

Studie van furfuralomzetting op zure en basische katalysatoren

Sander D'hondt, Victor De Saegher, Stef De Wilde, Giovanni Pieters

Promotor: Prof. Dr. Ir. Joris Thybaut

Begeleider: Ir. Kristof Van der Borght

Laboratorium voor Chemische Technologie, Universiteit Gent

sander.dhondt@UGent.be, victor.deseagher@UGent.be, stef.dewilde@UGent.be,
giovanni.pieters@UGent.be

ABSTRACT

De aldolcondensatie van furfural en aceton is een veelbelovende reactie voor de productie van duurzame, alternatieve chemicaliën en brandstoffen. Deze reactie kan zowel door zuren als basen gekatalyseerd worden. Dit werk omvat een vergelijkende studie voor het gedrag van 5 verschillende katalysatoren: 4 zeolieten (FAU, BETA, ZSM-5 en MOR) en de op silica geënte amines. De meest actieve zure katalysator is het BETA zeoliet en is waarschijnlijk gerelateerd aan de poriestructuur. De activiteit van de basische katalysator is echter vele malen hoger dan deze van zeolieten. De verkregen experimentele data werden gebruikt als input voor een kinetisch model waarvan de parameters geschat werden, zowel voor de zure als de basische katalysatoren.

INLEIDING

Lignocellulose bevattende materialen (zoals grassen, houtsoorten...) behoren tot de meest overvloedig aanwezige hernieuwbare grondstoffen ter wereld. Rekening houdend met de steeds slinkende reserves van fossiele brandstoffen -die bovendien een milieuvervuilend effect hebben- zal er in de toekomst steeds meer interesse zijn in dergelijke hernieuwbare grondstoffen. Eén van de meest interessante *platform molecules* in dit verband is furfural. Het kan immers makkelijk gevormd worden uit de hernieuwbare grondstoffen en is een aantrekkelijk startproduct voor een brede waaier aan chemicaliën en brandstoffen.

Furfural kan gewonnen worden uit hemicellulose dat aanwezig is in landbouwafvalproducten zoals maïs- en rijstkolven. Hemicellulose is een polysaccharide bestaande uit suikers met elk vijf koolstofatomen en kan niet gebruikt worden als grondstof voor fermentatie zoals bijvoorbeeld suikers afkomstig uit cellulose. Het kan echter wel omgezet worden in furfural op hoge temperatuur en in aanwezigheid van zwavelzuur en NaCl.

Furfural is veelbelovend als grondstof voor de productie van chemische stoffen en geneesmiddelen, zoals bijvoorbeeld furfuryl alcohol, tetrahydrofuraan en furfurylamine. In het bijzonder is het aldolproduct van furfural en aceton zeer interessant aangezien het via hydrodeoxygenatie omgezet kan worden in octaan, een essentieel bestanddeel van benzine.

Deze aldolcondensatie wordt typisch gekatalyseerd door homogene katalysatoren. Dit zorgt echter voor nadelige afvalstromen, lage herbruikbaarheid en nood aan energie-intensieve separatiestappen. Gebruik van een heterogene katalysator is dus aangewezen.

Het doel van dit werk is het vergelijken van twee types heterogene katalysatoren: zure en basische katalysatoren. De verkregen experimentele resultaten zullen vervolgens gebruikt worden om een kinetisch model op te stellen. Op basis van de experimenten en een kinetische studie zullen de verschillen in activiteit, selectiviteit en recycleerbaarheid onderzocht worden.

THEORETISCHE ACHTERGROND

Bij de omzetting van furfural via de aldolcondensatie moet steeds een katalysator aanwezig zijn. Deze katalysator kan zowel zuur als basisch zijn.

Basische katalysator

Als basische katalysator wordt gebruikt gemaakt van op silica geënte amines. Silica bevat silanol groepen waarop amines gebonden kunnen worden ('enten'). Hierbij moet een onderscheid gemaakt worden tussen coöperatieve (bevatten naast de aminegroepen ook nog silanol groepen, wat de activiteit verhoogt [1]) en monofunctionele die enkel amines bevat en geen silanol groepen.

In de literatuur [1] is gekend dat de activiteit afhankelijk is van het type van amine: primair, secundair of tertiair waarbij de secundaire met een methylgroep als substituent de grootste activiteit heeft, wat zich vertaalt in de grootste turnover frequentie (TOF). Dit is het aantal mol reactant dat omgezet wordt per actief centrum en per tijdseenheid. In dit project zal dan ook gewerkt worden met coöperatieve secundaire op silica geënte amines.

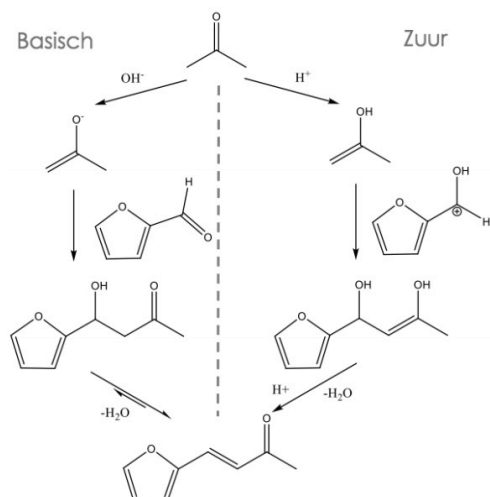
Zure katalysator

Het meest industrieel relevante voorbeeld van een heterogene zure katalysator is een zeoliet. Die is opgebouwd uit SiO₄ en AlO₄ tetraëders, waarvan de hoekpunten gedeeld zijn. Dit geeft een sterk geordende structuur met grote poriën en bijgevolg een groot contactoppervlak (bij de zeolieten beschreven in dit werk ligt dit rond de 500 $\frac{m^2}{g}$). Vooraleer zeolieten voor katalytische doeleinden gebruikt kunnen worden, moeten ze eerst in hun zure vorm worden omgezet. Dit kan gedaan worden door middel van een ionenuitwisseling met ammonium en vervolgens te calcineren. Wat zeolieten zeer interessant maakt als

potentiële katalysator is de vormselectiviteit: dankzij de grootte en vorm van de poriën en kooien kunnen enkel welbepaalde reactanten en producten respectievelijk worden omgezet en gevormd. Omdat zeolieten onderling ook sterk kunnen verschillen van structuur, zijn vier verschillende zeolieten met verschillende poriëgrootte en structuur getest: faujasiet, mordeniet, bèta en ZSM-5.

Reactiemechanisme

Het reactiemechanisme is afhankelijk van het type katalysator en is weergegeven in figuur 1. OH^- en H^+ worden gebruikt om de basische, respectievelijk zure katalysator weer te geven.



Figuur 1: Vereenvoudigd reactiemechanisme op basische (OH^-) en zure katalysatoren (H^+)

Bij beide reactiepaden is het ketonproduct (4-(2-furyl)-3-buten-2-on) het belangrijkste (dit is immers ook het gewenste product). Bij het basische mechanisme staat er echter een evenwichtspijl, aangezien beide moleculen kunnen voorkomen in het reactiemengsel. Dit verschil tussen het zuur en basisch reactiemechanisme is te wijten aan een veel snellere protonering en dehydratatie bij het zure mechanisme doordat bij dit laatste de OH^- een slechte leavinggroep is, wat dus een evenwicht tussen het aldol- en ketonproduct veroorzaakt. Een gaschromatografische analyse van het productmengsel bevestigde inderdaad dat bij het basisch mechanisme twee producten gevormd werden en bij het zure mechanisme slechts één.

Uiteraard worden er ook bijproducten gevormd, waarbij sommige enkel bij één van de twee reactiepaden voorkomen, als gevolg van een verschillende initiatiestap. Een eerste bijproduct is 1,4-pentadien-3-on-1,5-di-2-furyl, gevormd enkel bij de op silica geënte amines en het resultaat van twee furfural moleculen die reageren met acetone. Ook de zelfcondensatie van acetone is mogelijk, waarbij 4-methyl-3-penteen-2-on wordt bekomen. Tot slot kunnen ook twee moleculen van het eindproduct onderling reageren met vorming van (Z)-4-(furan-2-yl)-5-(furan-2-ylmethyl)hept-3-ene-2,6-dion.

EXPERIMENTEN

In dit project wordt de aandacht gericht op de belangrijkste aspecten bij het vinden van de meest

efficiënte katalysator en de omstandigheden waarbij deze moet werken: topologie, reactietemperatuur en katalysatorconcentratie

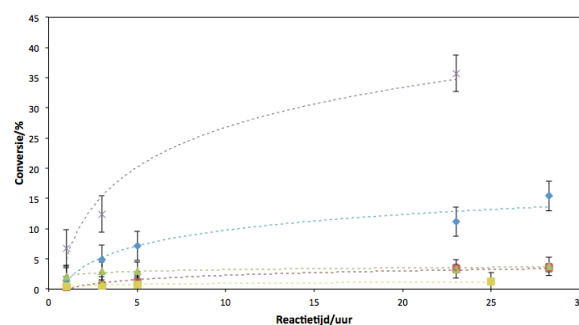
De aldolcondensatie met furfural vindt plaats in de vloeistoffase en wordt typisch uitgevoerd in een batch reactor. In dit werk wordt gebruik gemaakt van een glazen reactor om bij temperaturen tot 55°C te werken en van een hoge druk Parr-reactor om de reactie bij 100°C te kunnen uitvoeren.

Invloed van het type katalysator

Deze reactiecondities voor de vergelijkende studie werden verkregen door eerst een aantal verkennende experimenten uit te voeren. De reactietemperatuur werd beperkt tot 55°C aangezien de kooktemperatuur van acetone 56°C bedraagt en bij deze experimenten nog in een glazen reactor werd gewerkt.

In figuur 2 worden de resultaten van deze experimenten weergegeven, waaruit blijkt dat de op silica geënte amines en H-bèta de meeste conversie geven. De andere katalysatoren lijken weinig interessant. Wat verder nog belangrijk is, is de afvlakking van de curven, wat mogelijks wijst op deactivering van de katalysator. Met thermogravimetrische analyse (TGA) wordt de massaverandering van een staal gevolgd als functie van de temperatuur. Op deze manier wordt gevonden dat deactivering te wijten is aan cokesvorming aan het oppervlak van de katalysator.

Om de verschillen te verklaren kan er eerst naar de concentratie actieve sites gekeken worden. Bij de zeolieten ligt dit tussen de $4 \cdot 10^{-4}$ en de $6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$, waar dit bij de basische katalysator $10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$ bedraagt. Dit verklaart de hoogste conversie bij de op silica geënte amines. Bij de zeolieten schept het verschil in poriëgrootte geen duidelijkheid over het grote onderling verschil in conversie. De hoge activiteit kan mogelijks verklaard worden door de kanaalstructuur die bestaat uit twee op elkaar loodrecht staande richtingen en/of het verschil in de zuurtegraad van de actieve sites.



Figuur 2: Overzicht van de verschillende katalysatoren: bèta [♦], ZSM-5 [●], faujasiet [▲], mordeniet [■] en de basische katalysator [×]. (12,0M acetone, 1,1M furfural, $m_{\text{cat}} = 2 \text{ g}$, $T_r = 55^\circ\text{C}$)

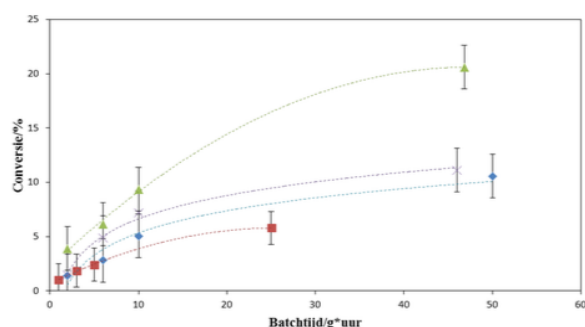
Om deze verschillen ook meer kwantitatief na te gaan, zijn ook de TOF's berekend (zie tabel 1), die inderdaad de verwachte verschillen geven. Faujasiet is niet opgenomen in de tabel aangezien de omzettingfrequentie quasi 0 was.

Tabel 1: Omzettingfrequenties van de verschillende katalysatoren

	BEA	ZSM-5	MOR	BASE
TOF (min ⁻¹)	0,033	0,00448	0,002	0,042

Invloed van de hoeveelheid katalysator & reagentia

Het resultaat van de variatie van de hoeveelheid katalysator en furfural wordt weergegeven in figuur 3, waarbij de conversie staat uitgezet als functie van de batchtijd, dit is de reactietijd waarop een staal genomen werd, vermenigvuldigd met de massa katalysator. Door batchtijd in plaats van tijd te gebruiken wordt een realistischer beeld verkregen wanneer verschillende hoeveelheden katalysator worden gebruikt.



Figuur 3: Conversie als functie van de batchtijd voor verschillende furfural concentraties: 0,57M furfural en 0,012M katalysator [▲]; 0,2671M furfural en 0,005M katalysator [×]; 1,1M furfural 0,005M katalysator [◆]; 1,1M furfural 0,0025M katalysator [■]

De hoogste conversie wordt bekomen wanneer de hoogste concentratie katalysator en een relatief lage concentratie furfural aanwezig is, en de laagste conversie wordt dan ook bekomen wanneer de laagste concentratie katalysator de hoogste concentratie furfural moet omzetten. Het aantal actieve sites is dus in overmaat aanwezig ten opzichte van het aantal furfuralmoleculen. Het meest interessante is de vergelijking tussen de twee middelste lijnen: deze hebben immers een gelijke katalysator concentratie, maar een groot verschil in concentratie furfural. Ondanks dit groot verschil, liggen de lijnen toch vrij dicht, wat aangeeft dat de concentratie katalysator de dominantste invloed heeft op de conversie. Het kleine verschil tussen de twee is overigens ook logisch: bij de bovenste van de twee zijn er meer actieve sites beschikbaar per molecule om furfural om te zetten.

KINETISCHE STUDIE

De verkregen inzichten tijdens de experimentele studie werden vervolgens gebruikt om een kinetisch model op te stellen. Dergelijk kinetisch model bevat een aantal parameters die door middel van regressie geschat worden. Deze schatting werd uitgevoerd met het computerprogramma Athena Visual Studio.

Per reactiestap zijn er twee kinetische parameters, een pre-exponentiële factor en een activeringsenergie die met elkaar gerelateerd zijn door de Arrhenius-vergelijking:

$$k_i = v_i * \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R * T}\right)$$

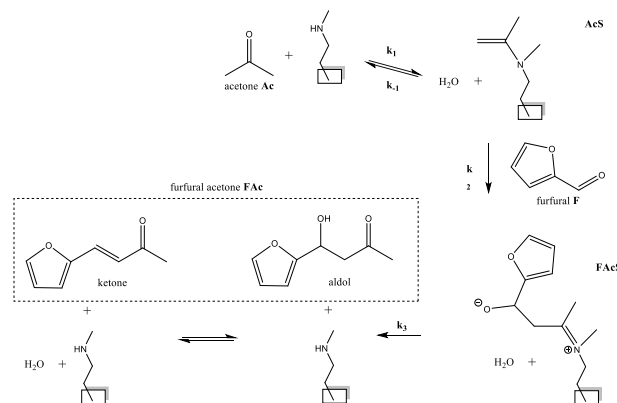
Waarbij k_i de snelheidscoëfficiënt is van een bepaalde reactiestap (mol/l), v_i de pre-exponentiële factor (s⁻¹) en $E_{a,i}$ de activeringsenergie (J/mol).

Met de geschatte snelheidscoëfficiënten kan een theoretische conversie berekend worden. Deze theoretische conversies worden dan via kwadratische regressie vergeleken met de experimentele conversies.

Om dit grafisch weer te geven, wordt gebruik gemaakt van een pariteitsplot, waarbij de theoretische conversie en de experimentele conversie zo goed mogelijk overeen moeten komen. Zo wordt nagegaan of het vooropgestelde kinetisch model met de geschatte parameters in staat is om de experimentele data op een correcte manier te beschrijven.

Basisch reactiemechanisme

Figuur 4 toont het reactiemechanisme [1] dat gebruikt wordt voor de kinetische modellering van de aldolcondensatie met een basische katalysator.



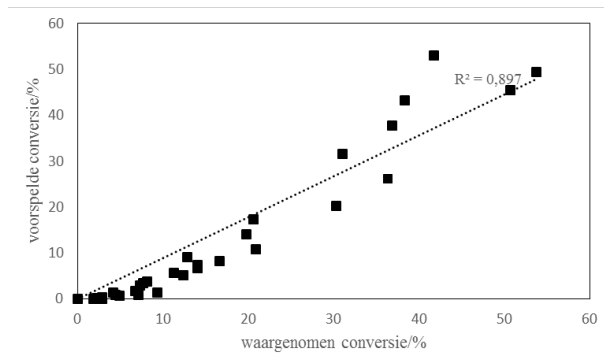
Figuur 4: Reactiemechanisme aldolcondensatie op basische katalysator

Hierbij adsorbeert aceton aan het oppervlak en vormt een intermediair (AcS) met water. Het geadsorbeerde acetoniintermediair reageert met furfural (F). Het gevormde product (FAcS) desorbeert, door water geassisteerd, tot het aldolproduct. Dit aldolproduct is in evenwicht met het ketonproduct, het eindproduct. Het kinetisch model dat hierbij gebruikt is, is gebaseerd op een Eley-Rideal mechanisme. Bij dit model wordt aangenomen dat de desorptie met vorming van het eindproduct in één stap gebeurt en dat die bovendien irreversibel is.

Bij dit model zijn er vier snelheidscoëfficiënten, welke zijn aangegeven bij elke reactiestap op figuur 4. De schatting van de acht parameters met Athena Visual Studio is weergegeven in tabel 2. De pariteitsplot (figuur 5) toont dat er een goede overeenkomst is met de waargenomen conversie.

Tabel 2: Schatting pre-exponentiële factor en activeringsenergie

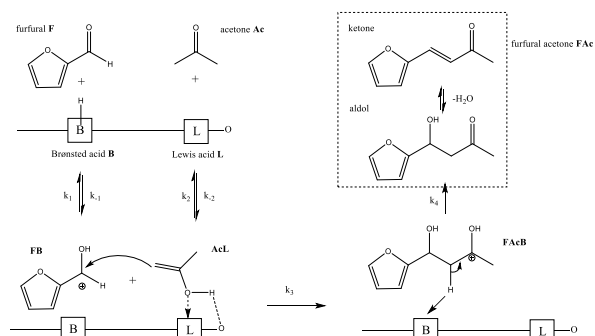
	Pre-exponentiële factor (l/ mol s)	Activeringsenergie (kJ/mol)
k_1	$5.74 \cdot 10^6$	$7.33 \cdot 10^4$
k_{-1}	$3.01 \cdot 10^3$	1.93
k_2	$1.74 \cdot 10^6$	$1.02 \cdot 10^4$
k_3	$4.12 \cdot 10^8$	$1.69 \cdot 10^4$



Figuur 5: Pariteitsplot van voorspelde conversie ten opzichte van experimentele conversie

Zuur reactiemechanisme

Bij de zeolieten wordt er een onderscheid gemaakt tussen twee verschillende adsorptieplaatsen, namelijk Brönsted en Lewis zure sites. De verschillende reacties die kunnen doorgaan op de katalysator hangen sterk af van de zure sites die er aanwezig zijn. Een Brönsted zure site bestaat uit een hydroxylgroep die fungeert als protondonor en silicium en aluminium sites met elkaar verbindt. Een Lewis site fungeert als elektronenacceptor en wordt gevormd door de substitutie van silicium door aluminium. Op figuur 6 wordt het zure reactiemechanisme [2] geïllustreerd.



Figuur 6: Reactiemechanisme aldolcondensatie op zure katalysator

Furfural adsorbeert aan een Brönsted zure site en vormt een carbokation (FB) door reactie met de zure waterstof. Aceton daarentegen adsorbeert aan een Lewis site (AcL). Hiervoor moet de aceton tautomeriseren naar zijn enolvorm. De gevormde dubbele binding bij AcL is reactief en valt FB aan waarbij er een nieuwe binding gevormd wordt (FAcB). De eigenlijke reactie gaat dus door op een Brönsted site. Daarna desorbeert de molecule en wordt er terug een proton opgenomen door de Brönsted site. Het gevormde product is FAC, zowel het aldolproduct als het ketonproduct wordt als eindproduct beschouwd.

Dit model is gebaseerd op een Langmuir-Hinshelwood mechanisme waarbij beide reactanten adsorberen voor ze reageren. Het model levert zes snelheidsconstanten op die geschat worden met Athena Visual Studio. Hierbij wordt gebruik gemaakt van de Quasi Steady State Approximation (QSSA), om zo de parameters gemakkelijker te kunnen schatten. Ze worden weergegeven in tabel 3.

Tabel 3: Schatting pre-exponentiële factor en activeringsenergie

	Pre-exponentiële factor (l/ mol s)	Activeringsenergie (kJ/mol)
k_1	$3.53 \cdot 10^4$	5.27 10
k_{-1}	2.47	$1.19 \cdot 10^2$
k_2	$2.54 \cdot 10^4$	$2.88 \cdot 10^{-3}$
k_{-2}	$8.40 \cdot 10^2$	5.00
k_3	$2.46 \cdot 10^4$	0.00
k_4	$2.97 \cdot 10^4$	$4.01 \cdot 10^{-3}$

De pariteitsplot voor dit mechanisme toont echter een veel minder goede fit van de experimentele aan de theoretische waarden.

CONCLUSIE

De resultaten tonen dat de katalytische eigenschappen van de zeolieten afhangen van hun structuur en zure eigenschappen. De hoogste conversie bij de zeolieten wordt geobserveerd bij gebruik van het zeoliet bèta. Dit zeoliet heeft grote poriën en een driedimensionaal kristallijn netwerk; eigenschappen die beide bijdragen aan een hoge activiteit. De basische katalysator, op silica geënte amines, geeft de hoogste conversie voor deze reactie.

GC resultaten tonen het voorkomen van twee reactieproducten bij het basisch gekatalyseerd mengsel en slechts één product bij het zuur gekatalyseerde. Bij het kinetisch modelleren van het basisch mechanisme worden representatieve waarden bekomen aan de hand van het Eley-Rideal model. Het model voor het zure mechanisme schiet tekort.

ROL VAN DE STUDENTEN

Victor De Saegher, Stef De Wilde, Sander D'hondt en Giovanni Pieters zijn studenten uit de derde Bachelor Ingenieurswetenschappen: Chemische Technologie en Materiaalkunde aan de Universiteit Gent. Zij verrichtten één semester onderzoek naar dit onderwerp, dat werd voorgesteld door de promotor Prof. Dr. Ir. Joris Thybaut en intens opgevolgd werd door ir. Kristof Van der Borgh. Het uitvoeren van de experimenten en het schrijven van het eindverslag gebeurde door alle leden van de groep.

REFERENTIES

- [1] J. Lauwaert, E. D. Canck, D. Esquivel, P. V. D. Voort, J. W. Thybaut, and G. B. Marin, "Effects of amine structure and base strength on acid–base cooperative aldol condensation," *Catalysis Today*, vol. 246, no. 0, pp. 35 – 45, 2015.
- [2] E. Dumitriu, V. Hulea, I. Fechete, A. Auroux, J.-F. Lacaze, and C. Guimon, "The aldol condensation of lower aldehydes over [1] zeolites with different acidic properties," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 43, no. 3, pp. 341 – 359, 2001.
- [3] E. L. First, C. Gounaris, J. Wei and C. Floudas "Computational characterization of zeolite porous networks: an automated approach", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011. Colson, R.H., et al. , p689-702.