aantal actieve sites stijgt met stijgend Ni-gehalte. Op de CARiACT Q10 van 46 µmol/gkata bij ratio 1/9 naar 362 µmol/gkata bij een 1/1 ratio. Bij γ -Al₂O₃ is dit van 196 µmol/gkata naar 670 µmol/gkata voor respectievelijk een Ni/Cu-ratio van 1/9 en 9/1. Mogelijks zorgt een verhoging in Ni-gehalte voor een betere metaaldispersie en kleinere metaalclusters van de Ni en Cu species. De literatuur bevestigt dat verhoging van Ni-gehalte in bimetallisme Ni-Cu katalysatoren betere dispersie en kleinere kristallen vormen [107],[108]. TEM-EDX en XRD analyses kunnen uitgevoerd worden om deze veronderstelling te bevestigen.

4.4 NH₃-TPD analyses

De aciditeit van de gedragen bimetallische Ni-Cu katalysatoren met verschillende ratio's (Ni/Cu = 1/9, 1/1 en 9/1) werd bepaald aan de hand van NH₃-TPD experimenten. Op basis van de desorptietemperatuur kan de sterkte van de zure site geclassificeerd worden. Bij de katalysatoren op CARiACT Q10 wordt deze hier ingedeeld in zwak/medium sterke (T < 450 °C) en sterke zure sites (T > 450 °C). De genormaliseerde desorptieprofielen worden weergegeven op Figuur 36. Via deconvolutie kan het gedesorbeerd NH₃ bepaald worden, zie hiervoor Bijlage E. De resultaten voor de katalysatoren op CARiACT Q10 wordt weergegeven in Tabel 15.

		µmol NH3/g _{katalysator}	
Ni/Cu-ratio	Zwak/medium	Sterk	Totaal
Drager	1	50	51
1/9	4	44	48
1/1	3	42	45
9/1	1	41	42



Figuur 36: Genormaliseerde NH₃-TPD curves voor gecalcineerd CARiACT Q10 en Ni-Cu katalysatoren met 20% belading op CARiACT Q10 met verschillende Ni/Cu-ratio

Uit de NH₃-TPD resultaten blijkt dat de CARiACT Q10 drager een totale aciditeit van 51 µmol/g heeft. Vooral bij temperaturen boven de 450 °C stijgt het profiel van de zure sites sterk, zie Figuur 36. Dit profiel van zure sites voor het CARiACT Q10 materiaal is in tegenstrijd met de literatuur, waar het geen sterke zure sites bevat [109]. Mogelijks ondergaat het materiaal dat in deze masterproef onderzocht wordt nog structurele veranderingen doordat het aan hogere temperaturen dan de calcinatietemperatuur van 400 °C wordt blootgesteld. De totale aciditeit van 51 µmol/g wordt verondersteld een combinatie te zijn van enkele zure sites en de structurele verandering die het materiaal ondergaat bij temperaturen hoger dan 400 °C. Een voorbehandeling van het materiaal bij hoge temperaturen, gevolgd door NH₃-TPD kan de veronderstelling van de structuurverandering bevestigen.

Bij belading van de drager met Ni en Cu is er geen grote verandering waar te nemen in het profiel van de zure sites, te zien op Figuur 36. Bovendien wijzigt het totaal aantal zure sites van deze katalysatoren bijna niet ten opzichte van de CARiACT Q10 drager. Dit is in tegenstrijd met de literatuur, waar een belading van Ni en Cu op silica een verhoging van het aantal zure sites teweeg brengt [110],[111]. Een karakterisatie techniek die bij lagere temperaturen de sterkte van de zure sites kan bepalen is een pyridine *diffuse reflectance infrared Fourier transform* (DRIFT) analyse [112],[113]. Bovendien kan bij deze analyse wel onderscheid gemaakt worden tussen Lewis en Bronsted zure sites. Door het uitvoeren van deze analyses bij lagere temperaturen wordt de structurele verandering van het materiaal vermeden en zal mogelijks het effect van Ni en Cu op de aciditeit beter waar te nemen zijn.

Naast de Ni-Cu katalysatoren gedragen op silica (CARiACT Q10), zijn ook deze op γ -Al₂O₃ onderworpen aan NH₃-TPD experimenten. De NH₃-desorptieprofielen van NiCu op γ -Al₂O₃, weergegeven op Figuur 37, verschillen van vorm met de desorptieprofielen van deze op CARiACT Q10, zie Figuur 36. Ook hier wordt opgemerkt dat γ -Al₂O₃ en de katalysatoren mogelijks structurele veranderingen boven de 400 °C zullen ondergaan, omdat deze vooraf aan de NH₃-TPD analyses geen hogere temperaturen dan de calcinatietemperatuur hebben bereikt. Er worden 3 gebieden onderscheiden bij de katalysatoren op γ -Al₂O₃, namelijk zwakke zure sites (T < 250 °C), medium zure sites (250 °C < T < 500 °C) en sterke zure sites (T > 500 °C). Hoewel er hier gesproken wordt van zure sites, wordt ook hier een gecombineerd effect van metaal aciditeit en structurele veranderingen verondersteld. Via deconvolutie kan het gedesorbeerd NH₃ bepaald worden, zie hiervoor Bijlage E. De resultaten voor de katalysatoren op γ -Al₂O₃ wordt weergegeven in Tabel 16.

		Jumol NH3/gkatalysator ak Medium Sterk Totaal 35 64 146 120 141 316 37 71 155		
Ni/Cu-ratio	Zwak	Medium	Sterk	Totaal
Drager	47	35	64	146
1/9	56	120	141	316
1/1	48	37	71	155
9/1	56	87	114	257

Tabel 16: Resultaten NH₃-TPD voor het effect op Ni/Cu-ratio bij 20% belading op γ-Al₂O₃



Figuur 37: Genormaliseerde NH₃-TPD curves voor gecalcineerd γ-Al₂O₃ en Ni-Cu katalysatoren met 20% belading op γ-Al₂O₃ met verschillende Ni/Cu-ratio

De γ-Al₂O₃ die gebruikt wordt als drager heeft een totale aciditeit van 146 μmol/g. γ-Al₂O₃ heeft 5 verschillende OH groepen op het oppervlak, waardoor een netto lading aanwezig is. Deze lading is positief of negatief afhankelijk van het aantal Al-buuratomen en de coördinatie [113]. Bij hoge temperaturen, bijvoorbeeld bij calcinatie, worden de OH-groepen van γ-Al₂O₃ verwijderd, waarbij kationen van Al ontstaan [107]. Op γ-Al₂O₃ kunnen er daardoor twee types zure sites voorkomen: Lewis en Bronsted. Belading van γ-Al₂O₃ met Ni en Cu partikels resulteert in een verhoging van het totaal aantal zure sites, zie Tabel 16. Dit is in overeenstemming met de literatuur, waar het inbrengen van Ni op γ-Al₂O₃ een verhoging van aantal zure sites teweegbrengt [112],[114]. Ook de NiAl₂O₄ spinel vorming zou voor versterking van de Lewis zure sites zorgen [115]. Dit zou verklaard kunnen worden door de netto positievere lading van het oppervlak bij NiAl₂O₄ dan het geval is bij zuiver Al₂O₃ [115]. Bij de Ni/Curatio's van 1/9 en 9/1 is er een grote toename aan zure sites bij zowel zwak, medium als sterke. Bij een Ni/Cu-ratio van 1/1 is er een kleine toename in vergelijking met de γ -Al₂O₃ drager, respectievelijk 155 µmol/g en 146 µmol/g. Mogelijks worden de zure sites van de drager deels bedekt met grote metaalpartikels. TEM-EDX analyses kunnen uitgevoerd worden om de aanwezigheid van deze metaalclusters te bevestigen. Daarnaast kunnen pyridine DRIFT analyses uitgevoerd worden bij lagere temperaturen om de structurele verandering van het materiaal te vermijden en zo het effect van Ni en Cu op de aciditeit beter waar te nemen.

Er wordt besloten dat het aantal zure sites van de Ni-Cu katalysatoren op γ -Al₂O₃ groter is dan op silica (CARiACT Q10) bij 20% belading. Dit is in overeenstemming met de literatuur [56]. Het verschil in aciditeit zal invloed hebben op de selectiviteit van de reactie die in deze masterproef wordt vooropgesteld, namelijk de hydrodeoxygenatie van bio-furfural. Uit de literatuur kan voor de

hydrobehandeling van furfural besloten worden dat zure dragers de hydrogenolyse en ringopening van furaanringen bevordert door de breking van de C-O binding. Basische dragers bevorderen dan weer de hydrogenatie van de furaanring en de oxidatie [85]. Uit de resultaten van deze NH₃-TPD analyses kan verondersteld worden dat de selectiviteit van de γ -Al₂O₃ katalysatoren voor C-O breking groter zal zijn dan bij de katalysatoren op CARiACT Q10. Daarnaast wordt verondersteld dat de katalysatoren op γ -Al₂O₃ door hun hogere aciditeit meer koolstofafzetting ondergaan en daardoor deactivatie-problemen zullen ondervinden [116],[117]. Katalytische activiteittesten dienen uitgevoerd te worden om deze hypotheses te bevestigen.

4.5 Algemeen besluit van de karakterisatie

Uit de karakterisatie van de verschillende katalysatoren kunnen enkele algemene besluiten getrokken worden. Als eerste toonden TPR-analyses aan dat de reductietemperatuur van de Ni-Cu katalysatoren op γ -Al₂O₃ hogere waarden moet bereiken dan op silica om de NiO en CuO te reduceren. Sterkere interacties van Ni componenten met de γ -Al₂O₃ drager zijn hiervan de oorzaak. Verder kon uit NH₃-TPD analyses besloten worden dat de katalysatoren op γ -Al₂O₃ een hoger aantal zure sites hebben dan deze op silica. Daarnaast toonden N₂O-analyses aan dat het aantal actieve sites steeg met toenemende belading en Ni-gehalte. Tenslotte kon er uit de N₂-sorptie experimenten besloten worden dat de katalysatoren op de grootte van het specifiek oppervlak, porievolume of poriegrootte. De waarnemingen en besluiten die kunnen gemaakt worden uit de karakterisatie-experimenten kunnen gebruikt worden om bevindingen uit katalytische activiteitstesten te verklaren.

5 Katalytische performantietesten

In dit deel van de masterproef wordt een opbouw en beschrijving van een experimentele opzet voor de performantietesten opgesteld. Deze katalytische performantietesten zouden uitgevoerd geweest zijn op de gesynthetiseerde Ni-Cu katalysatoren, indien er geen corona-maatregelen genomen werden. Er wordt begonnen met kort de reactor set-up en de detectie-eenheid te beschrijven. Daarnaast worden de dataverwerking en massabalansen besproken die het mogelijk maken om conversies en selectiviteiten te berekenen. Vervolgens zijn twee testen beschreven om na te gaan of er externe of interne diffusie-limitaties aanwezig zijn. In een laatste deel worden activiteit-, selectiviteit- en stabiliteittesten besproken.

5.1 Ideale propstroomreactor en intrinsieke kinetiek

Screening van de Ni-Cu katalysatoren kan gebeuren met behulp van de *High-Throughput Kinetics Screening* (HTK-S) set-up [118]. Deze wordt schematisch weergegeven in Figuur 38. De set-up laat toe de intrinsieke reactiekinetiek op te meten, welke niet beïnvloed wordt door diffusie-limitaties en bijgevolg schaalonafhankelijk is. De reactorconfiguratie bij deze HTK-S set-up is een isotherme, ideale propstroomreactor. Aan de hand van de webtool EUROKIN kunnen de geschikte reactiecondities voor een gas-vast vast-bed reactor gekozen worden om de reactie door te laten gaan onder intrinsieke reactiekinetiek. Daarnaast is het mogelijk om de condities waarbij externe en interne diffusie-limitaties optreden experimenteel na te gaan. Dit wordt in '5.4 Nagaan van diffusie-limitaties' verder uitgelegd.



Isotherme propstroomreactor

Figuur 38: Schematische voorstelling isotherme propstroomreactor en detectie-eenheid

5.2 Bepaling van de responsfactoren

De HTK-S set-up detecteert en identificeert de componenten van het reactoreffluent met behulp van een gaschromatograaf (GC). Als detector wordt een vlamionisatiedetector (FID) gebruikt. De gevoeligheid is groot voor koolstofketens, maar zwakt af naarmate hetero-atomen aanwezig zijn. He, N₂, H₂O, CO en CO₂ zijn niet detecteerbaar met een FID. Voor iedere component van het reactoreffluent dient de responsfactor (RF) bepaald te worden. De verkregen piekoppervlakten worden daardoor genormaliseerd. Via een interne standaard (n-octaan) en de genormaliseerde oppervlaktes worden berekeningen voor de conversies en selectiviteiten mogelijk. Indien niet alle componenten uit het reactoreffluent gekend zijn, kunnen mogelijke andere reactieproducten manueel geïnjecteerd worden om de retentietijden te vergelijken en de onbekende te identificeren. Daarnaast kan eventueel een GC-MS analyse gedaan worden, waarbij een staalname (gasfase) van het effluent nodig is. Om de responsfactoren te bepalen wordt een mengsel met gekende samenstelling van de componenten gemaakt met de interne standaard (n-octaan). Deze standaard wordt verondersteld een RF van 1 te hebben. Dit mengsel wordt geïnjecteerd in de GC-FID, waarna een chromatogram bekomen wordt. De piekoppervlakte van n-octaan en de geïnjecteerde molhoeveelheid worden respectievelijk gedeeld door de piekoppervlakte en geïnjecteerde molhoeveelheid van de component i. Indien de relatieve piekoppervlakte wordt uitgezet in functie van de relatieve molhoeveelheid, dan is de richtingscoëfficiënt van het lineaire verband de RF van die component i. Een voorbeeld van hypothetische ijklijnen voor de responsfactoren wordt weergegeven op Figuur 39, met n-octaan de interne standaard, furfural (FF) een reagens en tetrahydrofuraan (THF) een mogelijk product.

 $= RF_i$

molhoeveelheid octaan



Figuur 39: Hypothetische ijklijn voor de bepaling van de responsfactoren

5.3 Massabalans en dataverwerking

Oppervlakte octaan

Indien de responsfactoren van de componenten bepaald zijn, kan de verdere dataverwerking gebeuren. In deze sectie wordt meer uitleg gegeven over hoe deze dataverwerking bij de katalytische activiteittesten verloopt.

5.3.1 De koolstofbalans

Wanneer alle componenten kunnen gedetecteerd worden door de GC-FID, dan is de molfractie van een component in de uitgaande stroom gelijk aan:

$$x_i = \frac{A_i * RF_i}{\sum_{j=1}^n A_j * RF_j}$$

Met x_i = molfractie aan component i

 A_i = piekoppervlakte van component i

 RF_i = responsfactor van component i

De uitgaande gasstroom van het reactoreffluent wordt bepaald met behulp van een interne standaard (n-octaan) die aan de voeding wordt toegevoegd. Indien alle componenten zich in de gasfase bevinden, kan het uitgaande moldebiet van elke component berekend worden door de molfractie van deze te vermenigvuldigen met het totale moldebiet die uit de reactor stroomt. Hierbij wordt verondersteld dat het uitgaande moldebiet van de interne standaard gelijk is aan het ingaande moldebiet en dat de distributie en stroming van de reagenten en producten ideaal is. Via onderstaande formule kunnen de uitgaande moldebieten berekend worden.

$$\dot{n}_i = x_i * \dot{n}_{totaal} = x_i * \frac{\dot{n}_{IS}^0}{x_{IS}}$$

Met \dot{n}_i = modebiet aan component i aan de uitgang van de reactor (mol/s)

 \dot{n}_{totaal} = totale uitgaande moldebiet (mol/s)

 \dot{n}_{IS}^0 = voedingsdebiet inwendige standaard naar de reactor (mol/s)

 x_{IS} = molfractie aan inwendige standaard

Vervolgens zal er nagegaan worden of de massabalans sluit. Met behulp van de optredende reacties en de moldebieten van de reactieproducten kan het moldebiet van het gevormde water berekend worden. Water wordt namelijk niet gedetecteerd door de GC-FID. Daarnaast zal de fout op de koolstofbalans berekend worden.

Fout (%) =
$$\frac{5 * \dot{n}_{furfural}^{0} - \sum_{i=1}^{n} cn_{i} * \dot{n}_{i}}{5 * \dot{n}_{furfural}^{0}} * 100\%$$

Met Fout (%) = fout op de koolstofbalans (%)

 $\dot{n}_{furfural}^{0}$ = voedingsdebiet furfural naar de reactor (mol/s)

 cn_i = aantal koolstofatomen in component i

 \dot{n}_i = modebiet aan component i aan de uitgang van de reactor (mol/s)

5.3.2 Conversie

De conversie (X) geeft weer hoeveel gevoed furfural zal omgezet zijn naar reactieproducten. Het wordt berekend aan de hand van onderstaande formule.

$$X = \frac{\dot{n}_{furfural}^0 - \dot{n}_{furfural}}{\dot{n}_{furfural}^0}$$

Met $\dot{n}_{furfural}^0$ = voedingsdebiet furfural naar de reactor (mol/s)

 $\dot{n}_{furfural}$ = modebiet furfural aan de uitgang van de reactor (mol/s)

5.3.3 Selectiviteit

De selectiviteit (Seli) voor een component i wordt als volgt berekend:

$$Sel_{i} = \frac{cn_{i} * \dot{n}_{i}}{cn_{furfural} * (\dot{n}_{furfural}^{0} - \dot{n}_{furfural})}$$

Met

 $cn_{furfural}$ = aantal koolstofatomen in furfural (= 5)

 $\dot{n}_{furfural}^{0}$ = voedingsdebiet furfural naar de reactor (mol/s)

 cn_i = aantal koolstofatomen in component i

 \dot{n}_i = modebiet aan component i aan de uitgang van de reactor (mol/s)

5.3.4 Site time en site time yield

De activiteit van de actieve sites van de katalysator kan achterhaald worden door de conversie in functie van de *site time* uit te zetten. Zo kan onafhankelijk van de voeding en het aantal actieve sites bepaald worden welke katalysator de actiefste sites heeft. De *site time* wordt via onderstaande formule berekend en wordt uitgedrukt in $\frac{mol \ active \ sites}{mol \ voeding} * s$.

Site time =
$$\frac{m_{katalysator}}{\dot{n}_{furfural}^0} * C_{actieve sites}$$

Met $m_{katalysator}$ = massa katalysator (g)

Cactive sites = aantal actieve sites per gram katalysator (mol/g), bepaald uit N2O-analyses

 $\dot{n}_{furfural}^{0}$ = voedingsdebiet furfural naar de reactor (mol/s)

De *site time yield* (STY) geeft weer hoeveel producten er gevormd worden per actieve site per tijdseenheid. Om deze waarde te bekomen, wordt de richtingscoëfficiënt van het lineaire verband van de conversie (X) in functie van de *site time* bepaald en vermenigvuldigd met de selectiviteit.

$$STY \ (\frac{mol \ product}{mol \ active \ site} * \frac{1}{s}) = Sel_{i,site \ time} * \frac{X}{Site \ time}$$

5.4 Nagaan van diffusie-limitaties

De reactor van de HTK-S set-up is een isotherme, tubulaire propstroom reactor, welke bij intrinsieke kinetiek moet werken onder ideale propstroom. Dit wil zeggen dat axiale dispersie afwezig is en de radiale dispersie uniform moet zijn. Bij katalytische vast-bed reactoren wordt de ideale propstroom voldoende benaderd als de diameter van de katalysatordeeltjes een factor 10 of meer lager is dan de reactordiameter en de lengte van het bed een factor 50 of hoger is dan de katalysatordiameter [119]. Metingen uitgevoerd bij intrinsieke kinetiek vereisen bovendien de afwezigheid van massa- en warmteoverdracht-limitaties. Indien dit niet het geval is, zijn concentratie- en temperatuurgradiënten aanwezig tussen de verschillende fasen in de reactor. Bij gas-vast reacties is dit tussen het katalysatoroppervlak, de bulk gasfase en in de katalysator zelf. Er wordt dan respectievelijk gesproken van externe en interne diffusie-limitaties. Interne massaoverdracht-limitaties komen voor wanneer de

reactiesnelheid groter is dan de effectieve diffusiecoëfficiënt, waardoor de diffusie de reactie niet kan volgen. Dit geeft aanleiding tot concentratiegradiënten in de katalysator. Door het verkleinen van de straal van de katalysatordeeltjes, worden deze concentratiegradiënten weggewerkt. Bij externe massaoverdracht-limitaties is er een concentratiegradiënt tussen de bulk gasfase en het katalysatordeeltjes aanwezig. Het verhogen van de stromingssnelheid werkt deze gradiënt weg. Interne en externe temperatuurgradiënten worden weggewerkt door de stromingssnelheid te verhogen. Op die manier is de reactie niet meer diffusie gecontroleerd, maar kinetisch gecontroleerd en stijgt de conversie naar een limietwaarde. Het nagaan van interne en externe diffusie-limitaties kan daardoor experimenteel nagegaan worden door de conversie op te volgen bij het veranderen van stromingssnelheid en katalysatorgrootte.

5.4.1 Experimenteel nagaan van externe diffusie-limitaties

Een test om na te gaan van wanneer externe diffusie-limitaties optreden gaat als volgt: in de reactor worden achtereenvolgende testen gedaan waarbij het voedingsdebiet $n_{furfural}^{0}$ en de massa van de katalysator verhoogd worden, maar waarbij de *site time* constant gehouden wordt. De conversie zal onveranderd blijven tot wanneer externe diffusie-limitaties optreden, zoals te zien in Figuur 40. Er wordt bijvoorbeeld gekozen om 0,2 g, 0,15 g, 0,1 g en 0,05 g katalysator te laden in de reactor. Een *space time* (massa katalysator op voedingsdebiet) van 80 kg_{kata}*s/mol wordt gekozen, waaruit het moldebiet kan vastgelegd worden per massa katalysator. De reactiecondities zijn deze van de activiteittesten (bv. 250 °C, p = 5 bar, H₂/FF =50). De conversie wordt bepaald. Wordt de limietwaarde voor de conversie bereikt, dan wordt besloten dat bij die stromingssnelheid geen externe diffusie-limitaties aanwezig zijn. Indien de conversie nog geen limietwaarde heeft bereikt, dan wordt de *space time* verlaagd door hogere debieten aan te leggen. De conversies worden weer bepaald. Dit wordt herhaald tot wanneer de limietwaarde voor de conversie sorden weer bepaald.



Figuur 40: Invloed van het moldebiet op de conversie bij eenzelfde site time

5.4.2 Experimenteel nagaan van interne diffusie-limitaties

Om de aanwezigheid van interne diffusie-limitaties na te gaan wordt een andere test gedaan. De conversie van de reactie wordt bepaald voor verschillende katalysatorgroottes bij constante *site time*. Indien de conversie stijgt door het verkleinen van de katalysatorgrootte wil dit zeggen dat voorheen interne diffusie-limitaties aanwezig waren, zie Figuur 41. Er wordt hier opgemerkt dat verkleining van de katalysatorgrootte een verhoging in drukval creëert. De reactor van de HTK-S set-up wordt daarom ter beveiliging afgesloten met een prop glaswol (bovenkant) en een filter (onderkant) zodat bij plotse drukval of bij hoge flow de inhoud in de reactor blijft. Daarnaast zal mogelijks een compromis gemaakt moeten worden tussen de katalysatorgrootte en de gecreëerde drukval. Er wordt bijvoorbeeld gekozen om 3 katalysatorgroottes te testen. De katalysatordeeltjes worden gezeefd in 3 groepen (400-300 μ m), (300-200 μ m) en (200-100 μ m). Een stromingssnelheid wordt gekozen waarbij externe diffusie-limitaties afwezig zijn. Daarna worden de conversies bepaald per groep. Mogelijks ligt (200-100 μ m) niet op de limietwaarde. Hieruit kan dan besloten worden dat er interne diffusie-limitaties aanwezig zullen zijn. Verkleinen van de deeltjes zorgt voor een te grote drukval, waardoor hier een compromis zal gemaakt worden.



Figuur 41: Invloed van de katalysatordiameter (Dp) op de conversie bij eenzelfde site time

5.5 Katalysator performantie experimenten

De huidige informatie over bimetallische Ni-Cu katalysatoren en het effect van zure sites voor de HDO van furfural in de gasfase is zeer beperkt. Voor de vloeistoffase HDO bestaan reeds enkele studies hierover. Hierbij wordt opgemerkt dat de reactiekinetiek, selectiviteit en deactivatie kunnen verschillen bij HDO-reacties in de gas- en vloeistoffase. Een groot verschil is o.a. dat in vloeistoffase de potentiële adsorptieplaatsen van de katalysator volledig bedekt zijn met reactanten, tussenproducten, eindproducten of solventen. Daardoor kan de initiële coördinatie van een reactant opgevat worden als een verplaatsing van een of meerder reeds geadsorbeerde componenten, in plaats van adsorptie op een leeg oppervlak. Bovendien gaan de reactanten in vloeistoffase meer en sterkere interacties aan met andere moleculen indien ze niet geadsorbeerd zijn. Daarnaast is vloeistoffase HDO ingewikkelder door de lage oplosbaarheid van H_2 in het reactiemedium en zijreacties met het solvent [120]. De vloeistoffase HDO-reacties worden bovendien meestal bij lagere temperaturen uitgevoerd dan in gasfase. Een voordeel van gasfase HDO is dat slechts temperaturen boven 435 K nodig zijn om furfural bij atmosfeerdruk in de gasfase te krijgen. Hierbij is er energie nodig om de componenten te verdampen, maar moeten de installaties niet werkbaar zijn bij bv. 40 bar, zoals bij vloeistoffase HDO het geval is. In deze sectie worden voorbeelden van activiteit-, selectiviteit- en stabiliteitstudies gegeven om daarna met behulp van de literatuur te bespreken wat verwacht wordt bij de gasfase HDO-reactie van furfural in de HTK-S set-up over de Ni-Cu katalysatoren op silica en γ-Al₂O₃. Zowel informatie uit de literatuurstudie als uit studies samengevat in Tabel 18 en Tabel 19 worden gebruikt. Door de beperkte informatie over bimetallische Ni-Cu katalysatoren voor de HDO van furfural in de gasfase, worden in Tabel 18 studies van monometallische Ni en Cu katalysatoren voor de HDO van furfural in de gasfase weergegeven. In Tabel 19 zijn studies van bimetallische Ni-Cu katalysatoren voor de reactie in de vloeistoffase weergegeven, waarbij 1 in de gasfase gevonden werd.

5.5.1 Activiteitstudie

Bij activiteitstudies wordt data verzameld na het bereiken van *steady state*. Hierbij treedt hopelijk geen deactivatie op van de katalysator, welke getest kan worden door *time on stream* (TOS) analyses, zie '5.5.3 Stabiliteitstudie'. Indien in het begin wel deactivatie optreedt, wordt een periode gekozen uit de TOS-analyses waarbij geen deactivatie meer aanwezig is en wordt deze gelijkgesteld aan het startpunt van de metingen. De activiteit van actieve sites op de katalysator wordt bepaald door de conversie uit te zetten in functie van de *site time*. De *site time* wordt aangepast door het voedingsdebiet of de massa aan katalysator te variëren. Een voorbeeld van een hypothetische activiteitstudie wordt weergegeven op Figuur 42. De richtingscoëfficiënt van de rechte door de datapunten geeft weer hoeveel mol voeding er omgezet wordt per actieve site per tijdseenheid. De katalysator met de actiefste sites is hierbij degene met de grootste richtingscoëfficiënt, in dit geval katalysator 4. Indien de actiefste katalysator bepaald dient te worden, wordt de conversie uitgezet in functie van de *space time* (massa katalysator op voedingsdebiet). Hierbij is de katalysator met de grootste richtingscoëfficiënt en de grootste richtingscoëfficie

5.5.1.1 Praktisch

Om een goede activiteitstudie uit te voeren mogen de conversie bij lage *space time* niet te hoog zijn. De activiteit van de katalysator en de actieve sites wordt namelijk bepaald uit de richtingscoëfficiënt tussen de conversie en respectievelijk de *space time* en *site time*. Voldoende datapunten zijn hiervoor nodig. Daarnaast wordt een reactieschema opgesteld door middel van de verandering van selectiviteit

in functie van de conversie, zie '5.5.2 Selectiviteitstudie'. Zowel lage als hoge conversies zijn hiervoor nodig. De bedrijfsparameters van een voorgesteld eerste experiment zijn weergegeven in Tabel 17. De eerste testen worden gedaan op Ni-Cu katalysatoren met 20% belading en Ni/Cu-ratio 1/1 op silica en γ-Al₂O₃. Deze worden door hun hoge belading verwacht bij de actievere katalysatoren te horen. Een lage space time en de hoogste temperatuur voor milde HDO zijn gekozen. Indien de conversie waarden aanneemt van bv. 60% bij de gekozen space time (verondersteld lage waarde, links op grafiek), dan kan de temperatuur verlaagd worden, naar bv. 230 °C, zodat de conversie daalt, naar bv. 20%. Dit fenomeen van dalende activiteit met dalende temperatuur werd al in de literatuur waargenomen [80],[121]. De daling komt door de temperatuurafhankelijkheid van de reactiesnelheid (Arrhenius vergelijking) en niet van de reactie-enthalpie. Hydrogenatie- en hydrodeoxygenatie-reacties zijn namelijk exotherm, waardoor volgens Le Chatelier de conversie zou stijgen met dalende temperatuur. Indien de activiteiten van de katalysatoren of actieve sites zeer laag zijn (bv. katalysator 1, Figuur 42), dan kan geprobeerd worden de conversies te vergroten door de H₂/furfural ratio te vergroten. Na goede bedrijfsparameters gevonden te hebben, kan de space time verhoogd worden en de conversie bepaald worden. Dit tot wanneer de debieten te dicht bij het gebied van interne en externe diffusie-limitaties zitten of de conversie 100% bedraagt. De activiteittesten worden daarna uitgevoerd op de Ni-Cu katalysatoren met de verschillende beladingen en Ni/Cu-ratio's op zowel silica als γ-Al₂O₃.





Reactieconditie	Waarde
Space time (kg _{kata} *s/mol)	80
H ₂ /furfural	50
T(°C)	250
p(bar)	5

Tabel 17: Bedrijfsparameters

Tabel 18: Katal	ytische performantie c	over Cu of Ni gebaseerde	katalysatoren voo	or de conversie N	/an furfural in de
gasfase. W/L-H	ISV = mass/liquid hou	rly space velocity			

Katalysator	Voedingscondities	P (Bar)	T (°C)	t (h)	Conv	Opbrengst (%)	Ref.
					(%)		
Cu ₁₀ /SiO ₂	H ₂ /FF = 25; W/F =	1	270	0,25	77	71 (FOL)	[80]
	41,3 g _{kata} /(mol*h)					6 (MF)	
Cu/SiO ₂	H ₂ /FF = 17;	1	220	-	100	89,5 (MF)	[121]
	WHSV = 0,5 1/h					2,4 (FOL)	
Cu/Al ₂ O ₃	H ₂ /FF = 17;	1	220	-	99,2	71,6 (MF)	
	WHSV = 0,5 1/h					10,7 (FOL)	
Cu/ZnO	H ₂ /FF = 17;	1	220	-	94,5	65,3 (MF)	
	WHSV = 0,5 1/h					32,9 (FOL)	
Cu/SiO ₂ -	H ₂ /FF = 8;	10	200	-	84	97 (FOL)	[122]
TiO ₂	WHSV = 1/h						
Ni5/SiO2	H ₂ /FF = 25; W/F =	1	210	0,25	84	31 (FOL)	[80]
	9,6 gkata/(mol*h)					32 (Furaan)	
						5 (THFOL)	
	H ₂ /FF = 11.5 [.]	1	190	5	83	<5 (C4-products) 43 (MF)	[123]
00/0002	WHSV = 0.5.1/h		150	0	00	39 (FOL)	[123]
Ni₅/SiO₂	$H_2/FF = 25^{\circ}$	1	250		50.9	23.1 (Furaan)	[124]
	W/F = 0.025 h	•	200		00,0	7,2 (FOL)	[יבי]
	W/I = 0,020 II					1,4 (MF)	
						18,1 (C ₄ -products)	
NiFe/SiO ₂	H ₂ /FF = 25;	1	250	-	96,3	12,1 (Furaan)	
	W/F = 0,1 h					9,5 (FOL)	
						39,1 (MF)	
	1					21,0 (C4-products)	

Tabel 19: Katalystische performantie over Ni-Cu katalysatoren voor de conversie van furfural in vloeistof/gasfase

Katalysator	Voedings-condities	Fase	P (Bar)	Т	t (h)	Conv	Opbrengst	Ref.
		(VL/G)		(°C)		(%)	(%)	
Ni10Cu10/γ-	45 mmol FF;	VL	40	200	4	100	81,6 (MF)	[107]
Al ₂ O ₃	20 ml 2-propanol; 1						10,6 (FOL)	
	g kata						2,4 (MTHF)	
Ni₅Cu ₁₀ /γ-	45 mmol FF;	VL	40	200	4	100	76,4 (MF)	
Al ₂ O ₃	20 ml 2-propanol; 1						11,8 (FOL)	
	g kata						10,2 (MTHF)	
Ni ₂ Cu ₁₀ /γ-	45 mmol FF;	VL	40	200	4	100	72,8 (MF)	
Al ₂ O ₃	20 ml 2-propanol; 1						13,6 (FOL)	
	g kata						12,2 (MTHF)	
NiCu/MgO	6 mmol FF; 5 ml	VL	30	100	1	27,4	30,6 (FOL)	[125]
	ethanol; 0,1 g kata						31,2 (THFOL)	
NiCu/TiO ₂	6 mmol FF; 5 ml	VL	30	100	1	42,7	58,7 (FOL)	
	ethanol; 0,1 g kata						18,7 (THFOL)	
NiCu/γ-	6 mmol FF; 5 ml	VL	30	100	1	67,3	63,2 (FOL)	
Al ₂ O ₃	ethanol; 0,1 g kata						21,3 (THFOL)	
NiCu/ZrO ₂	6 mmol FF; 5 ml	VL	30	100	1	41,2	58,7 (FOL)	
	ethanol; 0,1 g kata						21,2 (THFOL)	
NiCu/SiO ₂	WHSV = 0,032	G	1	200	-	10	82 (FOL)	[126]
	mol/(h*g _{kata})							
	$H_2 = 20 \text{ ml/min}$							

5.5.1.2 Voorspellingen

Er wordt voorspeld dat bij eenzelfde *space time* of *site time*, de conversies op γ-Al₂O₃ katalysatoren hoger zullen zijn dan op silica. Het aantal zure sites op γ-Al₂O₃ katalysatoren is namelijk groter (zie NH₃-TPD) en deze sites zullen bijdragen tot een stijging in activiteit [121]. Daarnaast wordt verwacht dat de activiteit van de katalysator (conversie vs. *space time*) stijgt bij toenemende belading. Dit door de verhoging van aantal actieve sites (zie N₂O-analyses). Mogelijks wordt niet dezelfde trend waargenomen bij de activiteit van de actieve sites (conversie vs. *site time*). Hierbij zullen grotere metaalclusters minder actief zijn dan goed gedispergeerde metaalpartikels [121]. Op basis hiervan wordt voorspeld dat de Ni-Cu katalysator met 15% belading en Ni/Cu-ratio 1/1 actiever sites heeft dan deze met 20% (zie N₂O-analyses en TPR-analyses). Daarnaast wordt de veronderstelling gemaakt dat bij hogere Ni/Cu-ratio's de activiteit van de katalysator (conversie vs. *space time*) zal toenemen. Het aantal actieve sites stijgt namelijk met toenemende Ni/Cu-ratio [107]. Echter, bij deze studie was het Cu-gehalte constant, maar werd het Ni-gehalte vergroot, waardoor logischerwijs de activiteit stijgt. In deze masterproef wordt daarom het effect van de Ni/Cu-ratio in gasfase bij vaste belading onderzocht.

5.5.2 Selectiviteitstudie

5.5.2.1 Praktisch

De selectiviteiten voor de componenten worden uit dezelfde testen als de activiteittesten berekend. De reactieomstandigheden die daarbij gekozen waren, worden dus ook hier toegepast. De selectiviteiten van de verschillende componenten worden daarna uitgezet in functie van de conversie. Hierdoor is het mogelijk een reactieschema op te stellen: intermediaire producten bij lage conversies, eindproducten bij hogere conversies. Dit is echter afhankelijk van de reactiesnelheidsconstantes. In de literatuur zijn reeds verschillende reactieschema's voorgesteld. Zheng et al. stelde een op voor de gasfase HDO van furfural over Cu-gebaseerde materialen [121],[127]. Deze wordt weergegeven in Figuur 43. Startend van dit schema en de bekomen selectiviteitgrafieken wordt dan getracht een reactieschema voor Ni-Cu katalysatoren op te stellen.

5.5.2.2 Voorspellingen

Er wordt verwacht dat de drager (γ -Al₂O₃ of silica), de Ni/Cu-ratio en eventueel belading invloed zullen hebben op de bekomen selectiviteiten. Een groot voordeel hierbij is dat met de bekomen informatie de katalysator kan *getuned* worden indien een bepaald product beoogd wordt. Op basis van de literatuur van monometallische Ni- en Cu-katalysatoren bij gasfase furfural HDO wordt verwacht dat bij de bimetallische met lage Ni/Cu-ratio (1/9) de selectiviteit naar FOL (furfurylalcohol) hoog is bij lage conversies en dat een kleine hoeveelheid MF (2-methylfuraan) aanwezig is [80],[121]. Bij hogere Ni/Curatio's (9/1) wordt verwacht dat een lage hoeveelheid furaan gevormd wordt en er een hoge selectiviteit naar FOL is [80],[124]. Bij hogere conversies (verhoging *site time*) wordt verwacht dat de drager een meer uitgesproken invloed zal hebben op de selectiviteit. Zure dragers zouden de hydrogenolyse en ringopening van furaanringen bevorderen door breking van de C-O binding, terwijl basische dragers de hydrogenatie van de furaanring en oxidatie bevorderen, zie '2.5.3 Effect van het dragermateriaal'. Bij hoge conversies en een lage Ni/Cu-ratio op silica wordt een lage hoeveelheid FOL verwacht, een hoge selectiviteit naar MF en vorming van MTHF en THFOL. Silica bevordert namelijk de hydrogenatie van de furaanring. Op γ -Al₂O₃ en een lage Ni/Cu-ratio wordt verwacht dat bij hoge conversie een lage hoeveelheid FOL aanwezig is en een hoge selectiviteit naar MF. Daarnaast worden MTHF en C5producten (pentaan-1-ol, pentaan-2-on, pentaan-2-ol) verwacht door de bevorderde ringopening. Bij een hoge Ni/Cu-ratio, hoge conversies en silica als drager wordt verondersteld dat er een lage selectiviteit naar FOL is en een hoge naar MF. Verder wordt er verwacht dat er vorming van MTHF optreedt en eventueel THF doordat silica de hydrogenatie bevordert. Bij hoge conversies en een hoge Ni/Cu-ratio op γ -Al₂O₃ zal de hoeveelheid aan FOL en furaan laag zijn en de selectiviteit naar MF hoog. Ook wordt er verwacht dat C4-producten (n-butanal, n-butanol) en ethanol gevormd worden. Mogelijks zijn ook C5-producten en MTHF aanwezig. Bij de andere Ni/Cu-ratio's zijn de productdistributies minder makkelijk te voorspellen. Door de beperkte informatie over de invloed van Ni/Cu-ratio op de selectiviteit zullen de studies op deze katalysatoren een grote meerwaarde geeft aan de huidige *state of the art*.



Figuur 43: Voorgesteld reactieschema voor de hydrogenatie van furfural (gasfase) [127]

5.5.3 Stabiliteitstudie

Naast het uitvoeren van de activiteit- en selectiviteittesten, kunnen *time on stream* (TOS) analyses uitgevoerd worden om de katalytische stabiliteit te onderzoeken. Bij deze analyses moet er rekening gehouden worden met enkele zaken [128]:

- (i) De TOS-analyses moeten worden uitgevoerd bij conversies onder de 100%. Zo wordt vermeden dat een overmatige hoeveelheid aan katalysator aanwezig is. In de aanwezigheid van deze overmaat kan deactivatie reeds gebeuren zonder dat de conversie onder de 100% zakt, wat voor foute interpretaties zorgt.
- (ii) Indien de stabiliteit van verschillende katalysatoren vergeleken wordt, moet de contacttijd van deze aangepast worden zodat de initiële conversie voor elke katalysator gelijk is (isoconversie). De katalysatoren worden op die manier blootgesteld aan vergelijkbare verhoudingen reactanten en producten. Zo wordt vermeden dat bij identieke reactieomstandigheden de actiefste katalysator de meeste product-geïnduceerde deactiverings-gebeurtenissen ondergaat. Praktisch wordt dit gedaan door de *site time* van elke katalysator in te stellen zodat de initiële conversie dezelfde is.

5.5.3.1 Praktisch

Er wordt gekozen om de katalysatoren bij een hoge initiële conversies (bv. 80%) te onderwerpen aan TOS-analyses. Daarnaast worden ook enkele onderzocht bij lagere initiële conversies (bv. 30%). Deze keuze wordt gemaakt om zo veel mogelijk informatie te krijgen over de deactivatie-fenomenen indien bepaalde producten gewenst zijn. De TOS-analyses worden uitgevoerd bij dezelfde temperatuur, druk en H₂/FF ratio als bij de activiteittesten, maar nu voor bv. 48 uur. De *site time* zal verschillen door bij isoconversie te werken. Bij lage conversies wordt verwacht dat vooral FOL aanwezig zal zijn, terwijl deze weg reageert bij hoge conversies. De invloed van FOL op de katalysator wordt dan onderzocht door bij lage initiële conversies te starten. Hierbij wordt tenminste een op γ -Al₂O₃ en een op silica onderzocht. Bij hoge initiële conversies wordt verwacht dat de selectiviteit van de producten verschillend zal zijn bij de katalysatoren, door verschil in Ni/Cu-ratio, belading en/of drager. Idealiter worden deze allemaal onderworpen aan TOS-analyses. Zo kan later, indien men de katalysator wil tunen (aanpassen drager, belading, Ni/Cu-ratio) ter verhoging van de selectiviteit van een product, voorspellen of er deactivatie op zal treden en welke dit zal zijn. Een hypothetisch voorbeeld van een TOS-grafiek wordt weergegeven in Figuur 44. Hierbij is katalysator 1 stabiel en treedt er bij katalysator 2 deactivatie op.

Naast de conversie in functie van de tijd te bepalen, wordt ook de selectiviteit in functie van de conversie en dus tijd onderzocht bij TOS-analyses. De selectiviteit kan namelijk veranderen door deactivatie. Praktisch wordt dit gedaan door bij bepaalde conversies, bijvoorbeeld telkens na daling 5%, de selectiviteiten te bepalen. Indien het profiel van de selectiviteit in functie van de conversie gelijkaardig is aan deze bekomen tijdens de selectiviteitstudie, dan is de deactivatie non-selectief. De verandering van de selectiviteit in functie van de tijd wordt geheel aan de daling in conversie toegeschreven (conversie-effect). Indien het profiel van de selectiviteit in functie van de conversie verschillend is aan deze bekomen in de selectiviteitstudie, dan is de deactivatie selectief. Zo kan er bijvoorbeeld cokes afzetting zijn op de zure sites, waardoor de selectiviteit naar ringopeningsproducten zal verminderen. Daarnaast zorgt sintering voor grotere Cu of Ni partikels en werd er in de literatuur reeds waargenomen dat bij grotere Cu partikels de selectiviteit naar MF zal dalen [80]. De conversie zal hier ook dalen in de tijd door deactivatie, waardoor eveneens het conversie-effect aanwezig is. De verandering in selectiviteit in functie van de tijd wordt dan aan de daling in conversie (conversie-effect) en selectieve deactivatie (deactivatie-effect) toegeschreven. In Figuur 45 wordt een hypothetisch voorbeeld gegeven, ter verduidelijking.



Figuur 44: Voorbeeld stabiliteitstudie: conversie in functie van TOS



Figuur 45: Voorbeeld conversie- en deactivatie-effect: selectiviteit in functie van conversie bekomen uit selectiviteitstudie (links) en uit TOS-analyse (rechts)

Na TOS-analyses worden de katalysatoren best onderworpen aan enkele analyses om de oorzaak van de deactivatie te achterhalen en/of de invloed van de reactie-omstandigheden op de katalysator te onderzoeken. Ook katalysatoren waarbij geen deactivatie via TOS-analyses opgemerkt wordt, worden onderworpen aan deze analyses. Zo kan het zijn dat de reductie van de katalysator in de reactor slecht was uitgevoerd of kan het bijvoorbeeld zijn dat een lichte cokesafzetting is opgetreden, maar dat de katalysator (nog) geen deactivatie vertoont. Informatie over de koolstofafzetting kan via temperatuur geprogrammeerde oxidatie (TPO) bekomen worden. De hoeveelheid CO₂ die gevormd wordt tijdens de TPO-analyses wordt gekwantificeerd door een MS. Deze waarde geeft informatie over de hoeveelheid coke gevormd tijdens te reactie. Daarnaast zijn SEM-EDX analyses voor en na reactie mogelijk om sintering of andere wijzigingen in de metallische fasen aan te tonen. Nagaan van oxidatie van de metalen kan via XRD-analyses gebeuren.

5.5.3.2 Voorspellingen

Er is weinig informatie beschikbaar over de stabiliteit van Ni-Cu katalysatoren voor de gasfase HDO van furfural. In een onderzoek werd vermeld dat een TOS-analyse van NiCu/SiO₂ aantoonde dat de activiteit van de katalysator gedurende 12 uur stabiel was en er geen verandering in conversie en selectiviteit was gedurende die periode [126]. Op de HTK-S set-up werden al eerder TOS-analyses uitgevoerd voor de gasfase HDO van anisol over Ni-Cu katalysatoren op silica en γ -Al₂O₃ [50]. Bij 225 °C en een totale druk van 5 bar werden de katalysatoren gescreend voor 30 uur. Alle katalysatoren vertoonden deactivatie. Hierbij wordt opgemerkt dat deze niet bij isoconversie werden getest en geen identificatie van de deactivatie fenomenen werd gedaan. De katalysatoren uit deze masterproef zullen daarom zeker onderworpen moeten worden aan goede TOS-analyses en gekarakteriseerd worden na reactie. Uit de karakterisatie van de katalysatoren op γ -Al₂O₃ hoger was dan deze op silica. γ -Al₂O₃ is gekend als zure drager en wordt door he hogere aantal aan sterke zure sites verondersteld meer koolstofafzetting te ondergaan, waardoor deactivatie-problemen zullen optreden [116],[117]. Bij silica wordt verwacht dat de koolstofafzetting lager is.

5.5.4 Algemeen besluit katalysator performantie experimenten

Er kan besloten worden dat katalytische performantie experimenten voor bimetallische Ni-Cu katalysatoren voor de gasfase HDO van furfural nog uitvoerig moeten onderzocht worden. Hierbij zal vooral de invloed van de Ni/Cu-ratio bij vaste belading op de activiteit en selectiviteit voor nieuwe inzichten zorgen, omdat hierover weinig tot geen goede literatuur bestaat. Een uitgebreide selectiviteitstudie is daarom nodig. Daarnaast zal de stabiliteit en verandering in selectiviteit vs. conversie van de katalysatoren bij TOS-analyses onderzocht moeten worden bij isoconversie. Uitgebreide en goede informatie over deze in gasfase HDO voor furfural is minimaal tot onbestaand, waardoor deze studie een grote meerwaarde geeft tegenover de huidige *state of the art.* Bovendien zal het belangrijk zijn de katalysatoren na reactie te karakteriseren om inzichten te verkrijgen in mogelijke deactivatiemechanismen of morfologische wijzigingen die niet via TOS-analyses merkbaar zijn.

6 Besluit

Het doel van deze masterproef was het ontwikkelen van Ni-Cu katalysatoren voor de gasfase hydrodeoxygenatie van furfural en kennis te verzamelen over de factoren die invloed uitoefenen op de katalytische performantie. Legeringskatalysatoren werden gesynthetiseerd via *incipient wetness impregnation*. Er werd gevarieerd in belading, Ni/Cu-ratio en drager (SiO₂ en γ -Al₂O₃). De katalysatoren werden gekarakteriseerd aan de hand van TPR, NH₃-TPD, N₂O-titratie en N₂-sorptie. Daarnaast werd een methode voor de *core-shell* synthese opgesteld voor Cu-*core*, Ni-*shell* structuren op γ -Al₂O₃. Validatie van de *core-shell* structuur zal nog in verder onderzoek moeten gebeuren via STEM-EDX analyses.

Uit TPR-analyses van de legeringskatalysatoren kon besloten worden dat de reductietemperatuur van de katalysatoren hogere waarden moest bereiken op γ -Al₂O₃ dan op SiO₂ om de NiO en CuO te reduceren. Daarnaast werd waargenomen dat de piekvormen veranderden bij aanpassing van de Ni/Cu-ratio en dat bij stijgend Cu-gehalte de reductietemperatuur daalde. Op basis van de N₂O-titratie experimenten werd het aantal actieve sites bepaald. Er werd gevonden dat deze stegen met toenemende belading en stijgende Ni/Cu-ratio. Op basis van de TPR- en N₂O-analyses werd de veronderstelling gemaakt dat agglomeratie van metaalpartikels bij 20% belading en Ni/Cu-ratio 1/1 op γ -Al₂O₃ aanwezig zou zijn. Vervolgens werd op basis van NH₃-TPD analyses aangetoond dat katalysatoren op γ -Al₂O₃ een hoger aantal zure sites hadden dan op SiO₂. Tot slot kon er uit de N₂-sorptie experimenten besloten worden dat de katalysatoren op SiO₂ hogere specifieke oppervlakte hadden dan deze op γ -Al₂O₃ en werd er gevonden dat de Ni/Cu-ratio geen eenduidige invloed had op de grootte van het specifiek oppervlak, porievolume of poriegrootte.

Een logische volgende stap in het onderzoek was het testen van de katalytische performantie van de katalysatoren met behulp van de *High-Throughput Kinetics Screening* set-up. Wegens coronamaatregelen werd dit niet uitgevoerd, maar werden activiteit-, selectiviteit- en stabiliteittesten experimenteel opgebouwd. Op basis van de karakterisatie en literatuur werden veronderstellingen gemaakt. Katalysatoren op γ -Al₂O₃ zouden hogere activiteiten per actieve site hebben dan deze op SiO₂ door de aanwezigheid van meer zure sites. Bij lage conversies wordt verwacht dat de selectiviteit naar furfurylalcohol het hoogst is bij alle katalystoren. Bij hoge conversies wordt vooral een verschil in selectiviteiten verwacht door aanpassing van Ni/Cu-ratio en drager. Bij de stabiliteittesten wordt verwacht de katalysatoren op γ -Al₂O₃ meer koolstofafzetting zullen ondervinden dan deze op silica door de hogere aciditeit en daardoor mogelijks minder stabiel zijn.

In verder onderzoek zullen de katalysatoren effectief getest moeten worden op hun katalytische performanties. Activiteit-, selectiviteit en stabliteittesten zullen uitgevoerd moeten worden. Daaruit zal dan een reactieschema en informatie over mogelijke deactivatiefenomen voortkomen. Daarnaast kan door *tuning* van katalysatoren door aanpassing van Ni/Cu-ratio, drager of belading de selectiviteit naar bepaalde producten verhoogd worden indien wenselijk. Bovendien zal de HDO met aldolcondensatieproducten van furfural en aceton als voeding en het effect van water in de voeding op de katalytische performantie verder onderzocht dienen te worden.

7 Duurzaamheidsreflectie

De Verenigde Naties publiceerde in september 2015 de *Sustainable Development Goals* (SDGs). De 17 universele doelen voor 2030 (Figuur 46) worden elk voorzien van richtlijnen en streefdoelen voor zowel landen, bedrijven als organisaties. Het onderwerp van deze masterproef betreft de omzetting van biomassa naar biobrandstoffen van de tweede generatie. De gekozen techniek is de *aqueous phase processing*. Met de SDGs in het achterhoofd wordt getracht een duurzaamheidsreflectie op dit onderwerp uit te voeren.



Figuur 46: Sustainable Development Goals (SDG's) van de Verenigde Naties [129]

In het kader van SDG 13 moeten maatregelen genomen worden om de klimaatverandering en de gevolgen ervan te bestrijden. Een van die maatregelen is het reduceren van de CO₂-uitstoot en andere broeikasgassen. Levenscyclusanalyses voor de productie van secundaire biobrandstoffen toonden aan dat de emissie van broeikasgassen aanzienlijk kon verminderd worden in vergelijking met de productie van fossiele brandstoffen [130]. De berekeningen werden echter gedaan op theoretische productieconcepten op piloot/demonstratie schaal. De exacte gevolgen van het grootschalig gebruik van biobrandstoffen zijn nog niet gekend. Toch kunnen uit bepaalde factoren mogelijke impacten voorspeld worden

Een mogelijke factor is het waterverbruik bij de productie van biobrandstoffen die een aanzienlijke impact kan hebben op de waterkwaliteit en beschikbaarheid (SDG 6, 14). Dit kan veroorzaakt worden door het verbruik van zoetwater voor de teelt, het gebruik van meststoffen welke een risico vormen voor eutrofiëring en verzuring en het gebruik van water bij de verwerking en koeling tijdens de productie van de biobrandstoffen. Het waterverbruik per geproduceerde liter brandstof geeft een indicatie over de grootte van de impact. Productie van diesel uit de olieraffinaderij komt neer op 0,20-0,40 liter water per liter diesel [131]. Bij de thermochemische conversie van biomassa naar vliegtuigbrandstof en diesel komt dit neer op 4-8 liter water per liter brandstof als de biomassa afkomstig is van niet geïrrigeerde gronden [132]. De processen moeten dus geoptimaliseerd worden om waterschaarste te vermijden. Waterschaarste heeft namelijk directe en indirecte linken met o.a. beschikbaarheid van voedsel, gezondheidszorg, industrie, economisch welvaart, ...

De optimalisatie van de processen vergt o.a. kennis, ervaring en een zeker opleidingsniveau. De juiste, competente mensen zullen hiervoor aangeworven worden, wat jobcreatie en economische groei te weeg brengt (SDG 8, 9). De jobcreatie op landbouwvlak is echter lager bij secundaire dan bij primaire biobrandstoffen [130]. Dit komt doordat bij secundaire biobrandstoffen de biomassa afkomstig kan zijn van oneetbare gedeelten van voedselgewassen of afvalstromen van brouwerijen, de papierindustrie en houtindustrie [33],[34]. Extra inkomsten van de verkoop van deze afvalstromen zijn wel mogelijk. Sommige landen beschikken echter niet over de infrastructuur om de biomassa naar de productieplant te brengen. Investeringen zullen dus gemaakt moeten worden. Naast fysieke investeringen zal er ook aandacht nodig zijn voor de overdracht van de vergaarde kennis over de ontwikkelde processen. Samenwerking en partnerschap tussen landen, bedrijven en organisaties is hierbij van belang en is dan ook het 17^e doel van de SDGs. Een mooi voorbeeld is het BioTfuel project van Total en 5 andere bedrijven. Dit project gefocust op het ontwikkelen en commercialiseren van een technologie voor de conversie van biomassa in biobrandstoffen via thermochemische conversie [30].

Bij de aqueous phase processing techniek ondergaan bio-furfural en aceton een aldolcondensatie. De producten moeten hierbij een katalytische HDO-reactie ondergaan om biobrandstoffen te bekomen. Deze masterthesis focust op het ontwikkelen van Ni-Cu katalysatoren voor de gasfase HDO waarbij kennis wordt verzameld over de factoren die invloed uitoefenen op de katalytische performantie. Tuning van katalysatoren door aanpassing van Ni/Cu-ratio, drager of belading verhoogt mogelijks de selectiviteit naar bepaalde producten. Dit zorgt voor minder bijproducten en een verantwoorde productie van de gewenste biobrandstoffen (SDG 12). Daarnaast zal stabiliteit een belangrijke factor zijn voor de levensduur van de katalysator. Een hoge stabiliteit is gewenst vanuit economisch standpunt, maar ook vanuit ecologisch. Zo zorgt het uitlogen van toxische componenten, zoals zware metalen in de productenstroom voor milieuproblemen en dienen deze zorgvuldig verwijderd te worden. Deze verwijdering is het best zo efficiënt mogelijk. Ni en Cu zijn namelijk niet onuitputbaar. Studies toonden aan dat de meeste metaalmijnen tegen 2050 uitgeput zullen zijn. Zowel Ni als Cu behoren tot de groep van metalen waarbij de geschatte reserves niet genoeg zullen zijn voor de geschatte vraag [133]. Metaalrecyclage kan deels een oplossing bieden (SDG 12). De recyclage is echter nooit 100% en zal niet genoeg zijn voor de groeiende wereldbevolking en het stijgend comfortniveau. Urban mining of stadsmijnbouw kan een duurzaam alternatief voor primaire mijnbouw zijn. Hierbij worden gebruikte toestellen verzameld en gerecycleerd om nuttige materialen uit te halen, dus ook Ni en Cu. Het Belgische bedrijf Umicore is hiervan een voortrekker. De processen voor deze recyclageprocessen moeten echter nog verder ontwikkeld en gemaximaliseerd worden.

Uit deze duurzaamheidreflectie kan besloten worden dat meer onderzoek gedaan moet worden op de mogelijke gevolgen van de productie van biobrandstoffen. De hele productieketen moet hierbij geëvalueerd worden. Data moet vergaard worden van piloot/commerciële secundaire biobrandstof productieplants om de impact op de landbouwmarkt en economie in te schatten. Ook distributieketen-concepten, infrastructuur, mogelijke partnerschippen, ... moeten geëvalueerd worden. Bovendien zal er een afschatting gemaakt moeten worden of Ni en Cu nog voldoende aanwezig zullen zijn voor het gebruik in de katalysatoren en of de performantie van deze Ni-Cu katalysatoren voldoende is om efficiënt biobrandstoffen te produceren. Al deze studies zijn nodig om de duurzaamheid van de productie van biobrandstoffen te waarborgen.

8 Referenties

- [1] G. Leon, S. Santos, F. Lourega, R. Dullius, J. E. Mollmann, and M. E. Eichler, "Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass," *Nat. Resour.*, vol. 7, pp. 115– 129, 2016.
- [2] A. R. Ardiyanti *et al.*, "Ni-Based Catalysts for the Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 3, pp. 1544–1554, Mar. 2016.
- [3] European Environment Agency, "Greenhouse gas emissions from transport in Europe," 2019. [Online]. Available: https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/transport-emissionsof-greenhouse-gases/transport-emissions-of-greenhouse-gases-11. [Accessed: 24-Sep-2019].
- T. Earl, "Reconfirmed: Transport is Europe's biggest climate problem | Transport & Environment." [Online]. Available: https://www.transportenvironment.org/newsroom/reconfirmed-transport-europe's-biggestclimate-problem. [Accessed: 24-Sep-2019].
- [5] C. C. Chan and Y. S. Wong, "Electric vehicles charge forward," *IEEE Power and Energy Magazine*, vol. 2, no. 6. pp. 24–33, Nov-2004.
- [6] European Environment Agency, "Electric vehicles as a proportion of the total fleet." [Online]. Available: https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/proportion-of-vehicle-fleetmeeting-4/assessment-2#tab-related-briefings. [Accessed: 24-Nov-2019].
- [7] European Commision, "Electric vehicles | Mobility and Transport." [Online]. Available: https://ec.europa.eu/transport/themes/urban/vehicles/road/electric_en. [Accessed: 24-Nov-2019].
- [8] T. Hamiltton, "Biofuels vs. Biomass Electricity," Sep-. [Online]. Available: https://www.technologyreview.com/s/413406/biofuels-vs-biomass-electricity/. [Accessed: 24-Sep-2019].
- [9] Chevron Products Company, "Aviation Fuels Technical Review," *Chevron U.S.A. Inc., San Ramon, Ca*, 2005.
- [10] S. Hull, A. J, C. Blaser, and A. Crossley, "Wisconsin Sustainable Planting and Harvest Guidelines for Nonforest Biomass," University of Wisconsin-Madison, 2014.
- [11] P. M. Mortensen, J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, and A. D. Jensen, "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels," *Applied Catalysis A: General*, vol. 407, no. 1–2. pp. 1–19, 04-Nov-2011.
- [12] E. C. Petrou and C. P. Pappis, "Biofuels: A Survey on Pros and Cons," *Energy and Fuels*, vol. 23, pp. 1055–1066, 2009.
- [13] S. K. Hoekman and C. Robbins, "Review of the effects of biodiesel on NOx emissions," *Fuel Processing Technology*, vol. 96. pp. 237–249, Apr-2012.
- [14] R. M. Ritchie H, "Fossil Fuels Our World in Data," 2020. [Online]. Available: https://ourworldindata.org/fossil-fuels. [Accessed: 19-Feb-2020].
- [15] B. A. Babcock, "Breaking the link between Food and Biofuels," *Cent. Agric. Rural Dev.*, vol. 14, no. 3, pp. 1–12, 2008.
- [16] Milieurapport Vlaanderen (MIRA), "Productie van biobrandstoffen voor eindgebruikers," 2016.
- [17] S. Zafar, "Biofuels from Lignocellulosic Biomass," 2019. [Online]. Available: https://www.bioenergyconsult.com/what-is-lignocellulosic-biomass/. [Accessed: 17-Sep-2019].
- [18] H. V. Scheller and P. Ulvskov, "Hemicelluloses," *Annu. Rev. Plant Biol.*, vol. 61, no. 1, pp. 263–289, Jun. 2010.
- [19] H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos, and P. A. Jacobs, "Furfural and Derivatives," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany:

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

- [20] H. Bamdad, K. Hawboldt, and S. MacQuarrie, "A review on common adsorbents for acid gases removal: Focus on biochar," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. 2, pp. 1705–1720, 2017.
- [21] J. Zhang, Y. S. Choi, C. G. Yoo, T. H. Kim, R. C. Brown, and B. H. Shanks, "Cellulosehemicellulose and cellulose-lignin interactions during fast pyrolysis," ACS Sustain. Chem. Eng., vol. 3, no. 2, pp. 293–301, Feb. 2015.
- [22] S. Zafar, "Biomass Pyrolysis Process," 2019. [Online]. Available: https://www.bioenergyconsult.com/biomass-pyrolysis-process/. [Accessed: 29-Sep-2019].
- [23] A. V. Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading," *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, pp. 68–94, Mar. 2012.
- [24] C. Boscagli *et al.*, "Mild hydrotreatment of the light fraction of fast-pyrolysis oil produced from straw over nickel-based catalysts," *Biomass and Bioenergy*, vol. 83, pp. 525–538, Dec. 2015.
- [25] J. C. Serrano-Ruiz and J. A. Dumesic, "Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 83–99, Jan. 2011.
- [26] Nettenergy B.V., "Rapid conversion of biomass into char, low water content oil, aqueous acids and fuel gas.," Patentnummer 1041358, 12-Jun-2015.
- [27] D. Meier, B. Van De Beld, A. V. Bridgwater, D. C. Elliott, A. Oasmaa, and F. Preto, "State-ofthe-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 20. pp. 619–641, 2013.
- [28] W. C. Wang and L. Tao, "Bio-jet fuel conversion technologies," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 53. Elsevier Ltd, pp. 801–822, 01-Jan-2016.
- [29] J. Hu, F. Yu, and Y. Lu, "Application of Fischer-Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion," *Catalysts*, vol. 2, pp. 303–326, 2012.
- [30] J.-C. Viguié, N. Ullrich, P. Porot, L. Bournay, M. Hecquet, and J. Rousseau, "BioTfueL project : targeting the development of second-generation biodiesel and biojet fuels," *Oil Gas Sci. Technol. Rev. d'IFP Energies Nouv.*, vol. 68, no. 5, pp. 953–946, 2013.
- [31] S. Hamel, "PRENFLO PSG and PDQ Latest Developments based on Decades of Gasification Experience," in Fourth International Conference on Clean Coal Technologies CCT 2009 3rd International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies, 2009, pp. 1–36.
- [32] P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, and P. Stroeve, "Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 48, pp. 3713–3729, 2009.
- [33] S. I. Mussatto, G. Dragone, and I. C. Roberto, "Brewers' spent grain: Generation, characteristics and potential applications," *Journal of Cereal Science*, vol. 43, no. 1. Academic Press, pp. 1–14, 01-Jan-2006.
- [34] C. Pothiraj, P. Kanmani, and P. Balaji, "Bioconversion of Lignocellulose Materials," *Mycobiology*, vol. 34, no. 4, p. 159, 2006.
- [35] J. Q. Bond *et al.*, "Production of renewable jet fuel range alkanes and commodity chemicals from integrated catalytic processing of biomass," in *Energy and Environmental Science*, 2014, vol. 7, no. 4, pp. 1500–1523.
- [36] K. J. Zeitsch, "The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products," *Chem. Eng. J.*, vol. 81, no. 1–3, pp. 338–339, 2000.
- [37] R. Pulicharla, L. Lonappan, S. K. Brar, and M. Verma, "Production of Renewable C5 Platform Chemicals and Potential Applications," in *Platform Chemical Biorefinery*, Elsevier, 2016, pp. 201–216.

- [38] S. Ma, P. Li, T. Zhu, H. Chang, and L. Lin, "Reaction extraction of furfural from pentose solutions in a modified Scheibel column," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 83, pp. 71–78, Sep. 2014.
- [39] A. Kujawska, J. Kujawski, M. Bryjak, and W. Kujawski, "ABE fermentation products recovery methods - A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 48. Elsevier Ltd, pp. 648–661, 01-Aug-2015.
- [40] Celtic Renewables, "New investment takes Celtic Renewables Ltd's valuation to £10million," 2015. [Online]. Available: http://www.celtic-renewables.com/news/latest-news/new-investment-takes-celtic-renewables-ltds-valuation-to-10million. [Accessed: 08-Feb-2020].
- [41] E. Laforce, "Groene aldolcondensatie: Regeneratie van heterogene katalysatoren en reactie met furfural," Universiteit Gent, 2015.
- [42] C. Jiang, L. Cheng, and G. Cheng, "Kinetics of Aldol Condensation of Furfural with Acetone Catalyzed by 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene," *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, vol. 6, pp. 65– 73, 2018.
- [43] L. Faba, E. Díaz, and S. Ordóñez, "Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113–114, pp. 201–211, Feb. 2012.
- [44] J. Lauweart, "Design of cooperative acid-base catalysts for aldol condensations," Ghent University, 2015.
- [45] A. Parejas *et al.*, "Aldol condensation of furfural with acetone over Mg/Al mixed oxides. Influence of water and synthesis method," *Catalysts*, vol. 9, no. 2, Feb. 2019.
- [46] E. Moens, "Een kritische evaluatie van chitosan als heterogene organokatalysator voor de aldolcondensatie," Universiteit Gent, 2017.
- [47] E. Farnetti, R. Di Monte, and J. Kašpar, "Homogeneous and heterogeneous catalysis," vol. II, 1999.
- [48] M. D. Argyle and C. H. Bartholomew, "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review," *Catalysts*, vol. 5, pp. 145–269, 2015.
- [49] J. A. Moulijn, A. E. Van Diepen, and F. Kapteijn, "Catalyst deactivation: Is it predictable? What to do?," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 3–16, Apr. 2001.
- [50] B. Haentjens, "Gedragen Ni-Cu katalysatoren voor de hydrodeoxygenering van furfuralcondensatieproducten," Universiteit Gent, 2018.
- [51] I. Sádaba, M. López Granados, A. Riisager, and E. Taarning, "Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions," *Green Chem.*, vol. 17, no. 8, pp. 4133–4145, Aug. 2015.
- [52] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, and J. A. Dumesic, "Chemical Society Reviews Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals," *Chem. Soc. Rev*, vol. 41, pp. 8075– 8098, 2012.
- [53] A. A. Smirnov *et al.*, "Effect of the Ni/Cu ratio on the composition and catalytic properties of nickel-copper alloy in anisole hydrodeoxygenation," *Kinet. Catal.*, vol. 55, no. 1, pp. 69–78, Jan. 2014.
- [54] A. Ungureanu *et al.*, "Composition-Dependent Morphostructural Properties of Ni-Cu Oxide Nanoparticles Confined within the Channels of Ordered Mesoporous SBA-15 Silica," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 5, no. 8, pp. 3010–3025, Apr. 2013.
- [55] J. E. Bailie, H. G.J., and S. O'Leary, "Supported Catalysts," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Second edi., Elsevier, 2001, pp. 8986–8990.
- [56] R. Ramos et al., "Catalytic conversion of furfural-acetone condensation products into bioderived C8 linear alcohols over Ni–Cu/Al-SBA-15," Catal. Commun., vol. 114, pp. 42–45, Aug. 2018.

- [57] P. K. Jal, S. Patel, and B. K. Mishra, "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions," *Talanta*, vol. 62, no. 5, pp. 1005–1028, Apr. 2004.
- [58] M. Trueba and S. P. Trasatti, "γ-alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 17, pp. 3393–3403, 2005.
- [59] U. Hanefeld and L. Lefferts, "Catalysis: An Integrated Textbook for Students," *Focus Catal.*, vol. 7, 2017.
- [60] Q. Zhang, I. Lee, J. B. Joo, F. Zaera, and Y. Yin, "Core-Shell Nanostructured Catalysts," Acc. Chem. Res., vol. 48, no. 8, pp. 1816–1824, 2012.
- [61] M. B. Gawande *et al.*, "Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 21. Royal Society of Chemistry, pp. 7540–7590, 07-Nov-2015.
- [62] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution," *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 7610–7630, 2014.
- [63] E. Westsson and G. J. M. Koper, "How to determine the core-shell nature in bimetallic catalyst particles?," *Catalysts*, vol. 4, no. 4, pp. 375–396, Nov. 2014.
- [64] J. H. Lin and V. V. Guliants, "Alumina-supported Cu@Ni and Ni@Cu core-shell nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalytic activity in water-gas-shift reaction," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 445–446, pp. 187–194, Nov. 2012.
- [65] J. T. Held *et al.*, "Obtaining Structural Parameters from STEM-EDX Maps of Core/Shell Nanocrystals for Optoelectronics," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, pp. 989–996, 2018.
- [66] H. C. Brown, E. J. Mead, and B. C. S. Rao, "A Study of Solvents for Sodium Borohydride and the Effect of Solvent and the Metal Ion on Borohydride Reductions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, no. 23, pp. 6209–6213, 1955.
- [67] C. Lee and D. Chen, "Large-scale synthesis of Ni-Ag core-shell nanoparticles with magnetic, optical and anti-oxidation properties Related content," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 3094– 3099, 2006.
- [68] R. Eluri and B. Paul, "Synthesis of nickel nanoparticles by hydrazine reduction: Mechanistic study and continuous flow synthesis," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 4, pp. 1–14, Mar. 2012.
- [69] S. H. Wu and D. H. Chen, "Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 259, no. 2, pp. 282–286, Mar. 2003.
- [70] D. Duan *et al.*, "Electrocatalytic performance of Nicore@Ptshell/C core-shell nanoparticle with the Pt in nanoshell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 33, pp. 14261–14268, Nov. 2013.
- [71] Ö. Metin *et al.*, "Ni/Pd core/shell nanoparticles supported on graphene as a highly active and reusable catalyst for Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction," *Nano Res.*, vol. 6, pp. 10–18, 2013.
- [72] S. Tan, X. Zu, G. Yi, and X. Liu, "Synthesis of highly environmental stable copper–silver core– shell nanoparticles for direct writing flexible electronics," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 21, pp. 15899–15906, Nov. 2017.
- [73] K.-L. Wu *et al.*, "Cu@Ni core-shell nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposites for nonenzymatic glucose sensor," *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 21128–21135, 2017.
- [74] A. Pajor-Świerzy *et al.*, "The optimization of methods of synthesis of nickel-silver core-shell nanoparticles for conductive materials," *Nanotechnology*, vol. 30, 2019.
- [75] Y. Zhang, Y. Song, J. Zhao, S. Li, and Y. Li, "Ultrahigh electrocatalytic activity and durability of bimetallic Au@Ni core-shell nanoparticles supported on rGO for methanol oxidation reaction in alkaline electrolyte," *J. Alloys Compd.*, vol. 822, p. 153322, May 2020.
- [76] R. H. Venderbosch, A. R. Ardiyanti, J. Wildschut, A. Oasmaa, and H. J. Heeres, "Stabilization

of biomass-derived pyrolysis oils," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 5, pp. 674–686, May 2010.

- [77] A. Gutierrez, R. K. Kaila, M. L. Honkela, R. Slioor, and A. O. I. Krause, "Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts," *Catal. Today*, vol. 147, no. 3–4, pp. 239–246, Oct. 2009.
- [78] H. Y. Zhao, D. Li, P. Bui, and S. T. Oyama, "Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 391, no. 1–2, pp. 305–310, Jan. 2011.
- [79] A. Corma, S. Iborra, and A. Velty, "Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals," *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 2411–2502, 2007.
- [80] S. Sitthisa and D. E. Resasco, "Hydrodeoxygenation of furfural over supported metal catalysts: A comparative study of Cu, Pd and Ni," *Catal. Letters*, vol. 141, no. 6, pp. 784–791, Jun. 2011.
- [81] N. S. Biradar, A. M. Hengne, S. N. Birajdar, P. S. Niphadkar, P. N. Joshi, and C. V. Rode, "Single-pot formation of THFAL via catalytic hydrogenation of FFR over Pd/MFI catalyst," ACS Sustain. Chem. Eng., vol. 2, no. 2, pp. 272–281, 2014.
- [82] K. Fulajtárova, T. Soták, M. Hronec, I. Vávra, E. Dobročka, and M. Omastová, "Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd-Cu catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 502, pp. 78–85, Jun. 2015.
- [83] M. Audemar *et al.*, "Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in the presence of a recyclable cobalt/SBA-15 catalyst," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 11, pp. 1885–1891, Jun. 2015.
- [84] Y. Wang, Y. Miao, S. Li, L. Gao, and G. Xiao, "Metal-organic frameworks derived bimetallic Cu-Co catalyst for efficient and selective hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol," *Mol. Catal.*, vol. 436, pp. 128–137, Jul. 2017.
- [85] K. Gupta, R. K. Rai, and S. K. Singh, "Metal Catalysts for the Efficient Transformation of Biomass-derived HMF and Furfural to Value Added Chemicals," *ChemCatChem*, vol. 10, no. 11. Wiley Blackwell, pp. 2326–2349, 07-Jun-2018.
- [86] V. A. Yakovlev *et al.*, "Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel," *Catal. Today*, vol. 144, no. 3–4, pp. 362–366, Jun. 2009.
- [87] A. R. Ardiyanti, S. A. Khromova, R. H. Venderbosch, V. A. Yakovlev, I. V. Melián-Cabrera, and H. J. Heeres, "Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oil using bimetallic Ni-Cu catalysts on various supports," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 449, pp. 121–130, Dec. 2012.
- [88] B. Seemala, C. M. Cai, C. E. Wyman, and P. Christopher, "Support Induced Control of Surface Composition in Cu–Ni/TiO 2 Catalysts Enables High Yield Co-Conversion of HMF and Furfural to Methylated Furans," Acs Catal., vol. 7, pp. 4070–4082, 2017.
- [89] F. Tang, L. Wang, M. Dessie Walle, A. Mustapha, and Y. N. Liu, "An alloy chemistry strategy to tailoring the d-band center of Ni by Cu for efficient and selective catalytic hydrogenation of furfural," *J. Catal.*, vol. 383, pp. 172–180, Mar. 2020.
- [90] J. H. Sinfelt, J. L. Carter, and D. J. C. Yates, "Catalytic hydrogenolysis and dehydrogenation over copper-nickel alloys," *J. Catal.*, vol. 24, no. 2, pp. 283–296, Feb. 1972.
- [91] S. A. Khromova *et al.*, "Anisole hydrodeoxygenation over Ni-Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 470, pp. 261–270, Jan. 2014.
- [92] D. D. Pollock, "The electron band structure of copper-nickel alloys," *Acta Metall.*, vol. 16, no. 12, pp. 1453–1460, Dec. 1968.
- [93] M. M. Ambursa, L. H. Voon, J. J. Ching, Y. Yahaya, and J. N. Appaturi, "Catalytic hydrodeoxygenation of dibenzofuran to fuel graded molecule over mesoporous supported bimetallic catalysts," *Fuel*, vol. 236, pp. 236–243, Jan. 2019.
- [94] W. Laosiripojana, W. Kiatkittipong, C. Sakdaronnarong, S. Assabumrungrat, and N. Laosiripojana, "Catalytic hydrotreatment of pyrolysis-oil with bimetallic Ni-Cu catalysts supported by several mono-oxide and mixed-oxide materials," *Renew. Energy*, pp. 1048–1055,

May 2019.

- [95] I. Obregón, I. Gandarias, A. Ocio, I. García-García, N. Alvarez de Eulate, and P. L. Arias, "Structure-activity relationships of Ni-Cu/Al2O3 catalysts for Γ-valerolactone conversion to 2methyltetrahydrofuran," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 210, pp. 328–341, 2017.
- [96] S. M. Ulfa, D. Prihartini, A. Mahfud, R. Munandar, and I. N. Pramesti, "Hydrodeoxygenation of furfural-acetone condensation adduct over alumina-zirconia and silica-zirconia supported nickel catalysts," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 509, no. 1.
- [97] R. Ramos, Z. Tišler, O. Kikhtyanin, and D. Kubička, "Solvent effects in hydrodeoxygenation of furfural-acetone aldol condensation products over Pt/TiO2 catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 530, pp. 174–183, Jan. 2017.
- S. M. Ulfa, A. Mahfud, S. Nabilah, and M. F. Rahman, "Influence of Solvent on Liquid Phase Hydrodeoxygenation of Furfural-Acetone Condensation Adduct using Ni/Al2O3-ZrO2 Catalysts," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 172, no. 1.
- [99] J. De Waele *et al.*, "Ethanol dehydrogenation over Cu catalysts promoted with Ni: Stability control," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 591, p. 117401, Feb. 2020.
- [100] A. Gervasini and S. Bennici, "Dispersion and surface states of copper catalysts by temperature-programmed-reduction of oxidized surfaces (s-TPR)," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 281, no. 1–2, pp. 199–205, Mar. 2005.
- [101] M. Sabbe, "Cursus Fysicochemie." Universiteit Gent, Ghent.
- [102] K. S. W. Sing, "IUPAC Division Commission On Colloid And Surface Chemistry Including Catalysis Subcommittee On Reporting Gas Adsorption Data Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure Appl.Chem*, vol. 54, no. 11, pp. 22–22, 1982.
- [103] F. J. Sotomayor, K. A. Cychosz, and M. Thommes, "Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies," *Acc. Mater. Surf. Res*, vol. 3, no. 2, pp. 34–50, 2018.
- [104] L. Tuan, N. Luong, and K. Ishihara, "Low-Temperature Catalytic Performance of Ni-Cu/Al2O3 Catalysts for Gasoline Reforming to Produce Hydrogen Applied in Spark Ignition Engines," *Catalysts*, vol. 6, no. 3, p. 45, Mar. 2016.
- [105] C. Miao, G. Zhou, S. Chen, H. Xie, and X. Zhang, "Synergistic effects between Cu and Ni species in NiCu/γ-Al2O3 catalysts for hydrodeoxygenation of methyl laurate," *Renew. Energy*, vol. 153, pp. 1439–1454, Jun. 2020.
- [106] T. Zhu, H. Song, F. Li, and Y. Chen, "Hydrodeoxygenation of Benzofuran over Bimetallic Ni-Cu/γ-Al2O3 Catalysts," *Catalysts*, vol. 10, no. 3, p. 274, Mar. 2020.
- [107] S. Srivastava, G. C. Jadeja, and J. Parikh, "Synergism studies on alumina-supported coppernickel catalysts towards furfural and 5-hydroxymethylfurfural hydrogenation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 426, pp. 244–256, Jan. 2017.
- [108] T. Lu, Z. Du, J. Liu, C. Chen, and J. Xu, "Dehydrogenation of primary aliphatic alcohols to aldehydes over Cu-Ni bimetallic catalysts," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 12, pp. 1911–1916, Nov. 2014.
- [109] D. Sun, Y. Takahashi, Y. Yamada, and S. Sato, "Efficient formation of angelica lactones in a vapor-phase conversion of levulinic acid," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 526, pp. 62–69, 2016.
- [110] B. Mallesham, P. Sudarsanam, B. Venkata Shiva Reddy, B. Govinda Rao, and B. M. Reddy, "Nanostructured Nickel/Silica Catalysts for Continuous Flow Conversion of Levulinic Acid to γ-Valerolactone," ACS Omega, vol. 3, no. 12, pp. 16839–16849, Dec. 2018.
- [111] H. Mitta, P. K. Seelam, K. V Raghava Chary, S. Mutyala, R. Boddula, and A. M. Asiri, "Efficient Vapor-Phase Selective Hydrogenolysis of Bio-Levulinic Acid to γ-Valerolactone Using Cu Supported on Hydrotalcite Catalysts," *Glob. Challenges*, vol. 2, 2018.

- [112] A. I. Osman, J. K. Abu-Dahrieh, D. W. Rooney, J. Thompson, S. A. Halawy, and M. A. Mohamed, "Surface hydrophobicity and acidity effect on alumina catalyst in catalytic methanol dehydration reaction," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 92, no. 12, pp. 2952–2962, Dec. 2017.
- [113] C. Morterra and G. Magnacca, "A case study: Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species," *Catal. Today*, vol. 27, no. 3–4, pp. 497–532, Feb. 1996.
- [114] P. N. Panahi, G. Delahay, and S. M. Mousavi, "Activity of γ-Al 2 O 3-based Mn, Cu, and Co oxide nanocatalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia," *Turkish J. Chem.*, vol. 41, pp. 272–281, 2017.
- [115] S. Benbenek, E. Fedoryńska, and P. Winiarek, "Investigation of the acidity of Ni/Al2O3 and Ni/SiO2-Al2O3 catalysts," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 51, no. 1, pp. 189–195, Nov. 1993.
- [116] R. Feng et al., "The application of mesoporous alumina with rich Brönsted acidic sites in FCC catalysts," Appl. Petrochemical Res., vol. 4, no. 4, pp. 367–372, Oct. 2014.
- [117] J. Llorca, V. C. Corberán, N. J. Divins, R. O. Fraile, and E. Taboada, "Hydrogen from Bioethanol," in *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, Elsevier B.V., 2013, pp. 135–169.
- [118] Laboratory for Chemical Technology (UGhent), "High-Throughput Intrinsic Kinetics (HTK) Reactor Systems." [Online]. Available: https://www.lct.ugent.be/assets/highthroughput. [Accessed: 11-Aug-2020].
- [119] J. De Clercq, "Cursus Chemische Ingenieurstechnieken II." Universiteit Gent, Ghent, 2020.
- [120] S. A. Khromova *et al.*, "Furfural Hydrogenation to Furfuryl Alcohol over Bimetallic Ni–Cu Sol– Gel Catalyst: A Model Reaction for Conversion of Oxygenates in Pyrolysis Liquids," *Top. Catal.*, vol. 59, no. 15–16, pp. 1413–1423, Sep. 2016.
- [121] F. Dong, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Zhu, X. Li, and Y. Li, "Cr-free Cu-catalysts for the selective hydrogenation of biomass-derived furfural to 2-methylfuran: The synergistic effect of metal and acid sites," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 398, pp. 140–148, Mar. 2015.
- [122] F. Li, B. Cao, R. Ma, J. Liang, H. Song, and H. Song, "Performance of Cu/TiO2 -SiO2 catalysts in hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 94, no. 7, pp. 1368– 1374, Jul. 2016.
- [123] C. P. Jiménez-Gómez *et al.*, "Gas-phase hydrogenation of furfural over Cu/CeO2 catalysts," *Catal. Today*, vol. 279, pp. 327–338, Jan. 2017.
- [124] S. Sitthisa, W. An, and D. E. Resasco, "Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported NiAFe bimetallic catalysts," J. Catal., vol. 284, pp. 90–101, 2011.
- [125] L. Liu, H. Lou, and M. Chen, "Selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over Ni/CNTs and bimetallic Cu[sbnd]Ni/CNTs catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 33, pp. 14721–14731, Sep. 2016.
- [126] B. M. Reddy, G. K. Reddy, K. N. Rao, A. Khan, and I. Ganesh, "Silica supported transition metal-based bimetallic catalysts for vapour phase selective hydrogenation of furfuraldehyde," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 265, no. 1–2, pp. 276–282, Mar. 2007.
- [127] H. Y. Zheng *et al.*, "Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 246, no. 1–2, pp. 18– 23, Mar. 2006.
- [128] C. Hammond, "Intensification studies of heterogeneous catalysts: Probing and overcoming catalyst deactivation during liquid phase operation," *Green Chemistry*, vol. 19, no. 12. Royal Society of Chemistry, pp. 2711–2728, 19-Jun-2017.
- [129] Vlaamse overheid, "Sustainable Development Goals (SDG's) van de VN Duurzame ontwikkeling." [Online]. Available: https://do.vlaanderen.be/sdgs. [Accessed: 15-Aug-2020].

- [130] A. Eisentraut, "Sustainable Production of Second-Generation biofuels Potential and perspectives in major economies and developing countries," *OECD, Paris, Fr.*, 2010.
- [131] P. Sun, A. Elgowainy, M. Wang, J. Han, and R. J. Henderson, "Estimation of U.S. refinery water consumption and allocation to refinery products," *Fuel*, vol. 221, pp. 542–557, Jun. 2018.
- [132] E. S. Nelson and D. R. Reddy, *Green Aviation: Reduction of Environmental Impact Through Aircraft Technology and Alternative Fuels*. CRC Press/Balkema, 2017.
- [133] T. Nakamura and K. Halada, Urban Mining Systems. Springer, 2015.

Bijlage A

Component	Molecuulformule	Zuiverheid	Producent	CAS- Mogelijke	
		(%)		nummer	gevaren
Silica gel	SiO ₂	> 99	Sigma-Aldrich	112926-	Irriterend
				00-8	
Silica CARiACT	SiO ₂	> 99	Fuji Silysia	112926-	Irriterend
Q10			Chemical, Ltd.	00-8	
γ-Alumina	γ-Al ₂ O ₃	> 99	Sasol	1344-28-1	Irriterend
Nikkel(II)-nitraat	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	99,999	Sigma-Aldrich	13478-00-	Oxiderend,
hexahydraat				7	Corrosief,
					Schadelijk,
					Lange termijn
					schadelijk,
					Milieuschadelijk
Koper(II)-nitraat	Cu(NO ₃) ₂ .3H2O	99,5	UCB	3251-23-8	Irriterend
trihydraat					Oxiderend
Hydrazine	NH2NH2.H2O	79	TCI	7803-57-8	Corrosief
monohydraat					Carcinogeen
					Milieuschadelijk
					Giftig
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	100	Chem-lab	64-17-5	Ontvlambaar
Natriumhydroxide	NaOH		Sigma-Aldrich	215-185-5	Corrosief

Tabel 20: Overzicht van de gebruikte chemicaliën voor de syntheses

Tabel 21: Gebruikte toestellen

Type toestel	Fabrikant		
Calcinatie-oven	Nabertherm		
Droogstoof	Memmert		
Analytische balans	Ohaus		
TPR	Micromeritics		
Ontgasser	Micromeritics		
Stikstof-adsorptie	Micromeritics		
Centrifuge	Bandelin		
Verwarmmantel	Electrothermal		
Ultrasoonbad	Himac		

Bijlage B

Berekeningen voor incipient wetness impregnation

Reeks 1: Ni-Cu katalysatoren op silica met massaverhouding 1/1

Om de katalysatoren te maken, dienen de massa's aan nikkel- en kopernitraathydraten berekend te worden. Bovendien wordt uit het porievolume van het dragermateriaal het benodigde volume water berekend. Er wordt 1 g katalysator gemaakt, waarvan de belading zal variëren. De massaverhouding Ni/Cu bedraagt steeds 1/1. De berekeningen worden uitgewerkt voor de katalysator met 20% belading.

 $m_{Ni} = m_{Cu} = m_{kata} * 20 \% * 1 / (1+1) = 1,000 g * 0,20 / 2 = 0,1000 g$

Hieruit worden de massa's aan nikkel-en kopernitraat bepaald.

$$\begin{split} m_{Ni(NO3).6H2O} &= (m_{Ni} * MM_{Ni(NO3).6H2O}) / (MM_{Ni} * zuiverheid) \\ &= 0,1000 \text{ g} * 290,79 \text{ g/mol} / (58,69 \text{ g/mol} * 0,99999) = 0,4955 \text{ g} \\ m_{Cu(NO3)2.3H2O} &= (m_{Cu} * MM_{Cu(NO3)2.3H2O}) / (MM_{Cu} * zuiverheid) \\ &= 0,1000 \text{ g} * 241,6 \text{ g/mol} / (63,55 \text{ g/mol} * 0,995) = 0,3821 \text{ g} \end{split}$$

Uit de massa en het porievolume van het dragermateriaal wordt het benodigde volume water berekend.

 $V_{water} = m_{drager} * porievolume_{silica} = 0,8000 \text{ g} * 0,75 \text{ ml/g} = 0,60 \text{ ml}$

Tabel 22: Benodigde hoeveelheden precursor en water voor reeks 1 (NiCu-SiO₂):

m _{katalysator}	% _{drager}	massa-verhouding	т _{Ni(NO3).6H2O} (g)	m _{Cu(NO3)2.3H2O} (g)	m _{drager} (g)	V _{water} (ml)
(g)						
1	5	1/1	0,1239	0,0955	0,9500	0,7125
1	10	1/1	0,2477	0,1910	0,9000	0,6750
1	15	1/1	0,3716	0,2866	0,8500	0,6375
1	20	1/1	0,4955	0,3821	0,8000	0,6000
1	25	1/1	0,6193	0,4776	0,7500	0,5625
1	30	1/1	0,7432	0,5731	0,7000	0,5250
Reeks 2: Ni-Cu katalysatoren op γ-Al₂O₃ met molverhouding 1/1

Er wordt 5 g katalysator gemaakt, waarvan de belading zal variëren. De molverhouding Ni/Cu bedraagt steeds 1/1. De berekeningen worden uitgewerkt voor de katalysator met 15% belading.

$$\begin{split} m_{\text{Ni}} &= m_{\text{kata}} * 15 \% * \left[\ 1^{*} \ \text{MM}_{\text{Ni}} \ / \ (1^{*} \ \text{MM}_{\text{Ni}} + 1^{*} \ \text{MM}_{\text{Cu}}) \ \right] \\ &= 5,0000 \ \text{g} * \ 0,15 * \left[\ 58,69 \ \text{g/mol} \ / \ (58,69 \ \text{g/mol} + 63,55 \ \text{g/mol} \) = 0,3600 \ \text{g} \\ m_{\text{Cu}} &= m_{\text{kata}} * \ 15 \ \% \ * \left[\ 1^{*} \ \text{MM}_{\text{Cu}} \ / \ (1^{*} \ \text{MM}_{\text{Ni}} + 1^{*} \ \text{MM}_{\text{Cu}}) \ \right] \\ &= 5,0000 \ \text{g}^{*} \ 0,15 \ * \left[\ 63,55 \ \text{g/mol} \ / \ (58,69 \ \text{g/mol} + 63,55 \ \text{g/mol} \) = 0,3899 \ \text{g} \end{split}$$

Hieruit worden de massa's aan nikkel-en kopernitraat bepaald.

 $m_{Ni(NO3).6H2O} = (m_{Ni} * MM_{Ni(NO3).6H2O}) / (MM_{Ni} * zuiverheid)$

= 0,3600 g * 290,79 g/mol / (58,69 g/mol * 0,99999) = 1,7842 g

 $m_{Cu(NO3)2.3H2O} = (m_{Cu} * MM_{Cu(NO3)2.3H2O}) / (MM_{Cu} * zuiverheid)$

= 0,3899 g * 241,6 g/mol / (63,55 g/mol * 0,995) = 1,4898 g

Uit de massa en het porievolume van het dragermateriaal wordt het benodigde volume water berekend.

 $V_{water} = m_{drager} * porievolume_{\gamma-alumina} = 4,2500 \text{ g} * 0,9 \text{ ml/g} = 3,8250 \text{ ml}$

Tabel 23: Benodigde hoeveelheden precursor en water voor reeks 2 (NiCu-γ-Al₂O₃)

Mkatalysator	%drager	mol-verhouding	М Ni(NO3).6H2O (g)	М Си(NO3)2.3H2O (g)	m _{drager} (g)	V _{water} (ml)
(g)						
5	5	1/1	0,5947	0,4966	4,7500	4,2750
5	15	1/1	1,7842	1,4898	4,2500	3,8250
5	25	1/1	2,9736	2,4830	3,7500	3,3750

Reeks 3: Ni-Cu katalysatoren op CARiACT Q10 en γ-Al₂O₃ met belading van 20%

Er wordt 7 g katalysator gemaakt, waarvan de belading 20% bedraagt. De molverhouding Ni/Cu zal variëren. De berekeningen worden uitgewerkt voor de katalysator met 20% belading, Ni/Cu-ratio 9/1.

$$\begin{split} m_{Ni} &= m_{kata} * 20 \% * [1* MM_{Ni} / (1* MM_{Ni} + 9* MM_{Cu})] \\ &= 7,0000 \ g * 0,20 * [58,69 \ g/mol / (58,69 \ g/mol + 9 * 63,55 \ g/mol) = 0,1303 \ g \\ m_{Cu} &= m_{kata} * 20 \% * [9* MM_{Cu} / (9* MM_{Ni} + 1* MM_{Cu})] \\ &= 7,0000 \ g^* 0,20 * [63,55 \ g/mol / (58,69 \ g/mol + 63,55 \ g/mol) = 1,2697 \ g \end{split}$$

Hieruit worden de massa's aan nikkel-en kopernitraat bepaald.

 $m_{Ni(NO3).6H2O} = (m_{Ni} * MM_{Ni(NO3).6H2O}) / (MM_{Ni} * zuiverheid)$

= 0,1303 g * 290,79 g/mol / (58,69 g/mol * 0,99999) = 0,6456 g

 $m_{Cu(NO3)2.3H2O} = (m_{Cu} * MM_{Cu(NO3)2.3H2O}) / (MM_{Cu} * zuiverheid)$

= 1,2697 g * 241,6 g/mol / (63,55 g/mol * 0,995) = 4,8516 g

Een experimenteel verband voor de volumeverandering laat toe het nodige water te bepalen.

 ΔV (ml) = 0,0225102443661241* (belading Ni (%)) + 0,00921085761190271 * (belading Cu (%)) - 0,00942203956053651

Belading Ni (%) = 7,000 g * 20 * [1* MM_{Ni} / (1* MM_{Ni} +9* MM_{Cu})] = 1,86%

Belading Cu (%) = 7,000 g * 20 * [9* MM_{Cu} / (9* MM_{Ni} +1* MM_{Cu})] = 18,14%

ΔV (ml) = 1,4534 ml

 $V_{water} (ml) = m_{drager} * porievolume_{\gamma-alumina} - \Delta V (ml) = 5,6000 \text{ g} * 0,9 \text{ ml/g} - 1,4534 \text{ ml} = 3,5866 \text{ ml}$

Mkatalysator	%drager	mol-verhouding	M Ni(NO3).6H2O	M Cu(NO3)2.3H2O	Mdrager	V _{wate}	_r (ml)
(g)			(g)	(g)	(g)	SiO ₂	γ-Al ₂ O ₃
7	20	1/9	0,6456	4,8516	5,6000	5,1170	3,5866
7	20	3/9	1,6328	4,0902	5,6000	4,9013	3,3216
7	20	6/9	2,6434	3,3109	5,6000	4,6294	3,0504
7	20	1/1	3,3305	2,7810	5,6000	4,4445	2,8660
7	20	3/1	5,0969	1,4186	5,6000	3,9692	2,3918
7	20	6/1	5,8760	0,8177	5,6000	3,3760	2,1826
7	20	9/1	6,1915	0,5744	5,6000	3,6747	2,0979

Tabel 24: Benodigde hoeveelheden precursor en water voor reeks 3

Bijlage C

In Figuur 47 wordt het waterstofverbruik (TCD-signaal) in functie van de temperatuur weergegeven voor de Ni-Cu katalysator met een ratio van 3/1 op SiO₂ met 20% belading. De rode curve is de experimenteel bekomen curve. Deze wordt opgesplitst in afzonderlijke Gaussiaanse curven om te bepalen wat de H₂-opname is en de verwachte belading. De berekeningen worden uitgewerkt aan de hand van deze katalysator en zijn gelijkaardig aan de anderen.



Figuur 47: Deconvolutie van de pieken bij NiCu 3/1 op SiO2 met 20% belading

Een kalibratiecurve is nodig om het gemeten TCD-signaal tijdens de reductie te kunnen omzetten naar de verbruikte concentratie H₂. De oppervlakte van de Gaussianse pieken wordt berekend. Volgens onderstaande berekeningen kan de verwachte belading bepaald worden.



Figuur 48: Kalibratiecurve TPR-analyse

De hoeveelheid H_2 uitgedrukt in cm³ en cm³/gkata wordt als volgt berekend:

hoeveelheid
$$H_2(cm^3) = \frac{1,68 * 10^2 (\% * s)}{100} * 60,16 \frac{cm^3}{60} = 1,69 cm^3$$

hoeveelheid $H_2\left(\frac{cm^3}{gkata}\right) = \frac{1,69 cm^3}{0,1199 g} = 14,08 cm^3/g$

Via het molair volume V_m wordt de hoeveelheid mol/gkata berekend:

hoeveelheid
$$H_2\left(\frac{mol}{gkata}\right) = 14,08\left(\frac{cm^3}{gkata}\right) * \frac{0,001}{\frac{22,4l}{mol}} = 6,29 * 10^{-4} \frac{mol}{gkata}$$

De verwachte belading wordt berekend met behulp van de Ni/Cu-ratio.

Verwachte belading (%)

$$= 6,29 * 10^{-4} \frac{mol}{gkata} * \left(\left(\frac{3}{3+1} \right) * 58,6934 \frac{g}{mol} + \left(\frac{1}{3+1} \right) * 63,456 \frac{g}{mol} \right) * 100\%$$

= 3,77 %

Dit wordt gedaan voor elke band. De som wordt genomen van elke band. De resultaten worden in onderstaande tabel weergegeven.

Band	Oppervlakte (% x s)	Hoeveelheid H ₂ (cm ³)	Hoeveelheid H ₂ (cm ³ /g _{cat})	hoeveelheid H ₂ (mol/g _{cat})	Verwachte belading (%)
1	1,68E+02	1,69E+00	14,08	6,29E-04	3,77
2	4,48E+02	4,49E+00	37,48	1,67E-03	10,02
3	1,62E+02	1,63E+00	13,59	6,06E-04	3,63
4	4,91E+01	4,92E-01	4,11	1,83E-04	1,10
Totaal	828,09	8,30	69,25	3,09E-03	18,52

Tabel 25: Berekeningen voor de verwachte belading



TPR-deconvoluties: effect van de belading

Figuur 49: Deconvolutie-curves voor Ni-Cu katalysatoren met Ni/Cu ratio 1/1 op SiO₂ met verschillende belading: 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%



Figuur 50: Deconvolutie-curve voor Ni-Cu katalysator met Ni/Cu ratio 1/1 op γ-Al₂O₃ met belading: 15%



TPR-deconvoluties: effect van Ni/Cu-ratio

Figuur 51: Deconvolutie-curves voor Ni-Cu katalysatoren met 20% belading op CARiACT Q10 met verschillende Ni/Cu-ratio: 1/9, 3/9, 6/9, 1/1, 3/1, 6/1, 9/1



Figuur 52: Deconvolutie-curves voor Ni-Cu katalysatoren met 20% belading op γ-Al₂O₃ met verschillende Ni/Curatio: 1/9, 3/9, 6/9, 1/1, 3/1, 6/1, 9/1

Bijlage D

In Figuur 53 wordt het waterstofverbruik bij de tweede reductie (TCD-signaal) in functie van de temperatuur weergegeven voor de Ni-Cu katalysator met een ratio van 1/9 op SiO₂ met 20% belading. De rode curve is de experimenteel bekomen curve. Deze wordt opgesplitst in afzonderlijke Gaussiaanse curven om te bepalen wat de H₂-opname is. De berekeningen worden uitgewerkt aan de hand van deze katalysator en zijn gelijkaardig aan de anderen.



Figuur 53: Deconvolutie van de pieken bij NiCu 1/9 op CARiACT Q10 met 20% belading

Een kalibratiecurve is nodig om het gemeten TCD-signaal tijdens de tweede reductie te kunnen omzetten naar de verbruikte concentratie H₂. De oppervlakte van de Gaussianse pieken wordt berekend. Volgens onderstaande berekeningen kan de verwachte belading bepaald worden.



Figuur 54: Kalibratiecurve N2O-analyse

De hoeveelheid H_2 uitgedrukt in cm³ en cm³/gkata wordt als volgt berekend:

hoeveelheid
$$H_2(cm^3) = \frac{2,47 * 10^0 (\% * s)}{100} * 60,24 \frac{\frac{cm^3}{\min}}{60} = 2,48 * 10^{-2} cm^3$$

hoeveelheid $H_2\left(\frac{cm^3}{gkata}\right) = \frac{2,48 * 10^{-2} cm^3}{0,1650 g} = 0,150 cm^3/gkata$

Via het molair volume V_m wordt de hoeveelheid mol/gkata berekend:

$$hoeveelheid H_2\left(\frac{mol}{gkata}\right) = 0,150\left(\frac{cm^3}{gkata}\right) * \frac{0,001}{\frac{22,4l}{mol}} = 6,71 * 10^{-6} \frac{mol}{gkata} = 6,71 \frac{\mu mol}{gkata}$$

Dit wordt gedaan voor elke band. De som wordt genomen van elke band. De resultaten worden in onderstaande tabel weergegeven.

Tabel 26: Berekeningen voor de verbruikte hoeveelheid H₂

Band	Oppervlakte (% x s)	Hoeveelheid H ₂ (cm ³)	Hoeveelheid H ₂ (cm ³ /g _{cat})	hoeveelheid H ₂ (µmol/g _{cat})
1	2,47E+00	2,48E-02	0,15	7
2	9,15E-01	9,18E-03	0,06	2
3	8,69E+00	8,73E-02	0,53	24
4	4,70E+00	4,72E-02	0,29	13
Totaal	16,78	0,17	1,02	46

N₂O-deconvoluties



Figuur 55: N₂O-deconvolutie-curves voor Ni-Cu katalysatoren op SiO₂ (5%, 10%, 15%) en CARiACT Q10 (20% 1/1, 20% 1/9)



Figuur 56: N2O-deconvolutie-curves voor Ni-Cu katalysatoren op y-Al2O3

Bijlage E

In Figuur 57 wordt de gedesorbeerde hoeveelheid NH₃ (MS-signaal) in functie van de temperatuur weergegeven voor de Ni-Cu katalysator met een ratio van 9/1 op γ -Al₂O₃ met 20% belading. De rode curve is de experimenteel bekomen curve. Deze wordt opgesplitst in afzonderlijke Gaussiaanse curven om te bepalen wat het aantal zure sites zijn. De berekeningen worden uitgewerkt aan de hand van deze katalysator en zijn gelijkaardig aan de anderen.



Figuur 57: Deconvolutie van de pieken bij NiCu 9/1 op γ-Al₂O₃ met 20% belading

Een kalibratiecurve is nodig om het gemeten MS-signaal te kunnen omzetten naar de bekomen concentratie NH₃. De oppervlakte van de Gaussianse pieken wordt berekend. Volgens onderstaande berekeningen kan het aantal zure sites bepaald worden.



Figuur 58: Kalibratiecurve NH3-analyse

De hoeveelheid NH_3 uitgedrukt in cm^3 en $cm^3/gkata$ wordt als volgt berekend:

gedesorbeerd
$$NH_3(cm^3) = \frac{4,05 * 10^1 (\% * s)}{100} * 25,09 \frac{\frac{cm^3}{\min}}{60} = 1,70 * 10^{-1} cm^3$$

gedesorbeerd $NH_3\left(\frac{cm^3}{gkata}\right) = \frac{1,70 * 10^{-1} cm^3}{0,1342 g} = 1,26 cm^3/g$

Via het molair volume V_m wordt de hoeveelheid µmol/gkata berekend:

gedesorbeerd
$$NH_3\left(\frac{\mu mol}{gkata}\right) = 1,26\left(\frac{cm^3}{gkata}\right) * \frac{0,001}{\frac{22,4l}{mol}} = 56\frac{\mu mol}{gkata}$$

Dit wordt gedaan voor elke band. De som wordt genomen van elke band. De resultaten worden in onderstaande tabel weergegeven.

Tabel 27: Berekeningen voor de verwachte NH₃-desorptie

Band	Oppervlakte (% x s)	gedesorbeerd NH ₃ (cm ³)	desorbeerd NH3 (cm ³ /gkata)	gedesorbeerd NH ₃ (µmol/g _{cat})
1	4,05E+01	1,70E-01	1,26	56
2	6,27E+01	2,62E-01	1,95	87
3	6,29E+01	2,63E-01	1,96	88
4	1,88E+01	7,86E-02	0,59	26
Totaal	185,00	0,77	5,76	257



Figuur 59: Desorptiecurves voor: gecalcineerd CARiACT Q10 (links boven); Ni-Cu katalysatoren 20% belading op CARiACT Q10 Ni/Cu ratio 1/9 (rechts boven), 1/1 (links onder) en 9/1 (rechts onder)



Figuur 60: Desorptiecurves voor: gecalcineerd γ-Al₂O₃ (links boven); Ni-Cu katalysatoren 20% belading op γ-Al₂O₃ Ni/Cu ratio 1/9 (rechts boven), 1/1 (links onder) en 9/1 (rechts onder)