

Hierarchische zeolieten als potentiële katalysatoren in de commerciële valorisatie van terpenen

Hierarchical zeolites as potential catalysts in the commercial valorisation of terpenes

Promotoren:

Prof. Bert Sels

Departement Microbiële en Moleculaire Systemen

Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse

Dr. ir. An Philippaerts

Masterproef voorgedragen

tot het behalen van het diploma van

Master of science in de bio-ingenieurswetenschappen:

katalytische technologie

Aron Deneyer

juni 2014

"Dit proefschrift is een examendocument dat na de verdediging niet meer werd gecorrigeerd voor eventueel vastgestelde fouten. In publicaties mag naar dit proefwerk verwezen worden mits schriftelijke toelating van de promotor, vermeld op de titelpagina."

Hierarchische zeolieten als potentiële katalysatoren in de commerciële valorisatie van terpenen

Hierarchical zeolites as potential catalysts in the commercial valorisation of terpenes

Promotoren:

Prof. Bert Sels

Departement Microbiële en Moleculaire Systemen

Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse

Dr. ir. An Philippaerts

Masterproef voorgedragen

tot het behalen van het diploma van

Master of science in de bio-ingenieurswetenschappen:

katalytische technologie

Aron Deneyer

juni 2014

Woord vooraf

Reactor vullen, katalysator synthetiseren, resultaten verwerken, katalysator activeren, artikels lezen, katalysator karakteriseren... De samenvatting van een leerrijk en intens thesisjaar met een duidelijke centrale rol voor de katalyse. Misschien is dit wel de reden waarom het jaar zo vlug is voorbijgevlogen. Voor mijn masterproef werd ik bijgestaan door Dr. Ir. An Philippaerts en Ir. Nicolas Nuttens. Ik wil hen oprecht bedanken voor alle hulp, feedback en *tips and tricks* die ik van hen gedurende een volledig academiejaar heb mogen ontvangen. Een bijzonder woord van dank gaat uit naar professor Bert Sels. Hij gaf mij de kans om binnen zijn onderzoeksgroep te mogen werken rond een uitdagend en innoverend topic in de katalyse.

Naast mijn vaste begeleiding wil ik de vele professoren, medewerkers, (post)doctoraatsstudenten en thesisstudenten op het COK bedanken voor het creëren van een gezellige werksfeer. Zo kon ik bij kleine problemen/onduidelijkheden vaak beroep doen op Joost, Thijs, Roosje, Walter, Iris... Ik wil ook professor Gino Baron bedanken voor het uitvoeren van de Ar-fysisorptiemetingen.

Tot slot zou ik ook mijn ouders, broers en vriendin Steffie willen bedanken voor alle steun tijdens mijn hele opleiding. Ze stonden steeds paraat om mij bij te staan op de cruciale momenten.

Veel leesplezier!

Samenvatting

Het afnemende draagvlak voor het gebruik van ruwe aardolie als grondstof voor de chemische industrie brengt ontegensprekelijk een transitie naar biogebaseerde componenten met zich mee. Het aanwenden van terpeen-bevattende afvalstromen voor de synthese van hoogwaardige chemicaliën is een uitstekende invulling van deze onafwendbare transitie. De focus in deze masterproef ligt op de zure isomerisatie van de monoterpenen α -pineen en limoneen tot het vormen van nuttige componenten voor de farmaceutische, geur- en smaakindustrie.

Zeolieten combineren de nodige zuurheid en stabiliteit om deze isomerisatiereactie te verkrijgen in één materiaal. Daarbij vereisen de omvangrijke terpenen een hiërarchische structuur voor een hogere performantie van de katalysator. Het creëren van grotere geïnterconnecteerde poriën wordt gerealiseerd door een COK-ontwikkelde $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandeling van USY zeolieten. Karakterisatie van deze materialen geeft de omzetting van microporiën ($\pm 0,7$ nm) naar kleine mesoporiën (± 2 à 6 nm) op een ongestructureerde manier weer, waarbij slechts op zeer kleine schaal amorfisatie wordt waargenomen. De basische behandeling brengt de creatie van *extra-framework* Aluminium (EFAL) teweeg met gevolg dat Brønstedzuren sites worden omgezet in Lewiszuren sites. Met een behandeling van $0,02$ M $\text{NH}_3(\text{aq})$ en een intermediaire behandelingstijd van 30 min wordt een stabiele en actieve katalysator gerealiseerd met een betere performantie in de zure isomerisatie van α -pineen dan de bestaande commerciële katalysatoren. De intermediaire behandelingstijd is een optimaal gevolg van de stijgende toegankelijkheid met beperkt verlies aan Brønstedzuren sites en toenemend hydrofiel karakter van de zeoliet. Het genereren van een hoge opbrengst aan nuttige producten met een stabiele koolstofbalans en het mogelijke hergebruik van het materiaal na regeneratie is beloftevol voor eventuele industriële implementatie.

Verder geeft deze masterproef gedetailleerde inzichten in het gehele reactienetwerk met het oog op het selectief synthetiseren van bepaalde groepen of individuele componenten. Zo is de Lewis/Brønsted-ratio een belangrijke parameter in de verhouding van gesynthetiseerde polycyclische en monocyclische terpenen vertrekkende uit α -pineen.

Tot slot wordt door het aftoetsen van diverse reactiemogelijkheden de inzetbaarheid van hiërarchische zeolieten verbreed. Ten eerste wordt een stijging in Lewiszuurheid opgemeten na *grafting* van de hiërarchische zeolieten met Ga en Sn. Ten tweede lijken de metaalvrije hiërarchische zeolieten aanleiding te geven tot ge(de)hydrogeneerde terpenen door de aanwezigheid van EFAL. Ten slotte zorgt de aanwezigheid van Ru in de hiërarchische USY zeoliet voor het beter kunnen vasthouden van de geconjugeerde onverzadigde structuur van α -terpineen.

Abstract

The declining support for the use of crude oil as raw material for the chemical industry will lead to a transition to bio-based components. Using waste streams enriched in terpenes for the synthesis of fine chemicals is an excellent illustration of this crucial transition. This master thesis describes the acidic isomerization of monoterpenes α -pinene and limonene for the production of useful components for the pharmaceutical, fragrance and flavor industry.

As the acidic properties in zeolites can be easily tuned and they are known for their excellent stability, they are selected as catalysts in this work. Moreover, the bulky terpenes require a hierarchical pore structure for a better performance of the catalyst. The creation of larger interconnected pores is achieved by a $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ treatment of USY zeolites, developed at the COK. The conversion of the zeolitic micropores (± 0.7 nm) to small mesopores (± 2 to 6 nm) takes place in an unstructured manner, where amorphization is only seen on a very small scale. The creation of extra-framework Aluminium (EFAL), caused by the alkaline treatment, results in the conversion of Brønsted acid sites to Lewis acid sites. By using a treatment of 0.02 M $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ and an intermediate treatment time of 30 min, a stable and active catalyst is produced with a better performance than the currently used industrial and commercial catalysts. The increasing accessibility, limited loss of Brønsted acid sites and increasing hydrophilic character of the zeolites, leads to an optimum result. A high yield of useful products and the possible re-use of the material, after regeneration, is promising for industrial implementation.

Additionally, this master thesis delivers detailed insights into the complete reaction network, which is important knowledge for being able to selectively synthesizing certain groups or individual components. For instance, the Lewis/Brønsted ratio is an important parameter in the selective synthesis for either monocyclic or polycyclic terpenes from α -pinene.

Finally, the applicability of the hierarchical USY zeolites was broadened by fine-tuning the catalytic properties. Firstly, an enormous increase in Lewis acidity is measured after grafting the hierarchical zeolites with Ga and Sn. Secondly, it was observed that metal-free zeolites cause (dis)hydrogenation of terpenes through the presence of EFAL. Finally, it was noticed that the presence of Ru within the hierarchical USY zeolite results in a better preservation of the conjugated unsaturated structure of α -terpinene.

Lijst met gebruikte afkortingen

BET = Brunauer – Emmett – Teller

BJH = Barret – Joyner – Halenda

CST = *Crude Sulfate Turpentine*

DEA = Diethylamine

EFAL = *Extra-framework Aluminium*

FCC = *Fluid Catalytic Cracking*

FID = *Flame Ionization Detector*

FSCW = *Food Supply Chain Waste*

FTIR = *Fourier Transformed Infrared*

GC (-MS) = Gaschromatografie (met massaspectroscopie)

HR-SEM = *High Resolution – Scanning Electron Microscopy*

ICP-AES = *Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy*

L/B = Lewiszuurheid/Brønstedzuurheid

(NL)DFT = *(Non-Local) Density Functional Theory*

NMR = *Nuclear Magnetic Resonance*

PDA = *Pore-directing agent*

PPH = *Porous Phosphate Heterostructure*

SAXS = *Small Angle X-ray Scattering*

SF = Sensitiviteitsfactor

TEM = *Transmission Electron Microscopy*

TGA = Thermogravimetrische analyse

TOF = *Turnover Frequency*

USY = *Ultra Stable Y*

wt% = gewichtspercentage

XRD = *X-ray Diffraction*

Inhoudsopgave

Woord vooraf.....	i
Samenvatting.....	ii
Abstract	iii
Lijst met gebruikte afkortingen.....	iv
Inleiding.....	1
Deel 1: Literatuurstudie.....	3
1 <i>Terpenen: een bron van chemicaliën</i>	3
1.1 De overschakeling van fossiele grondstoffen naar biomassa	3
1.2 Terpenen	3
1.2.1 Bronnen.....	4
1.2.2 Toepassingen.....	5
2 <i>Zure isomerisatie van α-pineen</i>	7
2.1 Reactiemechanisme	7
2.2 Parameters die de zure isomerisatie van α -pineen naar kamfeen beïnvloeden	8
2.2.1 Invloed van de katalysator	9
2.2.2 Invloed van reactiecondities	15
2.2.3 Conclusie	16
3 <i>Omzetting naar <i>p</i>-cymeen</i>	19
3.1 Synthese van <i>p</i> -cymeen uit limoneen en pineen	19
3.1.1 Reactiemechanisme	19
3.1.2 Parameters die de omzetting van limoneen beïnvloeden	21
3.2 Synthese van <i>p</i> -cymeen uit 1,8-cineool	25
3.2.1 Reactiemechanisme	25
3.2.2 Parameters die de omzetting van 1,8-cineool beïnvloeden	25
4 <i>De synthese van geconjugeerde terpenen</i>	26
Doelstelling van de masterproef	27

Deel 2: Materiaal en methoden	29
5 <i>Synthese van de katalysatoren.....</i>	29
5.1 Modificatie van commerciële zeolieten.....	29
5.1.1 Wijziging van het tegenkation.....	30
5.1.2 Belading met Ru	31
5.1.3 Grafting.....	31
5.2 Activatie van de zeolieten	31
5.3 Regeneratie van de zeolieten.....	32
6 <i>Karakterisatie van de katalysatoren</i>	33
6.1 Fysisorptietechnieken	33
6.1.1 N ₂ -fysisorptie.....	33
6.1.2 Ar-fysisorptie	33
6.1.3 Ar-fysisorptie versus N ₂ -fysisorptie.....	34
6.2 Infraroodspectroscopie met pyridinedesorptie (Pyridine-FTIR)	35
6.3 Thermogravimetrische analyse (TGA).....	36
6.4 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES).....	37
6.5 High Resolution - Scanning Electron Microscopy (HR-SEM)	37
7 <i>Isomerisatiereacties</i>	38
7.1 Batch reactor.....	38
7.2 Bepaling van de productsamenstelling via gaschromatografie	39
7.2.1 Chromatografische scheiding.....	39
7.2.2 Analyse chromatogram	39
7.2.3 Reactiekenmerken.....	40
Deel 3: Resultaten en discussie	42
8 <i>Inleiding.....</i>	42
9 <i>Basische behandeling.....</i>	43
9.1 Invloed op poriearchitectuur	43

9.1.1	Invloed behandelingstijd bij NH _{3(aq)} -behandeling.....	43
9.1.2	Vergelijking met NaOH-behandeling.....	45
9.2	Invloed op morfologie	48
9.3	Invloed op zuurheid.....	49
9.3.1	Invloed behandelingstijd bij NH _{3(aq)} -behandeling.....	49
9.3.2	Vergelijking met NaOH-behandeling.....	50
9.4	Besluit.....	51
10	<i>Ontwerp van een nieuw katalytisch proces</i>	<i>52</i>
10.1	Filmdiffusielimitatie	52
10.2	Vergelijking industriële katalysatoren.....	53
10.2.1	Verkennd onderzoek.....	54
10.2.2	Vergelijking commerciële USY-zeolieten.....	55
10.3	Vergelijking hiërarchische zeolieten	58
10.3.1	Invloed behandelingstijd bij NH _{3(aq)} -behandeling.....	58
10.3.2	Vergelijking met andere hiërarchische zeolieten.....	61
10.4	Stabiliteit van de katalysatoren.....	62
10.4.1	Cokesvorming	62
10.4.2	Hergebruik zonder regeneratie.....	64
10.4.3	Hergebruik na O ₂ -regeneratie	65
10.5	Besluit.....	66
11	<i>Selectief synthetiseren van industrieel relevante verbindingen.....</i>	<i>68</i>
11.1	Reactienetwerk	68
11.2	Isomerisatie van α-pineen.....	71
11.2.1	Invloed type en sterkte zure sites	71
11.2.2	Grafting met heteroatomen.....	72
11.3	Reacties met limoneen.....	74
11.3.1	Dehydrogenatie van limoneen met metaalvrije hiërarchische zeolieten	74
11.3.2	Conjugatie van limoneen met Ru-beladen hiërarchische zeolieten	75

11.4 Besluit.....	77
Deel 4: Algemeen besluit	78
Referentielijst.....	81
Bijlage A: Vergelijking N₂- versus Ar-fysisorptie.....	89
Bijlage B: Invloed basische behandeling.....	90
Bijlage C: Illustratie reactiemechanisme	92
Bijlage D: Risicoformulier: Synthese zure katalysatoren	94
Bijlage E: Risicoformulier: <i>Grafting</i>.....	100
Bijlage F: Risicoformulier: Zure isomerisatiereactie	106
Vulgariserende samenvatting	112

Inleiding

Tot op vandaag heerst in de chemische industrie een vrij grote afhankelijkheid ten aanzien van fossiele grondstoffen. Omwille van het niet-duurzame karakter, moet komende generaties een transitie plaatsvinden van fossiel naar biomassa als bouwsteen voor de chemie. In deze masterproef wordt specifiek de focus gelegd op monoterpenen, waarvan de beschikbaarheid en eigenschappen toelaten om deze componenten inzetbaar te maken in de synthese van hoogwaardige chemicaliën. Voornamelijk als bouwsteen in de farmacie of als component in de smaak- en geurindustrie zijn reeds tal van voorbeelden gekend.

Literatuurstudie wijst op enkele beschikbare afvalstromen van onder andere limoneen en pineen in respectievelijk de voeding- en papierindustrie. Aanwenden van deze stromen leidt tot een opwaardering van afval tot hoogwaardige chemicaliën. Het herwinnen van biogebaseerd afval is zowel op economisch als ecologisch vlak een enorme meerwaarde voor de huidige en toekomstige maatschappij. Tegelijk duidt literatuur op de pijnpunten van deze potentiële valorisatie door gebrek aan efficiënte katalysatoren. Zo vindt op industrieel niveau reeds de omzetting van α -pineen naar kamfeen plaats door middel van sulfaatbeladen TiO_2 -katalysator. De niet-reproduceerbare synthese en onstabiele van de katalysator voedt de zoektocht naar betere materialen. Het geheel aan academisch onderzoek geeft aan dat α -pineen en limoneen door middel van zure isomerisatie omgezet kunnen worden in industrieel relevante verbindingen, zoals kamfeen, α -terpineen en *p*-cymeen, waarvoor een toegankelijk en zuur materiaal vereist is. Brønstedzuren sites zorgen voor het op gang trekken van de reactie, terwijl een hoge verhouding Lewis/Brønsted cruciaal is in de selectieve vorming van de polycyclische ten opzichte van de monocyclische terpenen. Ook de sterkte van de zure sites, eventuele metaalbelading, stabiliteit, reactiecondities... zijn uitermate cruciale parameters om in rekening te brengen.

De COK-ontwikkelde procedure voor de synthese van hiërarchische USY zeolieten, voldoet in alle opzichten aan de vooropgestelde katalysatoreisen voor de zure isomerisatie van monoterpenen. Concreet worden commerciële USY zeolieten gedurende een korte behandelingstijd onder roeren in een waterige $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -oplossing gebracht. Deze *top-down* benadering maakt commercieel beschikbare zeolieten op een zeer kostefficiënte manier hiërarchisch. De doelstelling van deze masterproef is bijgevolg inzicht verwerven in de wisselwerking hiërarchisch materiaal – valorisatie van terpeenstromen. Karakterisatie van de katalysatoren geeft de effecten weer van de basische behandelingen op het moeder materiaal. Het toepassen van de gekarakteriseerde materialen in de zure isomerisatiereactie verwerft op zijn beurt inzicht in de omzetting van terpenen. De beschrijving van niet elk domein op zich, maar ook de verwantschap materiaal – chemische omzetting maakt van deze masterproef een synergetisch project. Dit alles vertaalt zich in drie vooropgestelde objectieven.

Het eerste objectief is het effect in beeld brengen van de basische behandeling op de poriearchitectuur, morfologie en zuurheid van de hiërarchische zeoliet. Een commerciële USY zeoliet (Si/Al = 40) wordt gedurende een behandelingstijd, die varieert tussen 5 min en 24 h, blootgesteld aan 0,02 M $\text{NH}_{3(\text{aq})}$. Vervolgens wordt karakterisatie met N_2 -fysisorptie, Ar-fysisorptie, ICP-AES, HR-SEM en pyridine-FTIR voor een reeds vrij compleet beeld van de bekomen hiërarchische zeoliet. Vergelijking met twee in de literatuur beschreven NaOH-behandelingen fungeren als referentie om de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling te kunnen kaderen in een geheel aan basische behandelingen.

Een tweede objectief is de evaluatie van deze $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeolieten in de zure isomerisatie van α -pineen. Evaluatieparameters zijn activiteit, opbrengst aan nuttige producten, koolstofbalans, stabiliteit en *cokes*gehalte. Brengen grotere geïnterconnecteerde toegankelijke poriën meer activiteit met zich mee door het efficiënter aanwenden van de zure sites? Gaat dit gepaard met minder *cokes*vorming en een stabielere koolstofbalans? Toont de al vaak gerenommeerde stabiliteit van zeolieten ook in deze isomerisatiereactie zijn nut ten opzichte van de onstabiele commerciële sulfaatbeladen TiO_2 ? Het positief beantwoorden van deze en andere vragen zou een grote stap zijn in de richting van een nieuw waardevol katalytisch proces. Net als bij de karakterisatie fungeren andere commerciële en hiërarchische katalysatoren als vergelijkend medium.

Een derde objectief is experimentele resultaten te linken aan in de literatuur beschreven reactiemechanismen. Inzicht in het reactiemechanisme vormt de basis, waaruit op een selectieve manier groepen of individuele componenten selectief gesynthetiseerd kunnen worden. Zo wordt gekeken wat de invloed van het type zure site teweegbrengt op de ratio polycyclische/monocyclische terpenen. Ingezoomd op de monocyclische terpenen gaat de selectieve synthese naar respectievelijk *p*-cymeen en α -terpineen onder de loep genomen worden. Er wordt nagegaan of metaalvrije zeolieten aanleiding kunnen geven tot het gedehydrogeneerde *p*-cymeen door het aanwezige *extra-framework* Aluminium (EFAL). Ook de invloed van Ru-beladen hiërarchische zeolieten op het selectief vormen van geconjugeerde terpenen wordt onderzocht naar analogie met de synthese van geconjugeerde linolzuren uit vorig COK-onderzoek.

Deel 1: Literatuurstudie

1 Terpenen: een bron van chemicaliën

1.1 De overschakeling van fossiele grondstoffen naar biomassa

“Sustainable development is development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs.” (World Commission on Environment and Development, 1987). Om deze definitie van duurzame ontwikkeling, zoals beschreven staat in het Brundtland-rapport, ook daadwerkelijk te realiseren zal in heel wat domeinen moeten ingegrepen worden. Specifiek voor de chemische industrie kunnen de principes van de groene chemie (Anastas & Warner, 2000) worden gehanteerd, met de daarbij horende transitie van de klassieke fossiele grondstoffen naar biomassa (Ragauskas *et al.*, 2006). De afhankelijkheid van de chemische industrie voor fossiele grondstoffen is op termijn gelimiteerd omwille van zijn uitputbaarheid, kostprijs en onvervangbaarheid (Lichtenthaler & Peters, 2004). Bovendien gaan er met de overschakeling naar bio-gebaseerde hernieuwbare grondstoffen heel wat voordelen gepaard. Zo kunnen deze als CO₂-neutraal beschouwd worden en in sommige gevallen kunnen de bio-gebaseerde producten zelfs biodegradeerbaar en biocompatibel zijn. Maar het belangrijkste voordeel van biomassa ten opzichte van fossiele grondstoffen is allicht het feit dat biomassamoleculen reeds functionele groepen bezitten, waardoor functionalisatie overbodig wordt (Gallezot, 2007).

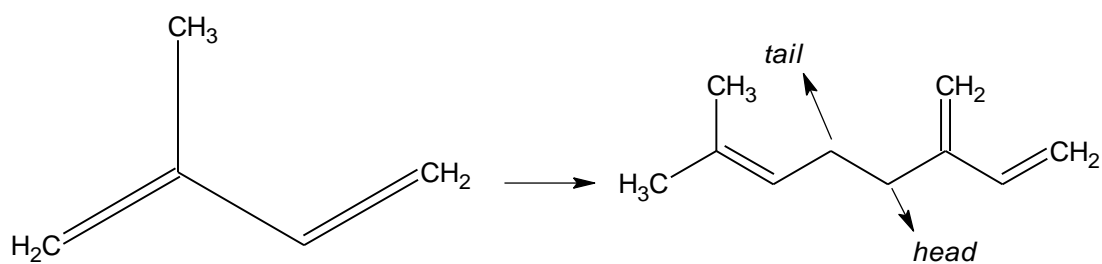
Interessante biomassacomponenten voor de chemische industrie zijn cellulose, lignine, triglyceriden en terpenen. Met deze laatste groep zal in deze masterproef gewerkt worden. Puur op het gebied van energie-inhoud zijn terpenen uitermate interessante verbindingen als biobrandstof, zijnde niet dat hun beschikbare hoeveelheid hiervoor veel te laag ligt (Corma *et al.*, 2007). Daarentegen is de beschikbare hoeveelheid voldoende om ingezet te kunnen worden voor de synthese van hoogwaardige chemicaliën (Gallezot, 2007; Corma *et al.*, 2007; Swift, 2004).

1.2 Terpenen

Terpeen is een benaming van chemische verbindingen die voornamelijk kunnen teruggevonden worden in planten. Hiernaast worden ook heel wat belangrijke terpenen teruggevonden in de regulatie van het metabolisme bij plant en dier (Engbersen & de Groot, 2001).

Terpenen zijn steeds opgebouwd uit een veelvoud van vijf koolstoffen of isopreen-eenheden (2-methyl-1,3-butadien), die via een *head-to-tail* mechanisme (Carey, 2008; Engbersen & de Groot, 2001) aan mekaar gekoppeld worden, zoals weergegeven in Figuur 1.

Op basis van het aantal isopreeneenheden kan een onderscheid gemaakt worden tussen verschillende klassen aan terpenen, waarvan de belangrijkste staan weergegeven in Tabel 1. Omwille van omlieggingen tijdens de synthese of gedeeltelijke afbraak voldoen niet alle terpenen strikt aan de isopreenregel (Engbersen & de Groot, 2001). Bovendien dient worden opgemerkt dat zuurstofderivaten van terpenen, geklasseerd worden in de groep van de terpenoïden, wat in de literatuur vaak door elkaar gebruikt wordt. In deze masterproef wordt uitsluitend gewerkt met monoterpenen, opgebouwd uit twee isopreeneenheden, en overeenkomend met een $C_{10}H_{16}$ -verbinding. Binnen de groep van de monoterpenen wordt vaak nog een onderscheid gemaakt tussen acyclische, monocyclische en polycyclische verbindingen.



Figuur 1: Isopreen en head-to-tail principe.

Tabel 1: Enkele belangrijke klassen van terpenen.

Klasse terpenen	Aantal isopreeneenheden	Voorbeelden
Hemiterpenen	1	isopreen
Monoterpenen	2	limoneen, pineen
Sesquiterpenen	3	humuleen
Diterpenen	4	retinol*
Triterpenen	6	squaleen
Tetraterpenen	8	caroteen
Polyterpenen	>8	natuurlijk rubber

*Retinol behoort feitelijk tot de terpenoïden en is vooral bekend als vitamine A.

1.2.1 Bronnen

Opdat bepaalde terpenen als hernieuwbare grondstof ingezet zouden kunnen worden, moeten de voedingsbronnen aan diverse eisen voldoen. Onder andere chemische samenstelling, beschikbare hoeveelheid en kostprijs van de bron zijn belangrijke criteria om op termijn economisch relevante processen te ontwerpen.

Een eerste, zeer interessante bron van biomassa met het oog op valorisatie is *Crude Sulfate Turpentine* (CST), een bijproduct van de papierindustrie (Roberge *et al.*, 2001). Deze reststroom, waaruit kamfeen en *p*-cymeen kan gesynthetiseerd worden, is goedkoper dan de voedingsbron waaruit dit vandaag gebeurt. De samenstelling van deze reststroom bestaat voor 90 % uit pineen (65 % α -pineen en 25 % β -pineen). Jaarlijks wordt zo'n 0,33 Mton aan pineen gesynthetiseerd, waarvan 70 % afkomstig is uit CST. Het grootste probleem van deze reststroom situeert zich in de contaminatie met zwavel. Enerzijds kan zwavel als inhibitor fungeren voor bepaalde katalysatoren, bijvoorbeeld edelmetalen. Anderzijds kan de aanwezigheid van zwavel negatieve effecten bewerkstelligen in de eindproducturen afgeleid van CST. Zo laat het een onaangename geur achter in PET, wanneer deze gesynthetiseerd wordt uitgaande van CST-afgeleid tereftaalzuur. De aanwezigheid van zwavel moet dus op termijn in rekening gebracht worden bij de ontwikkeling van nieuwe synthese procedures (Räsänen *et al.*, 2011).

Food Supply Chain Waste (FSCW) (afvalstromen uit de voedingsindustrie) is een tweede interessante hernieuwbare voedingsbron. De schil van citrusvruchten is zo'n FSCW, die voor 3,8 wt% uit het monoterpeen limoneen bestaat. De productie aan citrusvruchten wordt wereldwijd geschat op 82,43 Mton, wat overeenkomt met een enorme hoeveelheid aan limoneen. Deze hoeveelheid kan worden ingezet in de productie van synthetisch hars, smaak- en geurcomponenten en als chemisch intermediair voor *p*-cymeen (Pfaltzgraff *et al.*, 2013).

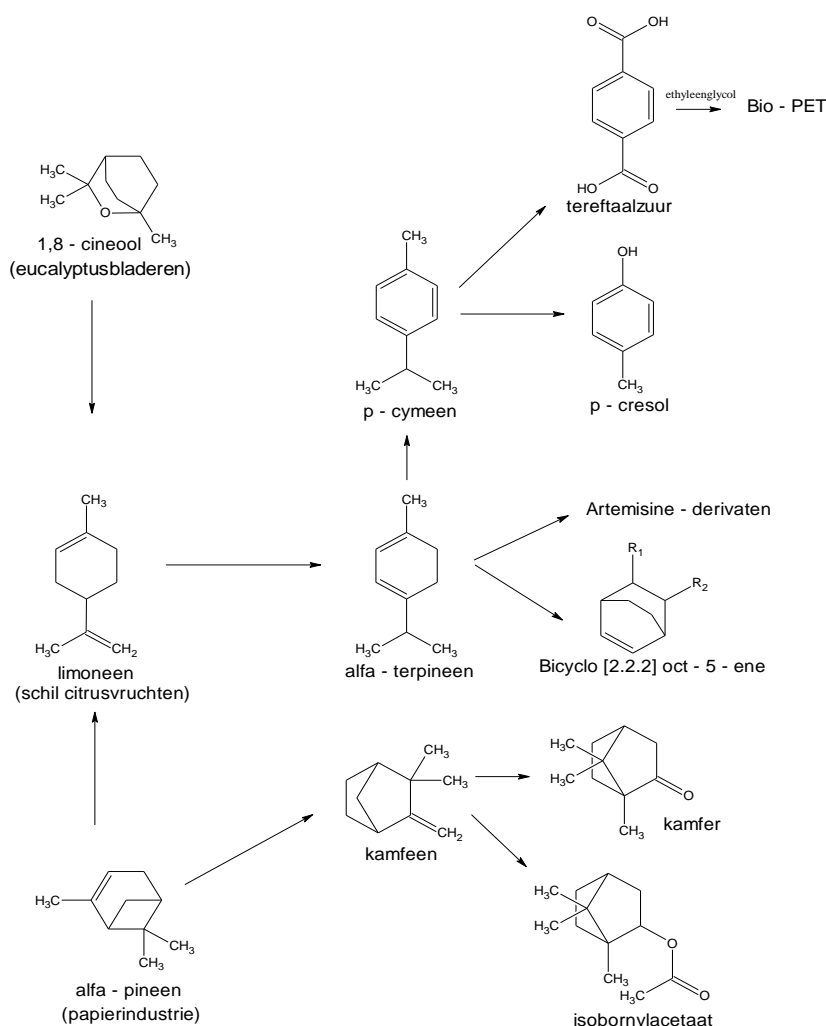
Een derde interessante voedingsbron is afkomstig uit de bladeren van de eucalyptusplant. Concreet gaat dit over eucalyptusolie wat voor ongeveer 90 % bestaat uit 1,8-cineool. Eucalyptusolie is bovendien een reststroom in de houtindustrie, waardoor een valorisatie van deze stroom een meerwaarde kan geven voor dit proces. De productie van eucalyptusolie wordt wereldwijd geschat op enkele Mton en zou dus eveneens als voedingsbron kunnen dienen voor de synthese van *p*-cymeen (Leita *et al.*, 2011; Leita *et al.*, 2010).

Samengevat kan men stellen dat een opwaardering van afvalstromen op termijn kan leiden tot een circulaire economie zonder afval en op die manier zal men evolueren naar een duurzamere wereld.

1.2.2 Toepassingen

Zoals in de vorige paragrafen werd geïllustreerd zijn kamfeen en *p*-cymeen industrieel relevante chemicaliën die uit hernieuwbare voedingsbronnen gevormd kunnen worden. Beide componenten zullen vaak worden ingezet als smaak- en geurcomponenten, zoals de afgeleide kamfeen-verbindingen kamfer en isobornylacetaat (Corma *et al.*, 2007). Afgeleide producten van

kamfeen kunnen op hun beurt ook gebruikt worden in de synthese van coatingsharsen (Gscheidmeier *et al.*, 1998). Een interessante toepassing, waarin *p*-cymeen als bouwsteen fungeert, is het gebruik voor polyethyleentereftalaat (PET) en polybutyleentereftalaat (PBT). Door middel van een oxidatieve reactie kan *p*-cymeen namelijk worden omgezet in tereftaalzuur, een dominante bouwsteen in de polyesterchemie (Räsänen *et al.*, 2011). *p*-Cymeen is hiernaast ook een intermediair in de synthese van *p*-cresol, een nuttige verbinding in de ontwikkeling van geneesmiddelen, kleur- en meststoffen (Leita *et al.*, 2011). Een derde belangrijk intermediair product, dat gevormd wordt uit limoneen en waaruit *p*-cymeen kan gesynthetiseerd worden, is α -terpineen. Deze verbinding wordt gekenmerkt door een geconjugeerde onverzadigde structuur, waardoor met een alkeen een Diels-Alder reactie kan plaatsvinden (Carey, 2008). Zoals vaker worden terpeen-derivaten ingezet in de farmacie, smaak- en geurindustrie. Uit α -terpineen kan onder andere het anti-malariageneesmiddel artemisine (Del Pilar Crespo *et al.*, 2008) gemaakt worden of een gesubstitueerde bicyclo [2.2.2] oct-5-ene wat als koelcomponent kan worden toegevoegd aan bepaalde voedingsproducten zoals kauwgom (Galopin *et al.*, 2007). Een volledig overzicht van voedingsbron tot de uiteindelijke toepassingen is schematisch weergegeven in Figuur 2.



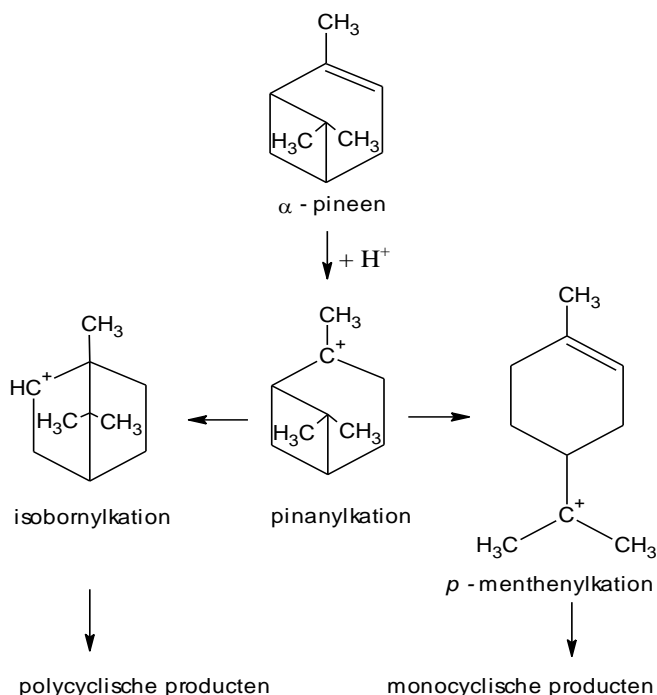
Figuur 2: Interessante katalytische reactiewegen van monoterpenen.

2 Zure isomerisatie van α -pineen

Zoals reeds aangegeven in voorgaand hoofdstuk, kan α -pineen aanleiding geven tot de industrieel relevante verbindingen α -terpineen, kamfeen en *p*-cymeen. Deze isomerisatiereacties worden uitgevoerd met zure katalysatoren. Om op een selectieve manier één van beide componenten te synthetiseren is het belangrijk inzicht te hebben in het reactiemechanisme. Daarenboven zullen in dit hoofdstuk de katalytische parameters, die de zure isomerisatie van α -pineen beïnvloeden, in detail besproken worden.

2.1 Reactiemechanisme

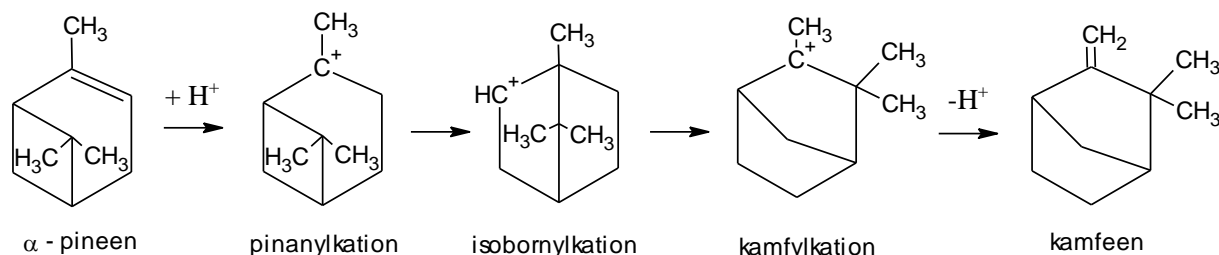
De zure isomerisatie van α -pineen zal, op basis van de computationele studie van Ebmeyer (2002), verlopen via twee parallelle wegen. De twee verschillende routes, zoals weergegeven in Figuur 3, leiden tot de monocyclische producten limoneen, α -terpineen en *p*-cymeen enerzijds en de polycyclische producten kamfeen en tricycleen anderzijds. De voorloper van alle eindproducten, het pinanylkation, wordt bekomen door een irreversibele protonering van de dubbele binding van α -pineen. In een eerste stap vindt een nucleofiele aanval plaats van H^+ op het C4-atoom (de positie van het C-kation in het pinanylkation) (Flores-Holguín *et al.*, 2008). In een volgende stap treedt een Wagner-Meerwein herschikking op, die leidt tot het isobornylkation of het *p*-menthenylkation. Het isobornylkation zal uiteindelijk omgezet worden tot de polycyclische componenten, terwijl de monocyclische componenten bekomen worden uit het *p*-menthenylkation (Ebmeyer, 2002). Men dient bovendien op te merken dat kamfeen een stabiel eindproduct is, terwijl limoneen zeer onstabiel is en verder zal reageren (Flores-Holguín *et al.*, 2008; Chimal-Valencia *et al.*, 2004; Akpolat *et al.*, 2004).



Figuur 3: Reactiemechanisme isomerisatie α -pineen.

Vandaag wordt op industrieel niveau kamfeen gesynthetiseerd uitgaande van α -pineen door gebruik te maken van een met zuur-behandelde TiO_2 -katalysator, zoals weergegeven in Figuur 4. Het huidige industrieel proces is een tweestapsreactie onder N_2 met een selectiviteit naar kamfeen van 60 à 80 %. Een tweestapsreactie is noodzakelijk om polymeervorming te onderdrukken bij een laag percentage aan α -pineen. In een eerste stap zal de reactie uitgevoerd worden bij refluxtemperatuur van de componenten (155 à 165 °C), tot een samenstelling van minder dan 3 wt% α -pineen bereikt wordt, om vervolgens de temperatuur te laten zakken (150 à 155 °C) (Gscheidmeier *et al.*, 1998).

De katalysator gebruikt voor deze reactie heeft enkele belangrijke nadelen. Zo is de zuur-behandelde TiO_2 -katalysator niet commercieel beschikbaar, wat de synthese van deze katalysator moeilijk reproduceerbaar maakt (Chimal-Valencia *et al.*, 2004). Een tweede nadeel van de katalysator is het verlies aan sulfaatgroepen op de TiO_2 -drager (zuurbelading) na hergebruik van de katalysator. Daarenboven zorgt de hoge reactietemperatuur voor een hoog energieverbruik. Momenteel heerst in de literatuur een algemene consensus dat met andere katalysatoren een beter resultaat zou kunnen bekomen worden op het gebied van stabiliteit en dit bij mildere reactiecondities (Wang *et al.*, 2010). Veel onderzoek is dan ook reeds verricht om de zure katalytische isomerisatie van α -pineen naar kamfeen te verbeteren. De belangrijkste resultaten worden besproken in volgende paragraaf.



Figuur 4: Productie van kamfeen uit α -pineen.

2.2 Parameters die de zure isomerisatie van α -pineen naar kamfeen beïnvloeden

De isomerisatiereactie van α -pineen zal beïnvloed worden door een hele reeks aan parameters. Onder andere het type katalysator, activatiecondities van de katalysator, reactiecondities en type reactor zijn uitermate belangrijke te optimaliseren factoren om te evolueren naar een degelijk katalytisch proces waarbij zowel activiteit, selectiviteit en stabiliteit in rekening worden gebracht (Sels, 2013). In volgende paragrafen wordt een overzicht gegeven van de belangrijkste parameters die in de literatuur terug te vinden zijn omtrent deze isomerisatiereactie. Ten eerste worden diverse katalysatoren met elkaar vergeleken om vervolgens intrinsieke

eigenschappen zoals Lewis/Brønstedzuurheid (L/B) en zuursterkte te behandelen. Ten slotte wordt niet enkel op katalysatorniveau gekeken, maar eveneens naar reactiecondities.

2.2.1 Invloed van de katalysator

In de literatuur zijn al diverse katalysatoren getest, waarvan een overzicht teruggevonden kan worden in Tabel 2. De eerste reactie die in Tabel 2 staat weergegeven, gebruikmakend van een zuur-behandelde TiO₂-katalysator, is op dit ogenblik het industrieel proces voor de omzetting van α -pineen naar kamfeen (zie Tabel 2, lijn 1). Deze waarden vormen in dit onderzoek een soort van streefwaarde, waaraan de geteste katalysatoren gespiegeld zullen worden.

2.2.1.1 Invloed zure eigenschappen

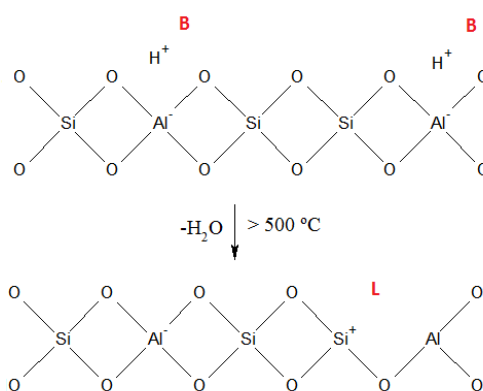
a) Invloed van zuursterkte

Naast de industrieel met sulfaatbeladen TiO₂-katalysatoren, zijn ook zirkoniumoxide katalysatoren, met variërende beladingen aan sulfaatgroepen, geëvalueerd in de isomerisatie van α -pineen (zie Tabel 2, lijn 2). Uit het onderzoek van Comelli *et al.* (2005) en Ecomier *et al.* (2003) wordt geconcludeerd dat de zuursterkte van de katalysator een belangrijke invloed heeft op de selectiviteit. Zo zijn zwakke zure sites (lage S-belading) selectiever voor kamfeen, terwijl sterke zure sites (hoge S-belading) eerder een hoge selectiviteit vertonen voor limoneen.

b) Invloed van Lewis/Brønsted-verhouding

De meest onderzochte katalysatoren voor de zure isomerisatie van α -pineen zijn gebaseerd op zeolieten. Deze materialen worden gekenmerkt door een drie-dimensioneel netwerk opgebouwd uit Si en Al-atomen die met elkaar verbonden zijn door een O-atoom te delen, zoals weergegeven in Figuur 5. Deze kristallijne microporeuze materialen worden in tal van chemische processen als katalysator ingezet. Ze worden onder meer geprezen door hun hoge thermostabiliteit, hoog specifiek oppervlak, groot porievolume, inzetbaarheid in continue processen en zure eigenschappen (Van Donk *et al.*, 2003; Perot & Guisnet, 1990). Uit het onderzoek van Severino *et al.* (1996) blijkt dat de zure eigenschappen van de zeolietkatalysator, meer bepaald het aantal Brønsted en Lewiszure sites, een grote invloed hebben op de reactiekenmerken tijdens de isomerisatie van α -pineen. Brønstedzuurheid komt voort uit het gegeven dat de zeolietstructuur, omwille van de aanwezigheid

van Al-O tetraëders, negatieve ladingen bevat, welke gecompenseerd worden door kationen. Wanneer dit kation een proton is, zal de katalysator als protondonor of Brønstedzuur kunnen fungeren zoals weergegeven in Figuur 5. Daarentegen kunnen zeolieten ook Lewiszuurheid bevatten. In tegenstelling tot een Brønstedzuur, is een Lewiszuur een elektronacceptor en geen protondonor. Wanneer de zeoliet aan temperaturen boven 550°C wordt blootgesteld, worden Lewiszure sites gevormd door eliminatie van water (zie Figuur 5) (Ward, 1967). Wanneer zeolieten bij hoge temperatuur aan stoom worden blootgesteld, wordt het tetrahedrale Al-*framework* gehydrolyseerd en afgezet als “*extra-framework*” Aluminium aan het oppervlak van de zeoliet. EFAL zal zorgen voor neutralisatie van de Brønstedzure sites en wordt gekenmerkt door Lewiszure eigenschappen (Severino *et al.*, 1996).



Figuur 5: Brønsted (B) en Lewis (L) zure sites in zeolieten (Ward, 1967).

Uit het onderzoek van Severino *et al.* (1996) blijkt dat de selectiviteit naar mono- of polycyclische producten tijdens de zure isomerisatie van α -pineen (zie Figuur 3) gestuurd kan worden door de Brønsted en Lewiszure eigenschappen van zeolietkatalysatoren. De selectiviteit naar polycyclische producten, voornamelijk kamfeen, is hoger in de aanwezigheid van Lewiszuurheid, terwijl de vorming van monocyclische producten, waaronder limoneen, bevoordeeld worden door Brønstedzuurheid. Het is belangrijk om op te merken dat een minimale hoeveelheid Brønstedzuurheid noodzakelijk is om het pinanylkation te vormen, welke de eerste stap is in de zure isomerisatie van α -pineen (zie Figuur 3; Yadav *et al.*, 2004).

Rachwalik *et al.* (2007) onderzocht de zure isomerisatie van α -pineen met gedealumineerde ferrieriet-katalysatoren. Dit onderzoek concludeert dat bij enkel Lewiszure sites, zonder de aanwezigheid van Brønstedzure sites, geen activiteit wordt waargenomen. Katalysatoren met zowel Brønsted als Lewiszuurheid leiden in de zure isomerisatie van α -pineen steeds tot de hoogste activiteit. Een toenemend aantal dealuminatiestappen van de ferrieriet-katalysatoren zorgt voor de omzetting van Brønsted in Lewiszure sites. Hierbij neemt de sterkte van de Brønstedzure sites wel toe naargelang meer dealuminatiestappen worden uitgevoerd. Ondanks dat dealuminatie zorgt voor

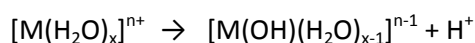
een hogere L/B-ratio, daalt de selectiviteit in de richting van kamfeen. Vermoedelijk is het sterker worden van de Brønstedzure sites de doorslaggevende factor. Zo blijken sterke zure sites een hogere selectiviteit te vertonen voor monocyclische producten (Comelli *et al.*, 2005; Ecomier *et al.*, 2003). Hypothese voor deze waarneming, is het breken van een C-C binding van bi- en polycyclische producten met isomerisatie van monocyclische producten tot gevolg (Roberge *et al.*, 2001; Stanislaus & Yeddanapalli, 1972). Dit beklemtoont dat zowel het type als de sterkte van de zure site van essentieel belang is.

c) *Invloed tegenkation en incorporatie van heteroatomen*

Het streven naar die optimale L/B-ratio kan nog eens extra gestimuleerd worden door gebruik te maken van andere tegenkationen. Deze tegenkationen zijn het gevolg van de negatieve lading die zich bevindt in het katalysator-*framework*. Ozkan *et al.* (2003) onderzocht de uitwisseling met NH_4^+ , Ba^{2+} en Pb^{2+} bij natuurlijk voorkomende clinoptiloliet-zeolieten. De aanwezigheid van NH_4^+ leidt tot meer Brønstedzuurheid en dus een hogere activiteit. Door uitwisseling met Ba^{2+} en Pb^{2+} werden kleine variaties in L/B-ratio bekomen, zonder significante verandering in selectiviteit. Volgens Yadav *et al.* (2004) resulteren qua activiteit en selectiviteit naar kamfeen volgende kationen tot de beste resultaten:



Tweewaardige kationen resulteren over het algemeen in een vrij lage conversie. Met behulp van pyridine-FTIR werd voornamelijk de hoogste Brønstedzuurheid waargenomen bij driewaardige kationen, omdat deze een hogere polarisatie van water geven dan tweewaardige kationen, zoals hieronder staat weergegeven:



Ook het onderzoek van Jarry *et al.* (2006) toont het belang van de L/B-ratio van de katalysator aan. In dit onderzoek werden verschillende Ga en Al-SBA-15 katalysatoren in de zure isomerisatie van α -pineen onderzocht. De Ga-SBA-15 katalysatoren vertoonden hogere L/B-verhoudingen in vergelijking met vergelijkbare Al-SBA-15 katalysatoren, wat de hogere selectiviteit van de Ga-beladen katalysatoren naar kamfeen verklaart. Echter een te hoge Ga-incorporatie bleek nadelig omwille van de vorming van zware, ongewenste nevenproducten.

d) *Invloed activatiecondities katalysator*

Een eenvoudige methode om de L/B-ratio te optimaliseren bestaat erin om de zeolietkatalysator voor te behandelen bij verschillende temperaturen. Zo voerde Akpolat *et al.* (2004) zure isomerisaties van α -pineen uit met clinoptiloliet-katalysatoren, een natuurlijk voorkomende zeoliet, die op verschillende temperaturen gecalcineerd werd. De zeolieten, die op een hoge temperatuur werden gecalcineerd (450 °C), hadden de hoogste L/B-ratio en gaven aanleiding tot de hoogste selectiviteit naar kamfeen. Wel moet worden opgemerkt dat een te hoge calcinatietemperatuur (>600 °C) kan leiden tot instorting van de zeolietstructuur en dus sowieso gepaard gaat met een verlies in aantal zure sites.

Ward (1967) bevestigt dat voor een USY zeoliet de Brønstedzure sites constant blijven tot een temperatuur van 500°C. Bij een stijging van de calcinatietemperatuur boven 500°C treedt eliminatie van water op met de omzetting van Brønstedzuurheid naar Lewiszuurheid tot gevolg (zie Figuur 5).

2.2.1.2 Invloed dragermateriaal

Verschillende zeolieten, met variërende topologiën en Si/Al-verhoudingen, zijn reeds geëvalueerd in de zure isomerisatie van α -pineen (zie Tabel 2). De topologie bepaalt de poriearchitectuur en dus de toegankelijkheid van de actieve zure sites in de zeolietstructuur. Een vergelijkende studie met zeolieten ZSM-5, mordeniet, bèta en MCM-41 toont aan dat poriën van 10-20 nm essentieel zijn, opdat α -pineen de zure sites kan bereiken (Dimitrova *et al.*, 2006). Naast de poriearchitectuur, speelt ook de Si/Al-verhouding een belangrijke rol. Deze bepaalt immers het aantal zure sites en de hydrofobiciteit van het katalysator-*framework*. Bij zeolieten zorgt een hogere Si/Al-verhouding voor meer hydrofobiciteit en bijgevolg betere adsorptie van α -pineen. Dit resulteert in een hogere activiteit (Dimitrova *et al.* (2006); Tabel 2, lijnen 13-16).

Naast puur microporeuze zeolieten zijn ook hiërarchische zeolieten geëvalueerd in de zure isomerisatie van α -pineen. De aanwezigheid van microporiën geeft namelijk aanleiding tot een beperkte toegankelijkheid van de actieve sites voor meer omvangrijke moleculen. Naast deze diffusielimitatie is de irreversibele adsorptie en de vorming van secundaire nevenproducten, die de actieve sites blokkeren, een tweede groot probleem bij microporeuze zeolieten (Van Donk *et al.*, 2003; Perot & Guisnet, 1990). Een oplossing voor deze twee problemen is het gebruik van hiërarchische zeolieten. Deze hiërarchische zeolieten bevatten naast de microporiën ook geïnterconnecteerde grotere poriën, waardoor de toegankelijkheid naar de actieve sites en bijgevolg de activiteit wordt bevorderd. Zulke hiërarchische zeolieten kunnen op een eenvoudige manier

bekomen worden door commerciële zeolieten te behandelen met basische oplossingen, zoals een waterige NaOH-oplossing. Hierdoor worden grotere kanalen in de zeoliet gevormd door middel van een desilicatieproces. Het onderzoek van Mokrzycki *et al.* (2009) toont aan dat zulke gedesiliceerde, hiërarchische zeolieten een hogere activiteit vertonen in de isomerisatie van α -pineen in vergelijking met de puur microporeuze zeolieten. Zowel NaOH-behandelde ZSM-5, ZSM-12 als MCM-22 zeolieten werden getest (zie Tabel 2, lijnen 3-8). MCM-22 heeft in tegenstelling tot ZSM-5 en ZSM-12 een meer fragiele structuur, waardoor na NaOH-behandeling de kristalliniteit verloren gaat en de activiteit daalt. De gedesiliceerde zeolieten vertonen dezelfde selectiviteit als de niet-behandelde zeolieten. Echter, in de studie van Mokrzycki *et al.* (2009) werd geen karakterisatie uitgevoerd van zowel type als sterkte van de zure sites, waarop het desilicatieproces normaal invloed heeft.

Analoog onderzocht Wu *et al.* (2012) de invloed van de NaOH-behandeling bij zeoliet bèta op de katalytische performanties in de isomerisatie van α -pineen (zie Tabel 2, lijnen 9-11). Een milde NaOH-behandeling (0,1 – 0,4 M) zorgt voor meer mesoporositeit zonder verlies aan kristalliniteit en zonder wijzigingen in zowel type (L/B) als sterkte van de zure sites. Een te hoge concentratie aan NaOH (>0,4 M) daarentegen leidt tot verlies aan kristalliniteit, wel met vorming van meer mesoporiën tot gevolg. Ook wordt een daling in de sterke Lewis en Brønstedzuren sites waargenomen (het artikel geeft echter geen exacte waarden hiervan). Toch kan besloten worden dat ondanks het verlies aan sterke zure sites de activiteit, bij deze zeolieten behandeld met geconcentreerde NaOH-oplossingen, nog steeds hoger is in vergelijking met de onbehandelde zeoliet. Dit toont aan dat voor de zure isomerisatie van α -pineen geen sterke zure sites noodzakelijk zijn en dat de activiteit voornamelijk beïnvloed wordt door de toegankelijkheid. Analoog aan Mokrzycki *et al.* (2009) werd op het gebied van selectiviteit geen opmerkelijk verschil waargenomen tussen de oorspronkelijke en de gedesiliceerde, hiërarchische zeolieten bij een milde NaOH-behandeling. Een dalende trend in selectiviteit naar kamfeen is echter wel waar te nemen bij een meer geconcentreerde NaOH-behandeling. Het is ook enkel bij deze laatste behandeling dat een effect op de zure eigenschappen wordt waargenomen in pyridine-FTIR, wat de verandering in selectiviteit verklaart (Wu *et al.*, 2012).

Een onderzoek rond het gebruik van *Porous phosphate heterostructure (PPH)* in de isomerisatie van α -pineen, toont eveneens het essentieel belang van toegankelijkheid aan (Li *et al.*, 2009). PPH bestaat uit lamellaire laagjes, waarin silicapillaren aangebracht worden om een meer poreuze structuur te bekomen. PPH bevat eindstandige P-OH groepen, wat zorgt voor zure eigenschappen, welke essentieel zijn in de isomerisatie van α -pineen. In de synthese van deze materialen kan zowel de hoeveelheid aan co-surfactant als silica gevarieerd worden. Silica, wat voorkomt als pillaren, zorgt voor de bedekking van P-OH groepen met verlies van zuurheid tot gevolg. Het co-surfactant maakt dat silica eenvoudiger tussen de lamellaire laagjes kan kruipen. Meer co-surfactant verbetert de toegankelijkheid door meer silicapillaren, maar dit zorgt ook voor meer

bedekking en bijgevolg minder zure groepen. Uit dit onderzoek blijkt dat welbepaalde hoeveelheden van zowel silica als co-surfactant overeenkomen met een optimale activiteit omwille van de meest beschikbare actieve sites. Met behulp van NH_3 -TPD werd nagegaan dat alle sites zwakke tot middelmatige sterkte hebben. Deze analoge zure sites op de verschillende katalysatoren verklaart de minimale verschillen die waargenomen werden op gebied van selectiviteit.

2.2.1.3. Stabiliteit

Naast activiteit en selectiviteit is stabiliteit een derde belangrijke katalysatoreigenschap. Rachwalik *et al.* (2012) onderzocht de stabiliteit van twee ferrieriet-katalysatoren, met variërende zuursterkte, in de isomerisatie van α -pineen. Hieruit bleek dat de aanwezigheid van sterke Brønstedzure sites aanleiding geven tot meer oligomeervorming, welke de poriën van de katalysator blokkeren en zodoende de stabiliteit verlagen. Alhoewel voldoende zuurheid nodig is om een bepaalde activiteit te verkrijgen, is algemeen gekend dat zure sites aanleiding geven tot cokesvorming. “Cokes” zijn het gevolg van organische componenten, die op een heterogene katalysator, met elkaar reageren tot zware nevenproducten en dit met onder andere *poisoning* en blokkering van de actieve sites tot gevolg. Verschillende soorten cokes kunnen onderscheiden worden, waarbij vaak het onderscheid tussen *soft* en *hard* cokes wordt gemaakt. Welk type verkregen wordt, is afhankelijk van onder andere de aanwezigheid van polyaromatische verbindingen en het type katalysator en is essentieel voor de regeneratiecondities achteraf (Guisnet & Magnoux, 1997; Marcilla *et al.*, 2008). In Tabel 2 lijn 21 kan worden waargenomen dat $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aanleiding geeft tot de beste activiteit en selectiviteit, maar omwille van stabiliteitsredenen nooit industriële implementatie zal kennen. De deactivatie is hier eveneens het gevolg van cokesvorming, meer bepaald de adsorptie van koolwaterstoffen op de Au-actieve sites. Het werken met een verdunde α -pineen oplossing zorgt voor minder deactivatie, maar kan echter niet volledig voorkomen worden (Solkina *et al.*, 2011).

2.2.1.4 Illustratieve voorbeelden

Op basis van Tabel 2 kunnen drie interessante voorbeelden aangehaald worden die meerdere aspecten van activiteit en selectiviteit toelichten. Stabiliteit is een derde belangrijk aspect, maar in de literatuur rond zure isomerisatie van α -pineen wordt de stabiliteit van de desbetreffende katalysatoren zelden beschreven.

Tzompantzi *et al.* (2010) onderzocht het syntheseverschil, sol-gel *versus* impregnatie, bij de katalysator $\text{W}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ in de zure isomerisatie van α -pineen. Uit het onderzoek blijkt dat de

katalysator gesynthetiseerd via sol-gel een hogere activiteit en selectiviteit naar kamfeen vertoont in vergelijking met de katalysator gesynthetiseerd via impregnatie (zie Tabel 2, lijnen 22-23). De hogere activiteit kan verklaard worden doordat de sol-gel synthese resulteert in een veel groter oppervlak en poriediameter dan het geval is via impregnatie. Dit bevestigt opnieuw dat de toegankelijkheid uitermate belangrijk is om voldoende activiteit te bekomen. Bovendien werd waargenomen dat via sol-gel synthese incorporatie van W^{3+} plaatsvindt in het Al-netwerk. De creatie van O-Al-O-W-O netwerk geeft Lewiszure sites, wat resulteert in een hogere selectiviteit aan kamfeen.

De resultaten van Volzone *et al.* (2005) omtrent sulfaatbeladen kaolinit kleien, toegepast in de zure isomerisatie van α -pineen, staan weergegeven in Tabel 2, lijnen 24-25. Wanneer geen sulfaatgroepen aangebracht werden in de kaolinit kleien, werd nauwelijks activiteit waargenomen. Bij toevoeging van deze Brønstedzure groepen stijgt de activiteit spectaculair waarmee nog maar eens aangetoond wordt dat een zekere Brønstedzuurheid nodig is om voldoende activiteit te genereren.

Als derde voorbeeld onderzocht Rachwalik *et al.* (2007) verschillende ferrieriet-zeolieten in de zure isomerisatie van α -pineen. De zeolieten werden behandeld met een zure HCl-oplossing, wat resulteert in dealuminatie door zure uitloging van Al. Hierbij geeft een hogere dealuminatie aanleiding tot een lagere concentratie maar wel sterkere Brønstedzure sites en een hogere concentratie aan Lewiszure sites. Dit resulteert in een daling in activiteit en stijging in selectiviteit naar limoneen. Alhoewel meer Lewiszure sites aanwezig zijn, daalt de selectiviteit naar kamfeen wat in contradictie is met andere onderzoeken (Akpolat *et al.*, 2004; Jarry *et al.*, 2006; Severino *et al.*, 1996; Tzompantzi *et al.*, 2010). Dit tegenstrijdige resultaat zou kunnen verklaard worden door het feit dat sterkere zure sites bijdragen tot een hogere selectiviteit aan limoneen. Dit benadrukt nog maar eens dat zowel het type als de sterkte van de zure sites in rekening gebracht moeten worden.

2.2.2 Invloed van reactiecondities

Naast de eigenschappen van de zure katalysator, hebben ook de aangewende reactiecondities een sterke invloed op de activiteit en selectiviteit tijdens de zure isomerisatie van α -pineen.

In de meerderheid van de onderzoeken wordt een lagere reactietemperatuur gelinkt aan een hogere selectiviteit naar kamfeen (Chimal-Valencia *et al.*, 2004; Flores-Holguín *et al.*, 2012; Severino *et al.*, 1996). Een temperatuursvariatie is, via de wet van Arrhenius, verbonden met de snelheid van de reactie. Hogere temperatuur leidt in de isomerisatie van α -pineen tot een hogere activiteit. Op zoek gaan naar een bepaald optimum tussen enerzijds activiteit en selectiviteit naar kamfeen is dus van essentieel belang (Chimal-Valencia *et al.*, 2004). Daarenboven kan met zekerheid gesteld worden

dat een stijgende temperatuur aanleiding geeft tot meer secundaire nevenreacties (oligomerisatie, cokesvorming,...) waardoor de actieve sites minder toegankelijk zijn. Dit is een gevolg van poriëblokkering en bedekking van de actieve sites door onder andere cokes, met verlies in activiteit tot gevolg (Mokrzycki *et al.*, 2009; Guisnet & Magnoux, 1997; Marcilla *et al.*, 2008).

Naast de temperatuur blijkt ook de α -pineen/katalysator ratio invloed te hebben op de selectiviteit. Een afnemende ratio zou een hogere selectiviteit naar kamfeen met zich meebrengen (Chimal-Valencia *et al.*, 2004).

Op basis van de Gibbs vrije-energie is de vorming van het isobornylkation ten opzichte van het *p*-menthenylkation, zoals weergegeven in Figuur 3, energetisch gunstiger. Dit zou zich moeten vertalen in een hogere concentratie aan kamfeen, ten opzichte van monocyclische isomeren, wat niet altijd wordt waargenomen in de literatuur. Mogelijks kan het gebruik van bepaalde solventen zorgen dat de vorming van kamfeen gunstiger is dan de vorming van monocyclische componenten (Flores-Holguín *et al.*, 2008). Echter, vanuit ecologische standpunt dient het gebruik van solventen tot het minimum herleid te worden (Anastas & Warner, 2000).

2.2.3 Conclusie

Wanneer wordt getracht om selectief kamfeen te synthetiseren uit α -pineen door middel van zure isomerisatie, kan op basis van deze literatuurstudie volgende belangrijke parameters geïdentificeerd worden.

Op het gebied van activiteit kan geconcludeerd worden dat voldoende zure sites noodzakelijk zijn. Niet alleen de aanwezigheid van zure sites, maar eveneens de bereikbaarheid speelt een belangrijke rol. Zo resulteert het creëren van voldoende grotere poriën in een significante verbetering van de activiteit. Naast het totaal aantal zure sites, speelt ook de aard een grote rol. Zo is een minimum aantal Brønstedzure sites noodzakelijk ter initiatie van de reactie. Om de selectiviteit in de richting van kamfeen te sturen, zijn zwakke zure sites essentieel en een zo'n hoog mogelijke L/B-verhouding essentieel. Zo'n L/B-verhouding kan extra gestimuleerd worden door het inbrengen van bepaalde tegenkationen of heteroatomen in zeolieten en kleien of door verhoging van de calcinatietemperatuur bij de activatie van de zeolietkatalysator. Hiernaast kan het aanpassen van de reactiecondities de selectiviteit gunstig beïnvloeden. Een lagere temperatuur zorgt in het algemeen voor een hogere selectiviteit naar kamfeen en vermindert tegelijkertijd de vorming van oligomere nevenproducten. Qua stabiliteit is het belangrijk om een katalysator te ontwikkelen die slechts zeer traag deactiveert. Daarenboven is het belangrijk dat de katalysator eenvoudig geregenereerd kan worden.

Tabel 2: Overzichtstabel: isomerisatiereactie α -pineen.

Nr.	Katalysator	T (°C)	Reactietijd (h)	Katalysator/ α -pineen (%)	Conversie (%)	Selectiviteit kamfeen (%)	Selectiviteit limoneen (%)	Referentie
1	TiO ₂ (H ₂ SO ₄)	150-170	1 à 2	0,7 – 1,5	>95	60-80	/	Gscheidmeier <i>et al.</i> (1998)
2	ZrO ₂ (15 % H ₂ SO ₄)	120	3	/	87	53	8	Comelli <i>et al.</i> (2005)
3	ZSM-5	75	1	/	11	34	34	Mokrzycki <i>et al.</i> (2009)
4	ZSM-5 (desilicatie 1M NaOH)	75	1	/	28	34	34	Mokrzycki <i>et al.</i> (2009)
5	ZSM-12	75	1	/	43	43	31	Mokrzycki <i>et al.</i> (2009)
6	ZSM-12 (desilicatie 0,5M NaOH)	75	1	/	69	39	34	Mokrzycki <i>et al.</i> (2009)
7	MCM-22	75	1	/	77	35	45	Mokrzycki <i>et al.</i> (2009)
8	MCM-22 (desilicatie 1M NaOH)	75	1	/	47	36	48	Mokrzycki <i>et al.</i> (2009)
9	Zeoliet bèta	70	0,5	6	20	46	38	Wu <i>et al.</i> (2012)
10	Zeoliet bèta (0,2M NaOH)	70	0,5	6	66	45	38	Wu <i>et al.</i> (2012)
11	Zeoliet bèta (0,7M NaOH)	70	0,5	6	100	39	17	Wu <i>et al.</i> (2012)
12	Porous Phosphate heterostructure (PPH)	110	-	4,8	68	34	30	Li <i>et al.</i> (2009)
13	ZSM-5 (Si/Al = 27)	100	-	2,3	2	0,8	-	Dimitrova <i>et al.</i> (2006)
14	ZSM-5 (Si/Al = 90)	100	-	2,3	15	24	3	Dimitrova <i>et al.</i> (2006)
15	Zeoliet bèta (Si/Al = 20)	100	-	2,3	7	41	37	Dimitrova <i>et al.</i> (2006)
16	Zeoliet bèta (Si/Al = 55)	100	-	2,3	99	27	-	Dimitrova <i>et al.</i> (2006)

Nr.	Katalysator	T (°C)	Reactietijd (h)	Katalysator/ α -pineen (%)	Conversie (%)	Selectiviteit kamfeen (%)	Selectiviteit limoneen (%)	Referentie
17	Ferrieriet	90	2	6	70	50	34	Rachwalik <i>et al.</i> (2007)
18	Ferrieriet (2M HCl)	90	2	6	30	40	43	Rachwalik <i>et al.</i> (2007)
19	Ferrieriet (Tosoh)	80	1	/	90	51	34	Rachwalik <i>et al.</i> (2012)
20	Ferrieriet (Zeolyst)	80	1	/	90	43	45	Rachwalik <i>et al.</i> (2012)
21	Au/ γ -Al ₂ O ₃	-	-	-	100	60-80	-	Solkina <i>et al.</i> (2011)
22	W ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ (via impregnatie)	150	2	1,2	4	21	-	Tzompantzi <i>et al.</i> (2010)
23	W ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ (via sol-gel)	150	2	1,2	73	55	-	Tzompantzi <i>et al.</i> (2010)
24	Kaoliniet klei	-	3	-	3	29	3	Volzone <i>et al.</i> (2005)
25	Kaoliniet klei (H ₂ SO ₄)	-	3	-	94	65	24	Volzone <i>et al.</i> (2005)
26	FSM-16	80	0,5	2,5	30	41	41	Yamamoto <i>et al.</i> (1999)
27	MSU-S _(BEA)	70	4	2,5	97	48	31	Wang <i>et al.</i> (2010)

3 Omzetting naar *p*-cymeen

3.1 Synthese van *p*-cymeen uit limoneen en pineen

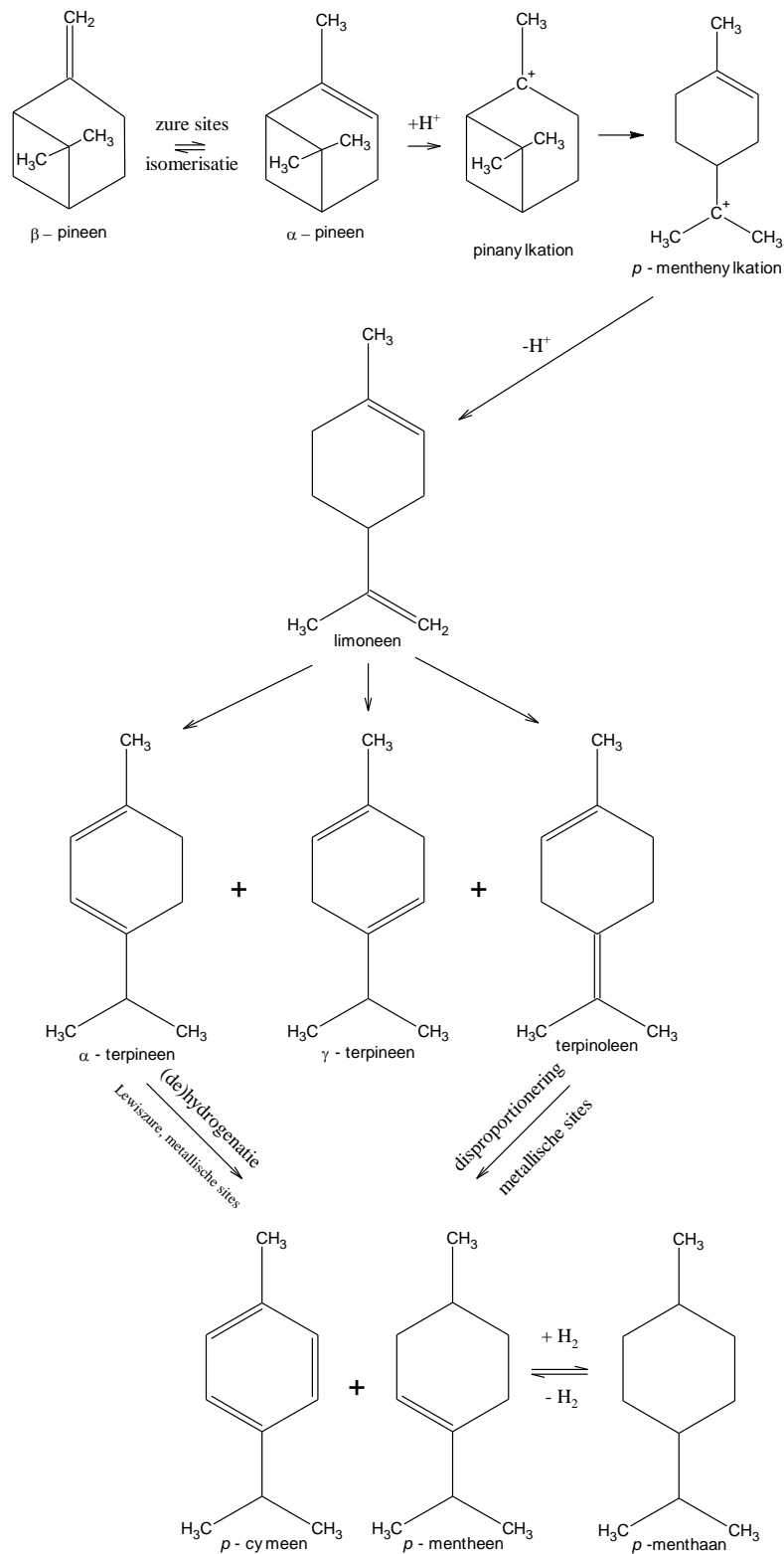
3.1.1 Reactiemechanisme

Voor de omzetting van α -pineen naar *p*-cymeen is vandaag nog geen economisch rendabel proces voorhanden. In de literatuur worden voornamelijk bifunctionele katalysatoren onderzocht, bestaande uit zowel zure sites voor de isomerisatie van α -pineen naar limoneen, als edelmetalen voor de daaropvolgende omzetting van limoneen naar *p*-cymeen (Roberge *et al.*, 2001). Volgens López *et al.* (1998) zal *p*-cymeen door middel van een disproportionering gesynthetiseerd worden uit limoneen. Comelli *et al.* (2005) daarentegen suggereert dat *p*-cymeen via een dehydrogenatie gesynthetiseerd wordt uitgaande van α -terpineen. Onafhankelijk van de synthesesweg is het mogelijk om via een éénstapsreactie α -pineen op te waarderen tot *p*-cymeen, zoals weergegeven in Figuur 6.

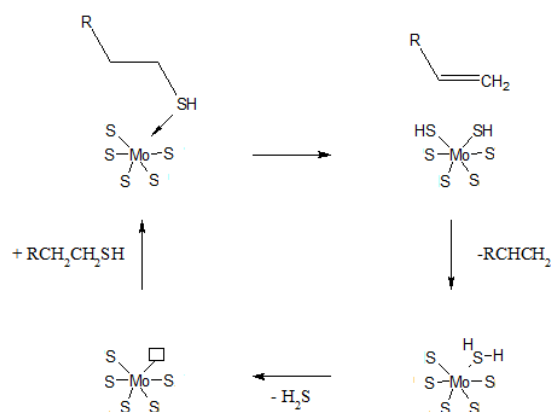
De reden waarom dit concept industrieel nog niet geïmplementeerd is, is vermoedelijk te verklaren door de hoge kostprijs van de edelmetaal-beladen katalysatoren. Bovendien, indien CST als hernieuwbare grondstof gebruikt zal worden, zal het aanwezige zwavel aanleiding geven tot deactivatie van de edelmetalen (Roberge *et al.*, 2001). De aanwezigheid van β -pineen in CST vormt echter geen probleem vermits dit een analoge reactiviteit kent als α -pineen.

Een eerste oplossing voor zwavel situeert zich in het gebruik van metaalvrije zeolieten, zoals beschreven staat in een vrij recent patent (Räsänen *et al.*, 2011). Ondanks het feit dat de actieve sites die verantwoordelijk zijn voor de (de)hydrogenatie/disproportionering niet geïdentificeerd konden worden, wordt een hoge opbrengst aan *p*-cymeen bekomen. Een tweede nog te onderzoeken hypothese is het concept van de bifunctionele katalysator, die eveneens gebruikt wordt voor de desulfurisatie in *hydrotreating*processen (Thomas & Thomas, 1997). Dit verwijdert onder andere zwavel uit een oliefractie met behulp van MoS₂ op γ -alumina als katalysator, zoals weergegeven is in Figuur 7. Hierbij wordt Co als promoter toegevoegd, wat voor een verzwakking van de Mo-S binding zorgt. Op die manier wordt een soort van vakante plaats verkregen waarop de te verwijderen zwavelcomponent kan adsorberen, waarna een Hofmann-type β -eliminatie plaatsvindt. De combinatie in deze bifunctionele katalysator van zowel hydrodesulfurisatie als zure-(de)hydrogenatie eigenschappen, maakt deze katalysator uitermate geschikt voor de omzetting van α -pineen naar *p*-cymeen (Sels, 2013). Belangrijk om waar te nemen is dat de vorming van *p*-cymeen gepaard gaat met de vorming van H₂, wat rechtstreeks gebruikt kan worden in de hydrodesulfurisatie, meer bepaald in de verdere hydrogenatie van het afgescheiden alkeen. Indien H₂ als limiterende factor zou optreden

in de vorming van *p*-cymeen, omwille van een evenwichtsreactie, zal het evenwicht positief beïnvloed worden door verbruik van H₂ in de desulfurisatiestap.



Figuur 6: Productie van *p*-cymeen uit α -píneen.



Figuur 7: Hofmann-type β -eliminatie via CoMoS_2 op γ -alumina (gebaseerd op Sels, 2013).

3.1.2 Parameters die de omzetting van limoneen beïnvloeden

In de literatuur wordt bijna uitsluitend de katalytische omzetting van limoneen naar *p*-cymeen besproken. In 3.1. werd een redenering opgebouwd uitgaande van α -pineen, maar in deze sectie zal, bij gebrek aan beschikbare literatuur, de focus liggen op aspecten die cruciaal zijn vertrekende uit limoneen, welke een intermediair is in de omzetting van α -pineen naar *p*-cymeen.

3.1.2.1 Invloed van het metaal

In de beschikbare literatuur wordt bijna uitsluitende gebruik gemaakt van Pd als metaal, die instaat voor de dehydrogenatie/disproportionatie van limoneen naar *p*-cymeen. Promotoren, zoals Cs en Se, worden gebruikt ter stabilisatie van de Pd dispersie (Buhl *et al.*, 1998; Buhl *et al.*, 1999).

3.1.2.2 Invloed dragermateriaal

Het dragermateriaal heeft in deze specifieke omzetting van limoneen geen rechtstreeks effect, vermits het metaal, in vele gevallen Pd, als de actieve site beschouwd wordt. Toch kunnen de intrinsieke eigenschappen van het dragermateriaal, zoals zuurheid en poriearchitectuur, een invloed hebben op de selectiviteit van de reactie. Zo maakte Buhl *et al.* (1998) een vergelijkende studie tussen zeolieten en silica. Bij zeolieten werd initieel kalking en cokesvorming vastgesteld omwille van de sterk zure eigenschappen, terwijl de zwakkere zure sites, aanwezig bij silica, zorgen voor onderdrukking van deze nevenreacties. Eveneens werd geconcludeerd dat bij zeolieten enkel *p*-

cymeen gevormd werd, zonder isomerisatie naar *o*- en *m*-cymeen, omwille van vormselectiviteit. Bij silica echter vond enkel isomerisatie plaats naar *p*-cymeen door het gebrek aan sterk zure sites.

Weyrich *et al.* (1998) onderzocht deze vormselectiviteit bij zeolieten in meer detail, meer bepaald bij de omzetting van limoneen naar *p*-cymeen door middel van een met Pd beladen ZSM-5 en USY zeoliet. De resultaten met een *fixed-bed* reactor onder Ar-atmosfeer staan in Tabel 3, lijnen 1-2. Beide katalysatoren vertonen slechts initieel een vrij hoge activiteit met daarbij een lage opbrengst aan *p*-cymeen. ZSM-5 en USY zeoliet zorgen namelijk voor veel secundaire nevenreacties met *cokes*vorming tot gevolg, waardoor zowel qua stabiliteit als qua selectiviteit veel betere katalysatoren beschikbaar zijn. Daarentegen is het interessant om waar te nemen wat de vormselectiviteit is ten gevolge van het gebruikte dragermateriaal. Bij ZSM-5 wordt enkel *p*-cymeen verkregen, terwijl bij de USY zeoliet ook *m*-cymeen verkregen wordt. Bepaalde zeoliet-topologiën komen namelijk overeen met een bepaalde poriestructuur, die in het geval van ZSM-5 selectief zorgt voor *p*-cymeen in tegenstelling tot bij de USY zeoliet. Concreet wordt bij USY een meta-para ratio bekomen van 0,76.

3.1.2.3 Invloed reactiecondities

Ondanks het kleiner aantal beschikbare onderzoeken in verhouding tot de kamfeensynthese, ligt het bereik van de reactiecondities hier veel breder. In Tabel 3 kan worden waargenomen dat zowel gebruik gemaakt wordt van gewone batch reactoren als van *fixed-bed* reactoren. De batch reactoren werken bij vrij analoge condities als bij de omzetting van α -pineen naar kamfeen. *Fixed-bed* reactoren daarentegen werken in de gasfase, waarbij de reagentia met een bepaalde snelheid over een katalysatorbed gestuurd worden. Voor dit reactortype is een temperatuursbereik van 200 à 400 °C noodzakelijk. Bovendien worden bij zulke hoge temperaturen zowel de activiteit als de selectiviteit naar *p*-cymeen bevorderd. De stijging in selectiviteit naar *p*-cymeen is voornamelijk te wijten aan de lagere selectiviteit naar het nevenproduct *p*-menthaan (zie Tabel 3, lijnen 3-5). In tegenstelling tot de temperatuur zorgt een stijging in druk van H₂ van 0,2 bar naar 1 bar voor een stijging in selectiviteit naar *p*-menthaan van ongeveer 10 % naar 40 % (zie Figuur 6). Voor het *carrier gas* zelf wordt best gebruik gemaakt van een 1:1 mengsel H₂:N₂. De aanwezigheid van H₂ verlaagt de deactivatie ten gevolge van *cokes*afzettingen, terwijl een te hoge hoeveelheid aan H₂ de synthese van *p*-cymeen onderdrukt (Buhl *et al.*, 1998; Buhl *et al.*, 1999).

3.1.2.4 α -olefine als H-acceptor

In het onderzoek van Lesage *et al.* (1996) werd de synthese van *p*-cymeen onderzocht uitgaande van limoneen door middel van Pd op SiO₂. Pd heeft zowel dehydrogenatie als hydrogenatie-eigenschappen terwijl enkel dehydrogenatie zorgt voor de vorming van *p*-cymeen. Door toevoeging van een α -olefine, zoals 1-deceen, wordt de selectiviteit naar *p*-cymeen verhoogd ten koste van *p*-menthaan (zie Tabel 3, lijnen 6-8). De positieve effecten van 1-deceen worden verklaard door de structurele gelijkheid aan limoneen, namelijk een gelijkaardig kookpunt en hetzelfde aantal koolstofatomen. Toevoeging van een ander α -olefine, zoals octeen, resulteert in een lagere opbrengst aan *p*-cymeen.

3.1.2.5 Microgolfstraling

De activiteit van de katalysator kan extra gestimuleerd worden door gebruik te maken van microgolfstraling. Het principe van deze techniek komt voort uit het feit dat de aanwezige paramagnetische metaaloxides de vrijgegeven energie absorberen. Dit brengt een zeer plaatselijke opwarming met zich mee en bijgevolg een hogere activiteit, zonder de selectiviteit naar *p*-cymeen te beïnvloeden (Nguyen *et al.*, 2013 & Martin-Luengo *et al.*, 2010). In Tabel 3, lijnen 9-10 kan het effect worden waargenomen voor de omzetting van limoneen met Vietnamese montmorilloniet (Nguyen *et al.*, 2013).

Tabel 3: Overzichtstabel: synthese *p*-cymeen uit limoneen.

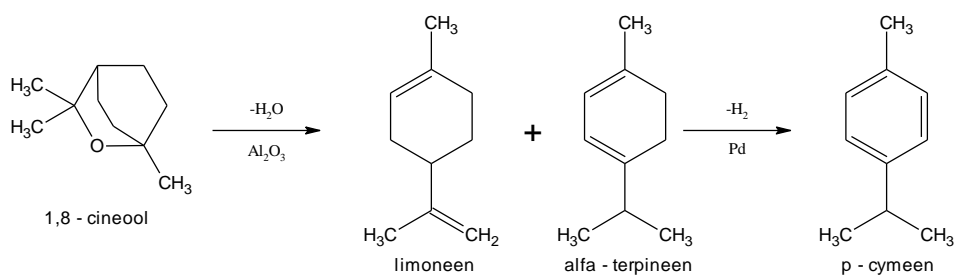
Nr.	Katalysator	T (°C)	Reactietijd (h)	Katalysator/ limoneen (%)	Conversie (%)	Selectiviteit <i>p</i> -cymeen (%)	Selectiviteit <i>p</i> -menthaan (%)	Selectiviteit <i>p</i> -mentheen (%)	Referentie
1	Pd / ZSM-5	200	TOS = 0.5h (WHSV=1.3h ⁻¹)	/	87.8	11.7	/	/	Weyrich <i>et al.</i> (1998)
2	Pd / USY	200	TOS = 0.5h (WHSV=1.3h ⁻¹)	/	99.5	22.3	/	/	Weyrich <i>et al.</i> (1998)
3	Pd / SiO ₂ (0,5 wt% Pd)	200	TOS=3h (WHSV=1h ⁻¹)	/	100	60	40	0	Buhl <i>et al.</i> (1999)
4	Pd / SiO ₂ (0,5 wt% Pd)	250	TOS=3h (WHSV=1h ⁻¹)	/	100	85	15	0	Buhl <i>et al.</i> (1999)
5	Pd / SiO ₂ (0,5 wt% Pd)	300	TOS=3h (WHSV=1h ⁻¹)	/	100	99	1	0	Buhl <i>et al.</i> (1999)
6	Pd / SiO ₂ (1,77 wt% Pd)	100	1	0.18	100	70	30	0	Lesage <i>et al.</i> (1996)
7	Pd / SiO ₂ (1,77 wt% Pd)	180	0.5	0.18	100	62	37	0	Lesage <i>et al.</i> (1996)
8	Pd / SiO ₂ (1,77 wt% Pd)	180	1	0.18	100	92	7.5	0	Lesage <i>et al.</i> (1996)
9	Vietnamese Montmorilloniet	120	5	10	100	84	/	/	Nguyen <i>et al.</i> (2013)
10	Vietnamese Montmorilloniet (Microgolven 630 W)	160	0.33	10	100	84	/	/	Nguyen <i>et al.</i> (2013)

3.2 Synthese van *p*-cymeen uit 1,8-cineool

1,8-cineool wordt gewonnen uit eucalyptusolie door middel van stoomdestillatie. Zoals reeds aangegeven, kan deze component als bouwsteen fungeren in de synthese van hoogwaardige chemicaliën. In dit hoofdstuk wordt de synthese van *p*-cymeen uitgaande van 1,8-cineool besproken.

3.2.1 Reactiemechanisme

Volgens Aparicio *et al.* (2007) bevindt de zwakste binding zich bij 1,8-cineool tussen de koolstof met één methylgroep en het enige zuurstofatoom. Bijgevolg vindt ter hoogte van deze binding een dehydratatie plaats, gevolgd door een dehydrogenatie zoals weergegeven in Figuur 8. Om *p*-cymeen, uitgaande van 1,8-cineool, te synthetiseren is bijgevolg nood aan een bifunctionele katalysator, die zowel de dehydratatie als dehydrogenatie uitvoert (Leita *et al.*, 2011; Leita *et al.*, 2010).



Figuur 8: Omzetting van 1,8-cineool naar *p*-cymeen.

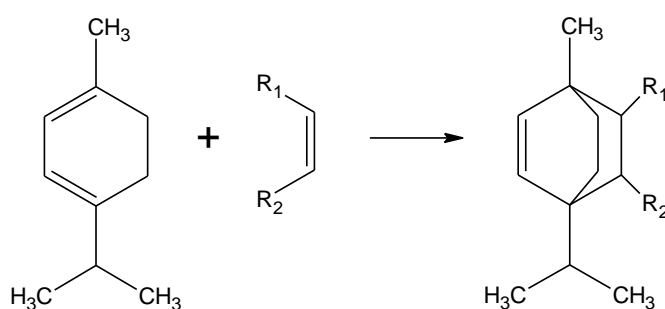
3.2.2 Parameters die de omzetting van 1,8-cineool beïnvloeden

Deze omzetting wordt in de literatuur slechts door één onderzoeksgroep beschreven. Leita *et al.* (2010 & 2011) beschrijven de conversie van 1,8-cineool naar *p*-cymeen met behulp van een *continuous fixed-bed* reactor. Pd op $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wordt als bifunctionele katalysator gebruikt bij 250 °C en een mengsel van 150 ml/min O_2 en Ar fungeert als draaggas. Met deze opstelling werd een opbrengst van ongeveer 95 % aan *p*-cymeen gerealiseerd. Hierbij zorgen de zure eigenschappen van $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ voor de dehydratatie van 1,8-cineool met de vorming van onder andere limoneen en α -terpineen tot gevolg en de dehydrogenatie-eigenschappen van Pd voor de uiteindelijke vorming van *p*-cymeen. Het aanwenden van een lage concentratie O_2 (ongeveer 7 %) is noodzakelijk voor deze hoge *p*-cymeen opbrengst. O_2 zorgt er immers voor dat cokes verwijderd worden ter vorming van CO_2 en CO. Het gebruik van een *continuous fixed-bed* reactor kan leiden tot een snellere implementatie op industrieel niveau.

4 De synthese van geconjugeerde terpenen

In de literatuur is nauwelijks of geen onderzoek beschreven rond de synthese van α -terpineen, een geconjugeerd terpeen. Toch zou de synthese van deze component, uitgaande van biomassacomponenten zoals α -pineen of limoneen, uitermate zinvol zijn. Zo kunnen hieruit onder andere smaakcomponenten met een verkoelend effect en anti-malariageneesmiddelen gesynthetiseerd worden (Del Pilar Crespo *et al.*, 2008; Galopin *et al.*, 2007). De synthese van α -terpineen opent een compleet nieuw onderzoeksgebied, waarbij nog andere toepassingen kunnen bedacht worden.

Om het nut van de eventuele synthese van geconjugeerde terpenen te belichten, wordt ingezoomd op de mogelijkheden uitgaande van α -terpineen. Het belangrijkste voorbeeld is het uitvoeren van een Diels-Alder reactie. Hierbij reageert een geconjugeerd diene met een alkeen ter vorming van het respectievelijke cyclohexeen (Carey, 2008). Een grote variatie aan gesubstitueerde alkenen kunnen worden ingezet in deze synthese, waardoor een enorm brede waaier aan chemische moleculen gesynthetiseerd kunnen worden (zie Figuur 9). Dit maakt van α -terpineen een zeer interessante bouwsteen in de synthese van hoogwaardige chemicaliën.



Figuur 9: Diels-Alder reactie met α -terpineen.

Doelstelling van de masterproef

In deze masterproef zullen katalytische omzettingen van beschikbare terpenen naar hoogwaardige producten onderzocht worden met hiërarchische USY zeolieten. Hierbij vormt de beschreven literatuur een soort houvast om op een gestructureerde en opbouwende manier verbeteringen te realiseren. Tegelijkertijd vormen deze literatuurwaarden een soort van streefdoel waaraan onze resultaten gespiegeld kunnen worden.

Zeolieten zijn reeds veelvuldig geëvalueerd in de zure isomerisatie van α -pineen. Zeolieten worden gekenmerkt door een hoge stabiliteit en gemakkelijk te variëren zure eigenschappen. Echter belangrijke nadelen van deze kristallijne microporeuze materialen zijn diffusielimitatie, de irreversibele adsorptie en de vorming van secundaire nevenproducten (Van Donk *et al.*, 2003; Perot & Guisnet, 1990). Een oplossing hiervoor is het gebruik van hiërarchische zeolieten. Volgens Pérez-Ramírez *et al.* (2008) kan de kracht van hiërarchische zeolieten als volgt omschreven worden: “The field of hierarchical zeolites, which couples in a single material the catalytic power of micropores and the facilitated access and improved transport consequence of a complementary mesopore network.”.

In deze masterproef wordt gebruik gemaakt van een door het COK-ontwikkelde nieuwe synthesesmethode van hiërarchische USY zeolieten, waarbij commerciële USY zeolieten behandeld worden met een verdunde waterige ammoniakoplossing $\text{NH}_{3(\text{aq})}$. Verwacht wordt dat deze hiërarchische zeolieten de toegankelijkheid van de terpenen, zoals α -pineen, naar de actieve sites verhogen, wat aanleiding zal geven tot een hogere activiteit. Bovendien is gekend dat deze methode aanleiding geeft tot een stijging in Lewis en een daling in Brønstedzure sites wat, in het geval van de zure isomerisatie van α -pineen, een positief effect zou moeten hebben op de selectiviteit naar kamfeen. Ook wordt verwacht dat deze hiërarchische materialen een hoge selectiviteit zullen vertonen voor de vorming van geconjugeerde terpenen, naar analogie van voorgaand onderzoek met deze materialen ter vorming van geconjugeerde linolzuren (Philippaerts *et al.*, 2011). Tenslotte wordt eveneens een betere stabiliteit verwacht, gezien de gevormde producten gemakkelijker van de actieve sites kunnen weg diffunderen, wat aanleiding geeft tot minder nevenproducten, cokesvorming en porieblokkage.

Het innovatieve aspect van deze $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -methode in vergelijking met klassieke methodes, bijvoorbeeld met NaOH, ligt in het feit dat geen desilicatie noch dealuminatie optreedt. Hoewel het porievormend mechanisme nog in onderzoek is, is reeds gekend dat zowel de zuurheid als de porievorming gecontroleerd kan worden door de duur en concentratie van de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling (Philippaerts *et al.*, 2012).

Gezien de toegankelijke poriearchitectuur en hoge Lewiszuurheid van de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeolieten, vormt een studie betreffende omzettingen van terpenen een ideaal project om verder inzicht te verkrijgen in deze nieuwe materialen. Concreet zullen volgende drie objectieven in deze masterproef worden vooropgesteld.

1. Inzicht verwerven in de poriearchitectuur, morfologie en zure eigenschappen van de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeolieten.
2. Evaluatie van de hiërarchische USY zeolieten in diverse katalytische omzettingen van terpenen, meer bepaald de isomerisatie van α -pineen. Hierbij wordt steeds gezocht naar een goede combinatie van een voldoende hoge activiteit, een hoge opbrengst aan nuttige producten, een hoge koolstofbalans en goede stabiliteit van de katalysator. Ook zullen de bekomen resultaten getoetst worden aan literatuurgegevens.
3. Inzicht verwerven in welke katalysatoreigenschappen en reactiecondities nu juist cruciaal zijn om selectief bepaalde producten of groepen van producten te verkrijgen. Deze kennis zal aanleiding geven tot een beter begrip van het reactienetwerk.

Deel 2: Materiaal en methoden

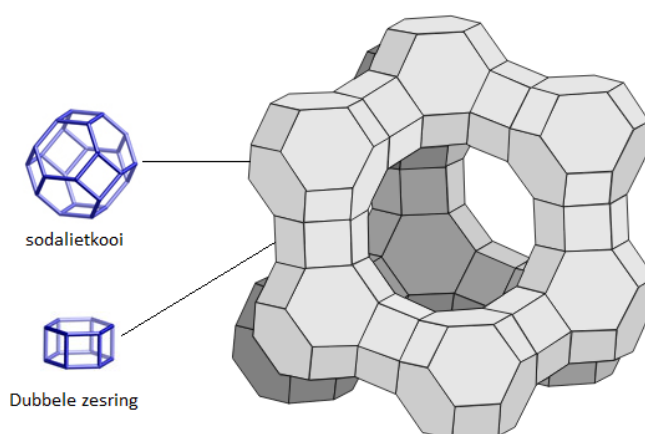
5 Synthese van de katalysatoren

5.1 Modificatie van commerciële zeolieten

In Tabel 4 is een overzicht gegeven van de gebruikte commerciële zeolieten van de firma *Zeolyst*. Het betreft in alle gevallen een Y of USY zeoliet, welke een faujasiet (FAU) topologie hebben. Dit type van katalysator wordt gekarakteriseerd door een drie-dimensionale structuur, opgebouwd uit sodalieteenheden en een dubbele zesring (zie Figuur 10). Combinatie van deze bouweenheden resulteert in de vorming van kanalen, bestaande uit onder andere 12 T-atomen (IZA, 2014). Het is belangrijk op te merken dat CBV 300 overeenkomt met de Y zeoliet zoals weergegeven in Figuur 10. Door middel van stoming en zure behandeling van deze Y zeoliet worden de andere commerciële zeolieten bekomen. Van de verschillende commerciële katalysatoren wordt enkel de USY (Si/Al = 40, CBV 780), tenzij anders vermeld, onderworpen aan een basische behandeling, ter vorming van de respectievelijke hiërarchische zeolieten.

Tabel 4: Overzicht van de gebruikte commerciële zeolieten

Productnaam	Si/Al	Tegenkation
CBV 300	2,55	NH ₄ ⁺
CBV 600	2,6	H ⁺
CBV 712	12	NH ₄ ⁺
CBV 720	15	H ⁺
CBV 760	30	H ⁺
CBV 780	40	H ⁺



Figuur 10: Zeoliet met Faujasiettopologie (gebaseerd op IZA, 2014).

Er zijn drie verschillende basische behandelingen die in deze masterproef onderzocht worden. Een eerste methode maakt gebruik van een verdunde waterige ammoniakoplossing $\text{NH}_3(\text{aq})$. 2,5 g commerciële zeoliet wordt in contact gebracht met 500 ml van een 0,02 M $\text{NH}_3(\text{aq})$ -oplossing en geroerd aan 250 rpm gedurende een variërende behandelingstijd van 5 min tot 24 h. Ten tweede wordt het gebruik van de NaOH-behandeling onderzocht op basis van de beschikbare methodes van de Jong *et al.* (2010) en Verboekend *et al.* (2012). Bij de procedure volgens de Jong *et al.* (2010) wordt 62,5 ml van een 0,05 M NaOH-oplossing toegevoegd aan 2,5 g zeoliet en op kamertemperatuur gedurende 15 minuten geroerd. Hierna wordt de basische oplossing *gequenched* met H_2SO_4 tot een neutrale pH. Bij Verboekend *et al.* (2012) wordt analoog gewerkt met de opeenvolging van basische behandeling en *quenching*. Specifiek wordt 200 ml van een 0,2 M NaOH-oplossing toegevoegd aan 6,6 g zeoliet, waarna het geheel gedurende 30 min wordt geroerd bij 65 °C. Een derde methode maakt gebruik van een diethylamine (DEA)-behandeling volgens Verboekend & Pérez-Ramírez (2014). Hierbij wordt 3,3 g zeoliet opgelost in 100 ml van 0,4 M DEA-oplossing en vervolgens gedurende 30 minuten geroerd op 65 °C. Diethylamine fungeert hier als base, maar tegelijk ook als *pore-directing agent* (PDA), waardoor de kristalliniteit van de zeoliet beter bewaard blijft.

Het mengsel wordt na de voorziene behandelingstijd gefiltreerd en driemaal gewassen met gedestilleerd water. Ten slotte wordt de katalysator gedroogd in de oven naargelang de gebruikte behandelingsmethode. De droogstap bij de $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandeling, NaOH-behandeling volgens de Jong *et al.* (2010) en Verboekend *et al.* (2012) en de DEA-behandeling volgens Verboekend & Pérez-Ramírez (2014) gebeuren respectievelijk op 100 °C, 110 °C, 65 °C en 100 °C gedurende 24 h, 16 h, 36 h en 4 h.

In de volgende secties worden extra behandelingen bovenop de standaard $\text{NH}_3(\text{aq})$ - en NaOH-behandeling beschreven. Deze worden supplementair uitgevoerd, naargelang de gewenste eigenschappen voor de katalytische omzettingen.

5.1.1 Wijziging van het tegenkation

Indien NaOH gebruikt wordt tijdens de basische behandeling, bevindt de hiërarchische zeoliet zich in de Na^+ -vorm. Het omzetten naar de overeenkomstige zure vorm wordt uitgevoerd via ionenuitwisseling met NH_4Cl . Concreet wordt per gram katalysator, 100 ml van een 0,5 M NH_4Cl -oplossing toegevoegd. De uiteindelijke uitwisseling gebeurt onder reflux van het mengsel gedurende 4 h. Na de uitwisseling wordt het mengsel gefiltreerd, driemaal gewassen en uiteindelijk overnacht gedroogd in een oven van 100 °C. Deze procedure wordt tweemaal doorlopen.

5.1.2 Belading met Ru

Met behulp van $\text{Ru(III)(NH}_3)_6\text{Cl}_3$ als precursor, wordt Ru ingebracht in de zeoliet. Een uitwisseling, tussen het Ru-metaalion in oplossing en NH_4^+ als tegenkation van de zeoliet, zorgt voor de Ru-belading op de zeoliet. Gedurende 24 h bij kamertemperatuur wordt 200 ml van een Ru-oplossing (in gedestilleerd water) geroerd per gram zeoliet-katalysator. Finaal wordt naar een belading van 0,5 wt% Ru gestreefd. Het geheel wordt driemaal gewassen en gedroogd in een oven op 50 °C.

5.1.3 Grafting

Bij grafting wordt getracht bepaalde heteroatomen te incorporeren in het katalysator-*framework*. De hierboven beschreven $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling zorgt voor de creatie van silanolgroepen waarbinnen het heteroatoom zich kan positioneren. De verschillende geteste heteroatomen zijn Ti, Nb, Ga en Sn.

1 g katalysator wordt overnacht gedroogd in een oven van 150 °C. Bij deze katalysator wordt 100 ml isopropanol en 27 mmol van het desbetreffende heteroatoom toegevoegd. Het heteroatoom wordt toegevoegd door middel van het beschikbare Cl-zout. De grafting gebeurt onder reflux bij 83 °C, gedurende 7 h en een lichte N_2 -flow. Hierna wordt het geheel gefiltreerd, driemaal gewassen met isopropanol en overnacht gedroogd op 60 °C (Dijkmans *et al.*, 2013).

5.2 Activatie van de zeolieten

Ter activatie van de katalysator wordt gebruik gemaakt van een U-vormige glazen buis (zie Tabel 5). Alvorens de katalysator te activeren wordt deze eerst gepelletiseerd om vervolgens te verkorrelen tot de gewenste grootte, meer bepaald door zeven van 250 μm en 500 μm te gebruiken. Korrels groter dan de zeef van 250 μm en kleiner dan deze van 500 μm worden gebruikt. Korrels die hier niet aan voldoen worden opnieuw gepelletiseerd en gekorreld. Het verkorrelen van de katalysator is nodig om een homogene flow te verkrijgen gedurende de activatie. Ongeveer 1 g katalysator wordt door middel van kwartswol in de U-vormige buis vastgezet en vervolgens wordt het geheel aangesloten aan de gasleidingen. Het temperatuurprogramma wordt uitgevoerd door middel van een cilindervormige oven die rond de U-buis kan gebracht worden.

Enkel in het geval van grafting en DEA-behandeling wordt gebruik gemaakt van een moffeloven. Het belangrijkste verschil is dat bij de moffeloven de activatie in statische lucht

uitgevoerd wordt, terwijl in de U-buis een N₂-flow van 2 ml/s doorheen het katalysatorbed gestuurd wordt.

Tabel 5: Activatiecondities van de (hiërarchische) zeolieten voor de respectievelijke behandelingen.

Commerciële zeolieten	NH _{3(aq)} ⁻ behandeling	NaOH-behandeling + NH ₄ ⁺ uitwisseling	NH _{3(aq)} ⁻ behandeling + Ru-belading	DEA-behandeling	NH _{3(aq)} ⁻ behandeling + Grafting
U-buis			moffeloven		
	KT → 200 °C 2 °C/min '30 @ 200 °C 200 °C → 350 °C 3 °C/min '30 @ 350 °C		KT → 200 °C 2 °C/min '30 @ 200 °C 200 °C → 350 °C 3 °C/min 3h @ 350 °C	KT → 550 °C 5 °C/min 5 h @ 550 °C	KT → 200 °C 3 °C/min 6 h @ 200 °C 200 °C → 550 °C 3 °C/min 6 h @ 550 °C

5.3 Regeneratie van de zeolieten

Ten gevolge van *cokes*vorming, wordt vaak activiteitsverlies waargenomen. Om de katalysator te kunnen hergebruiken, is een regeneratie noodzakelijk. Concreet wordt na reactie de katalysator gewassen met 60 ml hexaan, wat in competitie treedt met de gefysisorbeerde koolstofverbindingen. Na de wasstap wordt de katalysator in een oven van 100 °C geplaatst met desorptie van het hexaan tot gevolg. De effectieve regeneratie, namelijk het afbranden van de *cokes*, gebeurt in de U-buis onder een O₂-flow van 2 ml/s en met volgend temperatuurprogramma:

KT → 200 °C	200 °C → 500 °C
2 °C/min	3 °C/min
30 min @ 200 °C	3 h @ 500 °C

6 Karakterisatie van de katalysatoren

6.1 Fysisorptietechnieken

6.1.1 N₂-fysisorptie

N₂-fysisorptie wordt uitgevoerd met een *Tristar 3000* (Micromeritics), ter bepaling van de poriearchitectuur. Alvorens de effectieve sorptie uit te voeren worden de stalen voorbehandeld om alle adsorbentia te verwijderen via een *SmartPrep Programmable Degas System*. Deze voorbehandeling start bij kamertemperatuur en stijgt met 5 °C/min tot 500 °C, wat gedurende 1000 min wordt aangehouden. De effectieve N₂-fysisorptie gebeurt bij – 196 °C door onderdompeling in vloeibare N₂. Het behoud van de temperatuur tijdens de meting wordt verzekerd door middel van een mantel rondom het staal. De N₂-druk varieert van 0,0001 tot 0,97 waarbij telkens wordt gewacht op het evenwicht alvorens het punt te meten. Hierbij geeft het drukverschil ten gevolge van adsorptie informatie over de opname.

Diverse modellen worden aangewend om informatie te verkrijgen over het te onderzoeken materiaal. Zo wordt respectievelijk gebruik gemaakt van BET-model, t-plot en BJH-model ter bepaling van specifiek oppervlak, porievolumes en poriegroottedistributie.

6.1.2 Ar-fysisorptie

Naast N₂-fysisorptie wordt eveneens gebruik gemaakt van Ar-fysisorptie voor het opmeten van de poriearchitectuur. Voorbehandeling van de stalen gebeurt in een U-vormige glazen buis onder een N₂-flow van 2 ml/s en een temperatuurbehandeling, die start bij kamertemperatuur en stijgt met 2 °C/min tot 350 °C. Na het bereiken van 350 °C wordt deze temperatuur gedurende een nacht aangehouden, waarna het geheel terug wordt afgekoeld. De katalysator wordt vervolgens bewaard in een glazen *vial* in afwachting van de effectieve meting. Om het materiaal niet in contact te laten komen met omgevingslucht na voorbehandeling/activatie vindt de overbrenging naar de glazen *vial* plaats in een volledig met Ar-gevulde zak. De effectieve isothermen worden opgemeten met een *Quantasorb Autosorb AS-1* (Quantachrome Instruments) bij – 186 °C.

De poriedistributie wordt bepaald aan de hand van NLDFT-software van *Quantasorb*. Deze software veronderstelt sferische/cilindrische poriën in de zeoliet ten gevolge van adsorptie.

6.1.3 Ar-fysisorptie versus N₂-fysisorptie

De keuze voor Ar-fysisorptie in plaats van N₂-fysisorptie is van cruciaal belang, wanneer gewerkt wordt met ultrakleine microporiën ($\pm 0,7$ nm). Het kwantitatief opmeten van de microporositeit kan niet correct bepaald worden via N₂-fysisorptie, alhoewel qua omvang Ar en N₂ vrij gelijkaardig zijn. Het verschil situeert zich in het aanwezige kwadрупoolmoment bij N₂, waardoor extra interactie mogelijk is tussen het N₂-molecule en de oppervlaktegroepen op de zeoliet. Dit is bij Ar niet het geval, waardoor de ultrakleine microporiën ($\pm 0,7$ nm) worden opgemeten bij een hogere relatieve druk in vergelijking met N₂-fysisorptie ($10^{-5} < P/P_0 < 10^{-3}$ in plaats van $10^{-7} < P/P_0 < 10^{-5}$) (Moellmer *et al.*, 2010). Het verschil tussen de twee karakterisatietechnieken staat opgelijst in Tabel 6.

Tabel 6: Vergelijking Ar-fysisorptie versus N₂-fysisorptie (Howson, 2011).

Ar-fysisorptie	N ₂ -fysisorptie
Vrij hoge beschikbaarheid	Goedkoop, enorme beschikbaarheid
Snel evenwicht, korte analysetijd	Traag evenwicht, lange analysetijd
Analyse microporiën: vacuüm vereist	Analyse microporiën: zeer diep vacuüm vereist
Geen specifieke interactie oppervlaktegroepen	Specifieke interactie oppervlaktegroepen

Klassiek wordt via N₂-fysisorptie het specifiek oppervlak, de poriedistributie en het porievolume bepaald door middel van respectievelijk het BET-model, BJH-model en de t-plot-methode (Vankelecom, 2013). Deze klassieke modellen leiden vaak tot een onderschatting van microporiën en de kleine mesoporiën. Meer realistische beschrijvingen worden gerealiseerd door middel van *Density Functional Theory of Monte Carlo* analyse. In deze masterproef wordt gebruik gemaakt van de *Non-Local Density Functional Theory* (NLDFT), wat het adsorbaat op een moleculair niveau bespreekt. Met behulp van een modelstructuur wordt de interactie tussen Ar-Ar onderling en Ar-vast materiaal bepaald. Een experimentele isotherm kan gerelateerd worden aan deze modelstructuur waardoor een accuratere porieanalyse wordt bekomen (Moellmer *et al.*, 2010; Howson, 2011; Quantachrome Instruments, 2010).

In het geval van N₂-fysisorptie wordt het specifiek oppervlak bepaald aan de hand van BET-model. Eigenlijk kan dit model enkel worden toegepast op niet-poreuze materialen of materialen die een brede poriediameter bezitten. In het geval van microporiën is het zeer moeilijk een onderscheid te maken tussen mono- en multilaagvorming. Daarenboven is het bepalen van de referentiewaarde, als maatstaf voor de oppervlaktebedekking, een tweede obstakel. Zo zou bijvoorbeeld de adsorptie in zeer fijne kanalen geïnterpreteerd worden als een éézijdige bezetting van een vlak oppervlak, met onderschatting tot gevolg.

Weergave van de poriedistributie (zie Bijlage A, Figuur A) geeft twee duidelijke verschillen tussen N₂-fysisorptie en Ar-fysisorptie. N₂-fysisorptie geeft geen meetresultaten kleiner dan 1,72 nm, terwijl Ar-fysisorptie de echte kleine microporiën opmeet. Bovendien worden deze zeer kleine microporiën opgemeten bij een hogere relatieve druk, waardoor de heterogeniteit in het staal veel duidelijker wordt opgemeten. Dit vertaalt zich in een veel sterkere variatie van de meting met Ar en het NLDFT-model ten opzichte van N₂ en het BJH-model.

Naast het specifiek oppervlak en poriedistributie vertoont het porievolume eveneens afwijkingen. De toegepaste t-plot-methode haalt informatie uit de isotherm en zet vervolgens de geadsorbeerde hoeveelheid uit in functie van de dikte t, waarbij een niet-poreus materiaal als referentie wordt genomen. Afwijkingen van het lineaire gedrag en/of intercept worden gebruikt ter analyse van de porositeit.

Samengevat kan, bij de aanwezigheid van ultrakleine microporiën ($\pm 0,7$ nm), N₂-fysisorptie met de daarbij horende klassieke modellen enkel dienst doen als ruwe karakterisatietechniek. De gevolgen van de basische behandeling kunnen in beeld gebracht worden. Wanneer echter een gedetailleerde porieanalyse vereist is, wordt best overgeschakeld op Ar-fysisorptie en het NLDFT-model.

6.2 Infraroodspectroscopie met pyridinedesorptie (Pyridine-FTIR)

De zure eigenschappen van de katalysatoren worden opgemeten met *Nicolet 6700-spectrometer* door middel van Fourier-getransformeerde infraroodspectroscopie (FTIR). Hierbij wordt pyridine eerst geadsorbeerd, waarna een temperatuurprogramma voor desorptie van het pyridine-molecule zorgt. Opmeten van het spectrum op diverse momenten geeft vervolgens informatie omtrent het type (Lewis versus Brønsted) en sterkte van de zure sites.

Van de katalysatoren worden eerst plaatjes geperst met afmetingen van 1,6 x 1,1 cm en een maximaal gewicht van 17,6 mg om transmissie te garanderen. Alvorens het materiaal effectief op te meten, wordt een background zonder staal genomen. Vervolgens wordt volgend temperatuurprogramma (met staal aanwezig in de cel) doorlopen:

KT → 400 °C
5 °C/min
60 min @ 400 °C

De reden hiervoor is het verwijderen van water om de effectieve pyridineadsorptie niet te verstoren.

Bij een temperatuur van 50 °C worden vervolgens pulsen met pyridine gegeven gedurende 1 min tot het spectrum geen stijging meer vertoont ten gevolge van additionele adsorptie van pyridine. Hierbij kan verondersteld worden dat het materiaal volledig verzadigd is, waarna gedurende 20 min onder vacuüm het overtollig, zwak gefysisorbeerd pyridine verwijderd wordt. Volgend temperatuurprogramma wordt tijdens de effectieve meting doorlopen, waarbij x achtereenvolgens gelijk is aan 150 °C, 250 °C en 350 °C:

$$50\text{ °C of }150\text{ °C} \rightarrow x\text{ °C}$$

$$5\text{ °C/min}$$

$$20\text{ min @ }x\text{ °C}$$

Na 20 min op de respectievelijke temperatuur te blijven, wordt afgekoeld naar 150 °C om een meting van 256 scans uit te voeren. Meten bij 150 °C geeft geen vertekend beeld in tegenstelling tot hogere temperaturen waarbij eveneens emissies van pyridine plaatsvindt met een onderschatting van het aantal zure sites tot gevolg. Hierna wordt de volgende hogere temperatuur ingesteld, waarbij enkel het sterk geadsorbeerd pyridine op het materiaal achterblijft. Hierdoor wordt relatief gezien een beeld verkregen van de sterkte van de zure sites. De positie van de pieken geven dan weer informatie omtrent het type. Pieken bij 1540 cm⁻¹ en 1450 cm⁻¹ zijn respectievelijk te wijten aan Brønsted en Lewiszure sites. De desbetreffende concentratie wordt bepaald door het oppervlak te bepalen van de overeenkomstige IR-pyridineadsorptiebanden.

6.3 Thermogravimetrische analyse (TGA)

De thermogravimetrische analyse (TGA) wordt uitgevoerd op een TGA Q500 (TA Instruments). De hoeveelheid cokes aanwezig in een (hiërarchische) zeoliet na reactie wordt bepaald door het materiaal in een O₂-rijke omgeving te brengen en volgend temperatuurprogramma te doorlopen:

$$KT \rightarrow 60\text{ °C}$$

$$3\text{ °C/min}$$

$$30\text{ min @ }60\text{ °C}$$

$$60\text{ °C} \rightarrow 800\text{ °C}$$

$$10\text{ °C/min}$$

$$30\text{ min @ }800\text{ °C}$$

Initieel wordt er traag opgewarmd ter verwijdering van het water en de vluchtige componenten. Het massaverlies dat optreedt vanaf 200 °C komt normaal overeen met de hoeveelheid cokes in de desbetreffende zeolieten. Er moet echter worden opgemerkt dat het gewichtsverlies vanaf 200 °C niet altijd volledig te wijten is aan cokes, waardoor telkens best de niet-gereageerde katalysator als referentie wordt genomen om overschatting van het cokesgehalte tegen te gaan.

6.4 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)

ICP-AES is een spectrofotometrische techniek die in dit werk gebruikt wordt om de hoeveelheid Si en Al in het filtraat na de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ - en NaOH-behandeling te bepalen. De metingen worden uitgevoerd op een *Ultima*-toestel. Door middel van een Argon-plasmabron worden elektronen van aanwezige elementen naar een hogere energietoestand gebracht. De terugval van geëxciteerde elektronen naar de grondtoestand gaat gepaard met het uitzenden van energie met een bepaalde golflengte. Deze golflengte wordt opgemeten en is specifiek voor elk element. Zo kunnen Si en Al kwalitatief gemeten worden bij een golflengte van respectievelijk 251,611 nm en 396,152 nm. Door te werken met ijklijnen wordt niet enkel kwalitatieve maar eveneens kwantitatieve informatie bekomen.

Complementair aan het onderzoeken van het filtraat, kan het Si- en Al-gehalte van de zeoliet bepaald worden. De zeoliet moet wel eerst worden afgebroken alvorens de meting effectief kan uitgevoerd worden. Hiervoor wordt 50 mg zeoliet gemengd met 0,5 ml koningswater (3:1-mengsel van geconcentreerd HCl en geconcentreerd HNO_3) en 3 ml HF. Ter bepaling van het Al-gehalte wordt dit gedurende één uur bewaard bij 110 °C, terwijl voor Si de bewaring gebeurt bij kamertemperatuur. Tot slot wordt nog 10 ml bigedestilleerd water en 2,8 g boorzuur toegevoegd, waarna de uiteindelijke meting plaatsvindt.

6.5 High Resolution - Scanning Electron Microscopy (HR-SEM)

HR-SEM is een microscopische techniek ter visualisatie van het oppervlak. Hierbij worden elektronen met een bepaalde potentiaal versneld, waarna de elektronenbundel invalt op het te onderzoeken staal. Diverse fenomenen, zoals het vrijkomen van secundaire elektronen, treden op na het invallen van de elektronenbundel op het staal. Deze secundaire elektronen zijn afkomstig van het oppervlak, waarna door analyse van de detector informatie omtrent het oppervlak wordt verkregen.

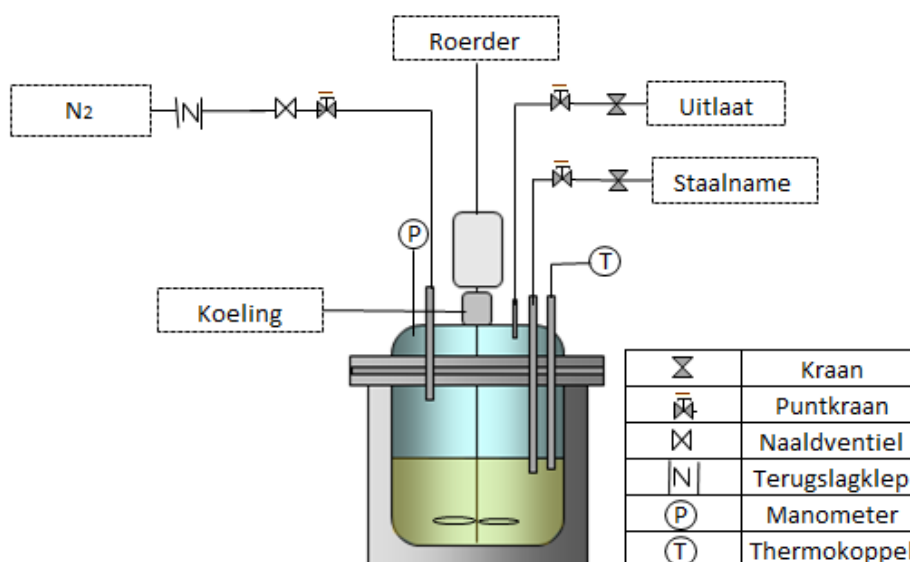
HR-SEM wordt opgemeten met een *Nova NanoSEM 450 (FEI, Hillsboro, OR)*. Hiervoor wordt poeder vermengd met zuiver aceton en aangebracht op een Al-plaatje. Na het drogen van de plaatjes kan het staal gevisualiseerd worden met HR-SEM.

7 Isomerisatiereacties

7.1 Batch reactor

De isomerisatiereactie wordt uitgevoerd in een 50 ml batch Parr-reactor, zoals schematisch weergegeven wordt in Figuur 11. Door middel van veiligheidsringen en een teflon-dichting kan de reactor gasdicht worden afgesloten. Binnen de reactor is een roerder aangebracht ter homogenisatie van het reactiemengsel. De roersnelheid wordt net als de temperatuur met behulp van centrale eenheid ingesteld en gecontroleerd. Naast het instellen en opmeten van de reactiecondities beschikt de reactor over een N₂-inlaat, uitlaat, staalnamekraan en een doorslagklep voor de veiligheid (niet weergegeven in Figuur 11).

Standaard wordt de reactor met 20 g substraat (α -pineen of limoneen) en 0,35 g katalysator gevuld. Na het sluiten van de reactor wordt al het aanwezige O₂ verwijderd door driemaal te flushen met N₂ gedurende één minuut onder roeren. Vervolgens wordt de reactor onder een N₂-atmosfeer van ongeveer 6 bar gebracht. De reactor wordt onder constant roeren verwarmd tot een temperatuur van 150 °C, wat na ongeveer 15 minuten op een constant niveau wordt bereikt. Om de evolutie van de samenstelling op te volgen, wordt er staal genomen na respectievelijk 0, 15, 30, 60, 180 en 360 minuten.



Figuur 11: Schematische voorstelling van de 50 ml batch Parr-reactor.

7.2 Bepaling van de productsamenstelling via gaschromatografie

7.2.1 Chromatografische scheiding

Alvorens het mengsel in de chromatograaf te injecteren, wordt het staal gedurende drie minuten gecentrifugeerd bij 4000 rpm. Op die manier kan de vaste katalysator worden afgescheiden van de reactieproducten. Door middel van een *Hewlett Packard HP 5890* gaschromatograaf wordt het mengsel van producten gescheiden. De GC is uitgerust met een HP 1 kolom (lengte: 60m; diameter: 0,320mm; filmdikte: 1,00 μm), bestaande uit 100 % dimethyl-polysiloxaan. Dit komt neer op een apolaire stationaire fase, waardoor de scheiding voornamelijk gebeurt op basis van verschil in kookpunt (Foubert, 2011). De oven van de GC start bij een temperatuur van 75 °C en stijgt met een snelheid van 3 °C/min tot een temperatuur van 250 °C. De respectievelijke temperatuur van injector en detector bedraagt 280 °C en 300 °C. Als detector wordt gebruik gemaakt van een *Flame Ionization Detector* (FID) (zie 7.2.2).

7.2.2 Analyse chromatogram

De analyse van het chromatogram geeft duidelijke informatie over zowel de identificatie als kwantificatie van de individuele componenten in het reactiemengsel.

De werkelijke identificatie gebeurt door middel van gaschromatografie in combinatie met massaspectroscopie (GC-MS). Bij massaspectroscopie worden de moleculen beschoten door elektronen, waarna fragmentatie plaatsvindt. Op basis van deze fragmentatie kan de chemische verbinding geïdentificeerd worden. Door dezelfde kolom en instelparameters te gebruiken, bij zowel GC als GC-MS, wordt dezelfde volgorde van pieken bekomen. De retentietijd tussen de twee apparaten onderling verschilt doordat bij de GC-MS nog een vacuuminstallatie achteraan de kolom is aangesloten. De retentietijd, bijgevolg afhankelijk van het gebruikte toestel, is karakteristiek voor een bepaalde chemische verbinding, waarmee de samenstelling kan worden nagegaan.

Ter kwantificatie wordt gebruik gemaakt van de respons van de FID-detector, welke evenredig is met het aantal C-atomen dat gebonden is aan H-atomen. Een sensitiviteitsfactor (SF) wordt in rekening gebracht, vermits verschillende componenten een verschillende responsfactor hebben, waardoor de correcte hoeveelheid van de component bepaald wordt. De sensitiviteitsfactor van de belangrijkste terpenen worden bepaald door onderstaande vergelijking, waarbij tetradecaan als externe standaard wordt gebruikt. Na het bepalen van deze sensitiviteitsfactoren, mag deze voor elke component gelijk aan 1 verondersteld worden. Dit is te verklaren vermits deze componenten

gewoon isomeren zijn van elkaar zonder de aanwezigheid van diverse functionele groepen. Wanneer de massa van de externe standaard bij elke analyse nauwkeurig wordt genoteerd kan de onbekende massa van de component bepaald worden.

$SF_x = \frac{A_{ES}/m_{ES}}{A_x/m_x} \quad \rightarrow \quad m_x = \frac{A_x}{A_{ES}/m_{ES}}$ <p style="text-align: center;">A = piekoppervlakte; m = massa van de component (g)</p>	$SF_x = 1$
--	------------

7.2.3 Reactiekaracteristieken

7.2.3.1 Activiteit

De conversie na een bepaalde reactietijd geeft een beeld over de activiteit van de katalysator. De conversie wordt bepaald door Formule 1.

$$\text{Conversie} = \frac{m_{\text{substraat}, t^{\circ}} - m_{\text{substraat}, t}}{m_{\text{substraat}, t^{\circ}}} \cdot 100 \text{ [\%]} \quad (\text{Formule 1})$$

Vermits de activiteit niet constant is gedurende het verloop van de reactie, wordt vaak een vergelijking gemaakt tussen de diverse katalysatoren door middel van initiële activiteit, wat met Formule 2 bepaald wordt. Bijkomende moeilijkheid is het correct in beeld brengen van de activiteit, waarbij het initiële stuk onderhevig is aan de opwarmingsfase naar 150 °C. Dit is de reden waarom in de formule gebruik gemaakt wordt van de richtingscoëfficiënt van de steilste helling in de conversie-tijd plot. Op die manier wordt eigenlijk een soort van “maximale activiteit” (verder altijd benoemd als initiële activiteit) bepaald en wordt een meer correcte vergelijking verwacht tussen de katalysatoren onderling. De 147 in de formule is afkomstig van het feit dat steeds vertrokken wordt van 20 g substraat, rekening houdend met de molaire massa van een C₁₀H₁₆-verbinding, komt dit overeen met 147 mmol.

$$\text{Initiële activiteit [mmol/ g s]} = \frac{147 \cdot \text{maximale rico in conversie-tijd plot} / 100 \left[\frac{\text{mmol}}{\text{s}} \right]}{m_{\text{kata}} [\text{g}]} \quad (\text{Formule 2})$$

Nog een andere manier om de activiteit in rekening te brengen, is door middel van de *turnover frequency* (TOF) (zie Formule 3). Hierbij wordt de activiteit genormaliseerd per aanwezig actieve site. Deze sites worden in rekening gebracht door gebruik te maken van de hoeveelheid Brønstedzuren sites per gram katalysator, bepaald met pyridine-FTIR.

$$\text{TOF [mol/ mol s]} = \frac{\text{Initiële activiteit } \left[\frac{\text{mol}}{\text{g s}} \right]}{c_{\text{brønstedzuren sites}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right]} \quad (\text{Formule 3})$$

7.2.3.2 Selectiviteit

De selectiviteit is de verhouding van de hoeveelheid product gevormd ten opzichte van de hoeveelheid omgezet reagens (zie Formule 4).

$$\text{Selectiviteit} = \frac{m_{\text{product},t}}{m_{\text{substraat},t^{\circ}} - m_{\text{substraat},t}} \cdot 100 [\%] \quad (\text{Formule 4})$$

7.2.3.3 Opbrengst

De opbrengst is het product van de conversie met de selectiviteit. Specifiek wordt dit gedefinieerd als de verhouding van de hoeveelheid gevormd product per hoeveelheid toegevoegd substraat (zie Formule 5).

$$\text{Opbrengst} = \text{Conversie} \cdot \text{Selectiviteit} = \frac{m_{\text{product},t}}{m_{\text{substraat},t^{\circ}}} \cdot 100 [\%] \quad (\text{Formule 5})$$

Deel 3: Resultaten en discussie

8 Inleiding

Deze masterproef heeft tot doel verder inzicht te verwerven in de door het COK-ontwikkelde nieuwe synthesesmethode van hiërarchische USY zeolieten door middel van een basische behandeling. Deze behandelde zeolieten worden vervolgens geëvalueerd in de katalytische valorisatie van terpenen, meer bepaald de zure isomerisatie van α -pineen en limoneen.

In het eerste hoofdstuk wordt de invloed van de basische behandeling op de poriearchitectuur, zuurheid en morfologie beschreven. Voornamelijk de invloed van de behandelingstijd met een vaste $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -concentratie van 0,02 M bij een USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) wordt onderzocht. Eerst wordt de evolutie van de poriën besproken door middel van metingen met Ar- en N_2 -fysisorptie. Ook wordt een vergelijking gemaakt tussen de bekomen poriearchitecturen na $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling (Philippaerts *et al.*, 2011) en NaOH-behandeling (de Jong *et al.*, 2010; Verboekend *et al.*, 2012). Tot slot wordt in dit hoofdstuk ingezoomd op de evolutie in zuurheid (Pyridine-FTIR) en morfologie (HR-SEM) ten gevolge van de basische behandelingen.

In het tweede hoofdstuk worden de verschillende hiërarchische zeolieten geëvalueerd in de katalytische zure isomerisatie van α -pineen. Er wordt gestart met een verkennend onderzoek waarin filmdiffusielimitatie en enkele standaard gebruikte commerciële katalysatoren getest worden. Vervolgens worden verschillende hiërarchische USY zeolieten ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) getest om na te gaan welke basische behandeling en dus welke specifieke karakteristieken van het dragermateriaal (poriearchitectuur, zure eigenschappen) noodzakelijk zijn voor een efficiënte en selectieve omzetting van terpenen. Hierbij moet bij een voldoende hoge activiteit, een hoge opbrengst aan nuttige producten gesynthetiseerd worden. Een stabiele katalysator en koolstofbalans vormt in dit hoofdstuk een uitermate belangrijke evaluatieparameter. Referentiewaarde doorheen dit hoofdstuk is de met 5 wt% sulfaatbeladen TiO_2 , de op dit ogenblik commercieel gebruikte katalysator in de isomerisatie van α -pineen.

Het derde en laatste resultatenhoofdstuk concludeert welke katalysatoreigenschappen en reactiecondities cruciaal zijn om selectief bepaalde (groepen van) producten te synthetiseren. Onder andere Ru-beladen katalysatoren en *grafting* van heteroatomen worden getest met het oog op een hogere selectiviteit aan nuttige producten vertrekkende uit α -pineen of limoneen. Deze resultaten leiden daarenboven tot een beter beeld van het reactienetwerk.

9 Basische behandeling

In dit hoofdstuk wordt de commerciële USY zeoliet (CBV 780, Si/Al = 40) met $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ behandeld gedurende variërende contacttijden. De bekomen zeolieten worden vervolgens gekarakteriseerd met behulp van Ar-fysisorptie, N_2 -fysisorptie, ICP-AES, Pyridine-FTIR en HR-SEM. Een vergelijkende studie wordt gemaakt tussen de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling en NaOH-behandeling.

De keuze voor de USY zeoliet (Si/Al = 40) komt voort uit voorgaand onderzoek op het COK. Hieruit blijkt dat wanneer gekozen wordt voor een zeoliet met een lagere Si/Al-verhouding, een zwaardere behandeling (langere behandelingstijd en/of hogere $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -concentratie) vereist is (Van Aelst & Sels, 2012). Een lagere Si/Al-verhouding komt overeen met meer negatieve ladingen wat de OH^- ionen (afkomstig van NH_4OH) moeilijker maakt om binnen te dringen in het katalysator-*framework*. Het is belangrijk om te vermelden dat de gebruikte commerciële USY zeoliet (Si/Al = 40) verkregen wordt na een opeenvolging van stoom- en zure behandelingen uitgaande van een standaard Y zeoliet. Deze behandelingen geven aanleiding tot dealuminatie en resulteren in de vorming van mesoporiën met een diameter van 20 à 30 nm. De commerciële USY zeoliet is bijgevolg al een hiërarchisch materiaal, aangezien het naast de submicroporeuze microporiën ook grotere mesoporiën bevat. Echter, deze poriën zijn niet geïnterconnecteerd, maar komen eerder voor als interne holten in de zeoliet, waardoor de gevormde mesoporiën niet bijdragen tot een verbeterde diffusie van de substraten naar de actieve sites gesitueerd in de microporiën.

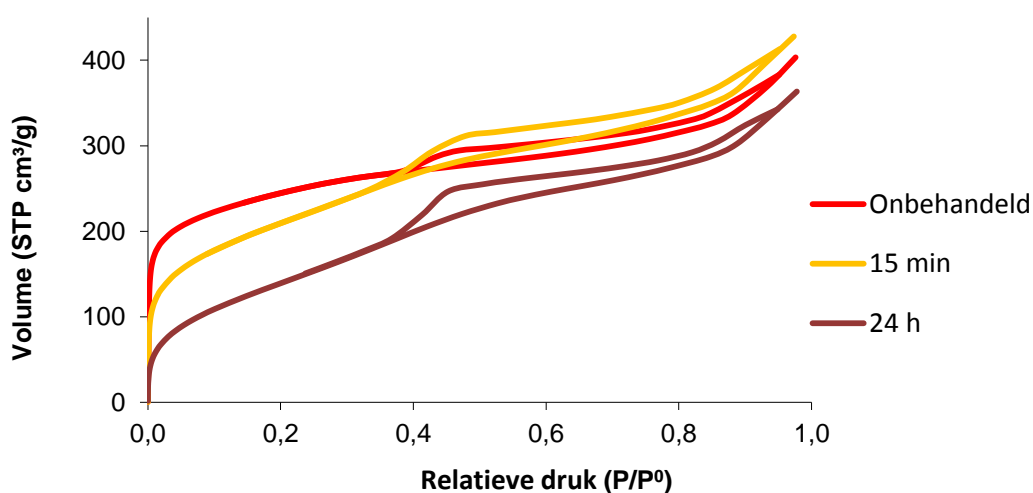
9.1 Invloed op poriearchitectuur

Het onderzoek van Philippaerts *et al.* (2011) concludeert dat de basische $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling zorgt voor de creatie van hiërarchische zeolieten met grote microporiën van ± 2 nm. Naast deze grote microporiën bevatten deze zeolieten nog hun oorspronkelijke microporiën van 0,7 nm en mesoporiën van 20 à 30 nm. De vorming van de grote microporiën wordt in dit hoofdstuk in kaart gebracht via variatie van de behandelingstijd bij een constante $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -concentratie van 0,02 M.

9.1.1 Invloed behandelingstijd bij $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling

De porositeit van de hiërarchische zeolieten wordt opgemeten met behulp van Ar-fysisorptie. Naast de commerciële USY zeoliet (Si/Al = 40) worden de meeste $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde katalysatoren onderzocht met Ar-fysisorptie. In Figuur 12 staan de isothermen van de USY zeolieten na een $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -

behandelingstijd van respectievelijk 0 min, 15 min en 24 h. De isothermen zijn volgens de IUPAC-classificatie voor alle gevallen type IV isothermen en worden gekarakteriseerd door een initieel sterke stijging, wat wijst op de aanwezigheid van microporiën. Na deze initiële stijging wordt een hysteresislus waargenomen, wat een gevolg is van de reeds aanwezige mesoporiën gevormd tijdens de stoming gedurende de synthese van de commerciële USY zeoliet. Opvallend is wel dat naarmate de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelingstijd toeneemt een daling kan worden waargenomen in de initieel sterke stijging van de isotherm. Dit wijst erop dat het volume van de microporiën van 0,7 nm afneemt. Tweede opvallend element is dat het totaal porievolume nauwelijks varieert naargelang de behandelingstijd. Het DFT-model, toegepast op de Ar-fysisorptiemetingen, bevestigt de omzetting van de kleine microporiën ter vorming van grotere poriën. Hierbij blijft het totale porievolume behouden.



Figuur 12: Invloed van de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelingstijd op de poriearchitectuur: Ar-fysisorptie isothermen van de onbehandelde, met 15 min en 24 h $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeoliet.

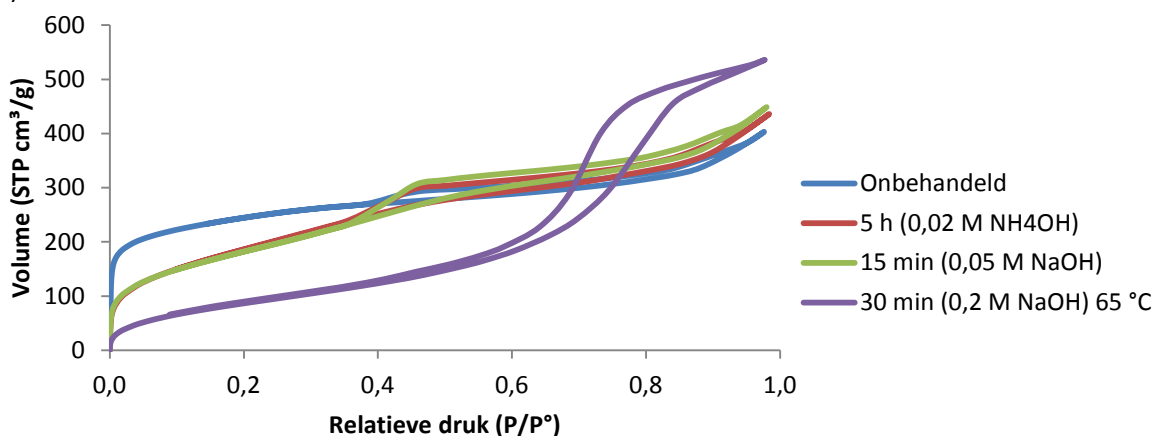
De poriedistributie, bepaald via DFT-model op basis van Ar-fysisorptie bevestigt inderdaad de omzetting van kleine microporiën rond de 0,7 nm naar grotere poriën, namelijk kleine mesoporiën van 2 à 6 nm, door de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling (zie Bijlage B, Figuur B). Deze evolutie vertaalt zich verder bij de uitzetting van het porievolume en specifiek oppervlak in functie van de behandelingstijd (zie Bijlage B, Figuur C). Hieruit kan duidelijk afgeleid worden dat het porievolume en specifiek oppervlak van de microporiën daalt, terwijl deze van de mesoporiën toeneemt. Opvallend is dat de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling voornamelijk de poriearchitectuur beïnvloedt tijdens een korte behandelingstijd (15 min). Bij langere behandelingstijden treedt er nog nauwelijks verandering op in de poriearchitectuur. Een maximaal volume aan mesoporiën wordt bekomen na 5 h behandelingstijd. Voor langere behandelingen wordt terug een daling in porievolume en specifiek oppervlak van de mesoporiën waargenomen. Het totaal porievolume (som microporiën en mesoporiën) is vrij

onafhankelijk van de uitgevoerde behandeling. Het specifiek oppervlak daarentegen kent een enorme daling. Dit is te wijten aan het feit dat de vorming van grotere poriën gepaard gaat met een lager specifiek oppervlak.

Er kan besloten worden dat de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling gepaard gaat met de omzetting van kleine microporiën naar mesoporiën van 2 à 6 nm. Op die manier wordt verwacht de toegankelijkheid van de actieve sites te verbeteren. De hypothese is dat de verbetering in toegankelijkheid leidt tot een hogere activiteit van de katalysator door het verhogen van de katalysatorefficiëntie. Deze hypothese wordt getoetst door middel van een testreactie met terpenen (zie hoofdstuk 10).

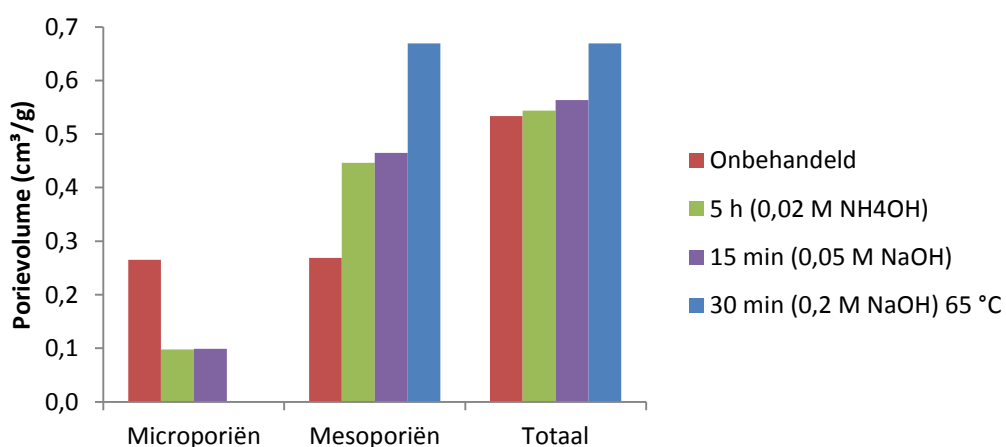
9.1.2 Vergelijking met NaOH-behandeling

In deze sectie wordt een vergelijking gemaakt tussen de COK-ontwikkelde $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling en de in de literatuur beschreven NaOH-behandeling volgens de Jong *et al.* (2010) en Verboekend *et al.* (2012). In Figuur 13 staan de isothermen van de twee respectievelijke NaOH-behandelingen weergegeven. Deze basische behandeling behoudt, net als de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling, een type IV isotherm. Ook hier vindt een daling van het volume aan microporiën plaats, terwijl het totaal porievolume behouden blijft. Belangrijk is de veel sterkere daling van het initiële stuk van de isotherm bij de NaOH-behandelde zeoliet volgens Verboekend *et al.* (2012) ten opzichte van deze van de Jong *et al.* (2010) en de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling. Dit is te wijten aan de veel strengere condities, namelijk een hogere concentratie (0,2 M), langere behandelingstijd (30 min) en hogere temperatuur (65 °C).



Figuur 13: Invloed van de basische behandeling op de poriearchitectuur: Ar-fysisorptie isothermen van de onbehandelde, met 5 h $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M), met 15 min NaOH (0,05 M) volgens de Jong *et al.* (2010) bij kamertemperatuur en met 30 min NaOH (0,2 M) bij 65 °C volgens Verboekend *et al.* (2012) behandelde H-USY(40) zeoliet.

Figuren 13 en 14 bevestigen dat bij beide NaOH-behandelingen het volume aan microporiën daalt ter vorming van mesoporiën, analoog aan de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling. Echter, het verschil in behandelingstijd, concentratie base en temperatuur vertaalt zich duidelijk in een verschil in poriedistributie. Zo zijn volgens de methode van Verboekend *et al.* (2012) (30 min behandeling met een 0,2 M NaOH-oplossing bij 65 °C) alle microporiën verdwenen, terwijl een mildere behandeling (15 min met een 0,05 M NaOH-oplossing bij kamertemperatuur) slechts een deel van de microporiën omzet naar mesoporiën. Uit Figuren 13 en 14 blijkt ook dat een 0,02 M $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling van 5 h aanleiding geeft tot een gelijkaardige poriearchitectuur als een 0,05 M NaOH-behandeling gedurende 15 min (de Jong *et al.*, 2010).



Figuur 14: Vergelijking van de poriedistributie van de onbehandelde, met 5 h $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M), met 15 min NaOH (0,05 M) volgens de Jong *et al.* (2010) bij kamertemperatuur en met 30 min NaOH (0,2 M) bij 65 °C volgens Verboekend *et al.* (2012) behandelde H-USY(40) zeoliet.

Om het effect van de basische behandeling nog duidelijker te kunnen evalueren, wordt de poriedistributie uitgezet in stappen van 1,2 nm (zie Bijlage B, Figuur D). De keuze voor deze grenswaarde komt voort uit de diameter van de kooien bij een USY zeoliet. Een mogelijk hypothese is dat de basische behandeling zorgt voor de combinatie van enkele kleine kooien tot één grote kooi. Uitgaande van deze hypothese, heeft een basische behandeling met langere behandelingstijd, hogere concentratie base en hogere synthesesetemperatuur de vereniging van meerdere kooien tot gevolg. Zo is bij een milde $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling gedurende een korte tijdsperiode, een omzetting waar te nemen van de initiële microporiën naar mesoporiën (3 à 5 nm). Een hogere concentratie (de Jong *et al.*, 2010) of een langere behandelingstijd (bv. 5 h $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling) zorgt voor de omzetting van de kleine microporiën naar al iets grotere mesoporiën (4 à 6 nm). Nog zwaardere behandelingen (Verboekend *et al.*, 2012) heeft de vorming van nog grotere mesoporiën (6 à 10 nm) tot gevolg. Door middel van een gerichte behandelingstijd met een $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling kan een gerichte variatie aan

poriedistributie gerealiseerd worden (zie Bijlage B, Figuur D). Op die manier kan de behandelingstijd gevarieerd worden naargelang de gewenste eigenschappen van de katalysator. Een kanttekening hierbij is dat de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling niet enkel invloed heeft op de poriedistributie maar onder andere ook op de zure eigenschappen (zie 9.3). Het is de som van alle eigenschappen die de performantie van de katalysator bepaalt.

In de literatuur staat een basische behandeling vaak gekend als een desilicatieproces. Volgens Philippaerts *et al.* (2012) vindt geen uitgesproken desilicatie of dealuminatie plaats, eerder een herstructurering van de zeoliet met een andere poriearchitectuur tot gevolg. Deze conclusie werd getrokken door 1 g zeoliet met 0,02 M $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ te behandelen. In Tabel 7 staat de ICP-AES-data voor de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40), opgeschaald naar een procedure met 2,5 g zeoliet. Belangrijke waarneming is de opgemeten Si/Al-verhouding van 47,7 van de onbehandelde USY zeoliet, welke normaliter 40 bedraagt volgens de producent.

Na afscheiding van het materiaal en de basische $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -oplossing wordt in het filtraat bij de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling initieel (behandeling van 5 en 15 min) een uitloging van $\pm 8\%$ Si en $\pm 0\%$ Al opgemeten. De waarneming wordt bevestigd door een daling van de Si/Al-ratio van de bekomen hiërarchische zeoliet. Opvallend is dat bij een langere $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling een daling in uitloging en stijging in Si/Al-ratio wordt opgetekend. Vermoedelijk vindt initieel een zekere uitloging van het Si plaats waarna herstructurering plaatsvindt en een gedeelte van het oorspronkelijk uitgeloopte Si terug wordt opgenomen/ afgezet in het hiërarchische materiaal. Hypothese is een soort van evenwichtinstelling tussen enerzijds Si-uitloging en anderzijds heropname/ herstructurering/ afzetting van Si-deeltjes in het materiaal.

Tabel 7: Si/Al-verhouding van het materiaal en % Si uitgeloopt aanwezig in het filtraat van de onbehandelde en drie met $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeolieten, bepaald met ICP-AES.

Katalysator	Si/Al	% Si uitloging
Onbehandeld	47,7	0
5 min	40,3	8,2
15 min	41,2	8,3
16 h	43,1	5,3

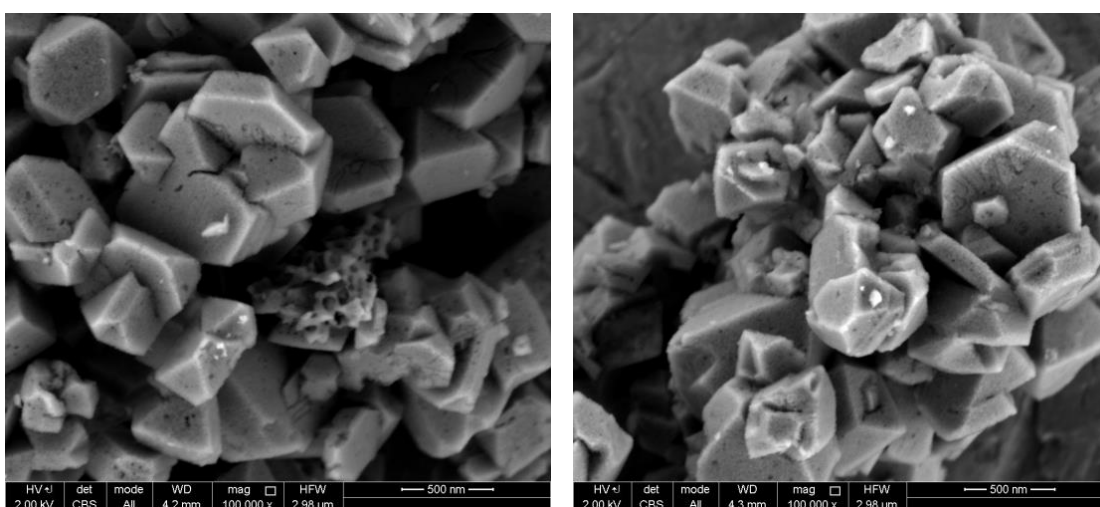
Bij de NaOH-behandelde zeolieten wordt een sterkere daling van de Si/Al-ratio waargenomen. Zo wordt volgens de procedure van de Jong *et al.* (2010) en Verboekend *et al.* (2012) respectievelijk een ratio van 39,6 en 35,2 bekomen.

Er kan geconcludeerd worden dat de $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandeling toch gepaard gaat met een lichte desilicatie van het materiaal afhankelijk van de uitgevoerde behandelingstijd. Vermoedelijk vindt een evenwicht plaats tussen Si-uitloging en heropname/ herstructurering/ afzetting van Si-deeltjes. Strengere basische behandelingen resulteren in meer uitloging, met een grotere hoeveelheid massaverlies door uitloging van het moedermateriaal tot gevolg.

9.2 Invloed op morfologie

Eerder onderzoek met X-stralen diffractie (XRD) gaf aan dat de $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandeling gepaard gaat met verlies aan kristalliniteit. De karakteristieke faujasietpieken dalen in intensiteit, terwijl een amorfe bult en een intense piek bij zeer kleine hoeken verschijnen. Deze sterke piek kan wijzen op ordening op grotere afstand. Analyse met *small angle X-ray scattering* (SAXS) gaf echter geen regelmatige ordening aan (Van Aelst & Sels, 2012).

Met XRD en SAXS wordt de morfologie bekeken op zeer kleine schaal ($\pm 0,1$ à 100 nm). Er kan gesteld worden dat met *high resolution - scanning electron microscopy* (HR-SEM) wordt overgeschakeld van het nanometerbereik naar het micrometerbereik. In Figuur 15 worden respectievelijk de beelden, verkregen met HR-SEM, van de onbehandelde en de met 16 h $0,02$ M $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandelde USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) weergegeven. Hierbij kunnen nog net de grote mesoporiën onderscheiden worden die voorkomen ten gevolge van de stoming, karakteristiek aan synthese van de USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$). Op het gebied van morfologie kunnen geen significante verschillen opgetekend worden.



Figuur 15: Vergelijking morfologie op basis van HR-SEM beelden van de onbehandelde (links) en met 16 h $\text{NH}_3(\text{aq})$ ($0,02$ M) behandelde (rechts) H-USY(40) zeoliet.

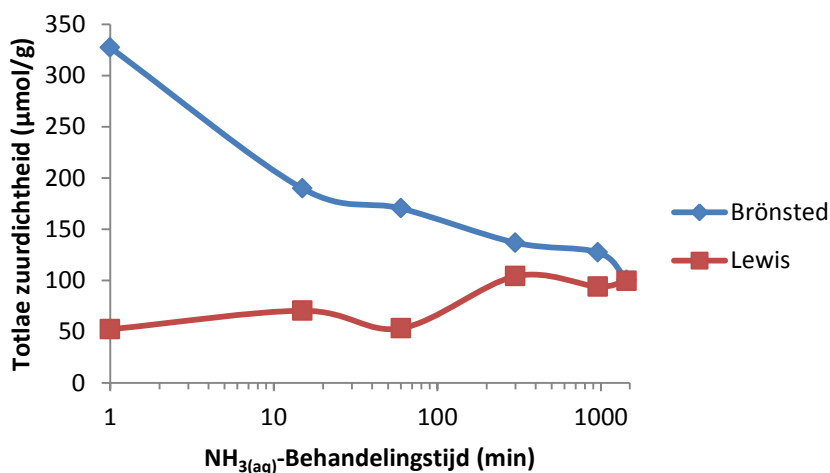
Er kan geconcludeerd worden dat de waargenomen amorfisatie met behulp van XRD niet bevestigd wordt door middel van HR-SEM. Mogelijks zal het gebruik van *transmission electron microscopy* (TEM) wel amorfisatie bevestigen omwille van een hogere resolutie. Een andere plausibele verklaring is dat de structuurverandering voornamelijk aan de binnenkant plaatsvindt.

9.3 Invloed op zuurheid

De zure eigenschappen van de $\text{NH}_3(\text{aq})$ - en NaOH-behandelde zeolieten worden geëvalueerd aan de hand van pyridine gebaseerde infraroodspectroscopie. Zowel het type (Brønsted versus Lewiszuurheid) en de sterkte van de respectievelijke katalysatoren worden besproken. In het eerste hoofdstuk wordt de invloed van de behandelingstijd besproken bij de met 0,02 M $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40). In het tweede hoofdstuk wordt de vergelijking gemaakt met NaOH-behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40) volgens de Jong *et al.* (2010) en Verboekend *et al.* (2012).

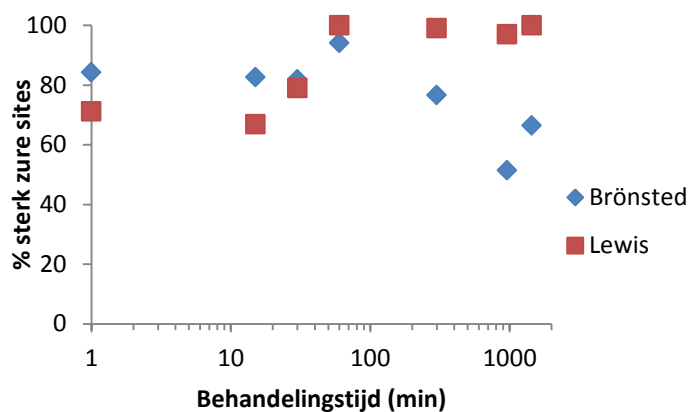
9.3.1 Invloed behandelingstijd bij $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandeling

De invloed van de $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandeling op de zure eigenschappen is uitermate belangrijk om in kaart te brengen, vermits de invloed van zure sites in katalytische processen van enorm belang zijn. Naarmate de behandelingstijd toeneemt, wordt een daling in Brønstedzuurheid en stijging in Lewiszuurheid waargenomen (zie Figuur 16). Het is gekend dat een basische behandeling op een zeoliet Aluminium uit het rooster neemt en dit als EFAL afzet op de structuur. Aluminium in het rooster gaat gepaard met Brønstedzure sites terwijl EFAL gepaard gaat met Lewiszure sites. Een langere behandeling creëert meer EFAL, wat bevestigd wordt met Pyridine-FTIR.



Figuur 16: Invloed van behandelingstijd op de zure eigenschappen. Totale Brønsted en Lewiszuurdichtheid van de onbehandelde en vijf met $\text{NH}_3(\text{aq})$ (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeolieten, bepaald met pyridine-FTIR.

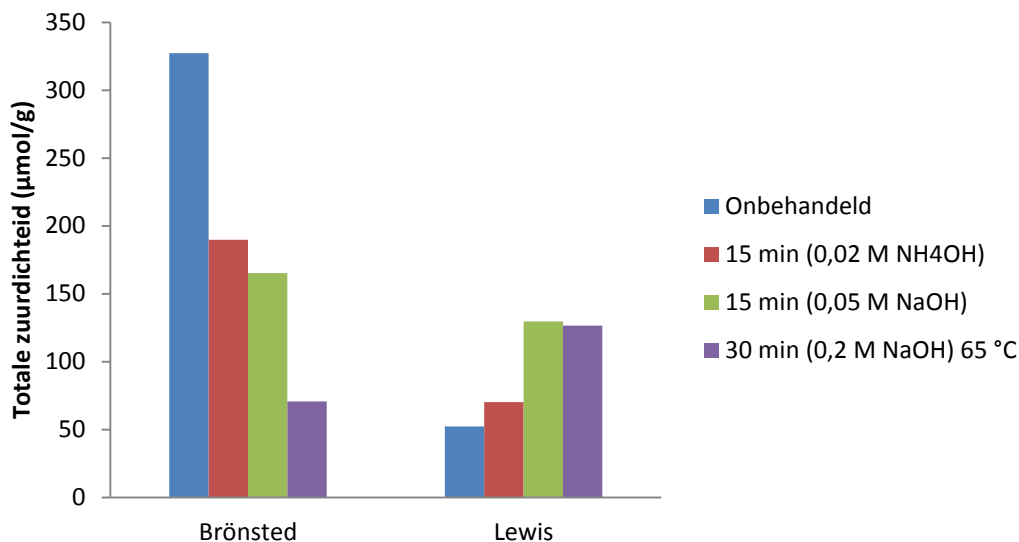
Als relatief het percentage sterke zure sites, opgemeten met pyridine-FTIR na blootstelling aan een temperatuur van 350 °C, wordt genomen ten opzichte van het totaal aantal zure sites, wordt een opvallende trend waargenomen. Naarmate de behandeling langer duurt zijn er relatief gezien minder sterke Brønstedzure sites en meer sterke Lewiszure sites (zie Figuur 17). Blijkbaar zorgt de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling voornamelijk voor de omzetting van sterke Brønstedzure naar sterke Lewiszure sites. Een realistische hypothese voor dit waargenomen fenomeen is het geïsoleerde voorkomen van Brønstedzure sites, welke sterker zijn naarmate minder Aluminium in het *framework* aanwezig is. De lagere dichtheid aan Aluminium brengt tegelijk een lagere lading met zich mee, waardoor de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling eenvoudiger het *framework* kan “aantasten” (door minder repulsie van gelijke ladingen). De isolatie van deze zure sites maakt dat de omzetting naar EFAL eveneens gepaard gaat met sterke Lewiszure sites. De waarneming dat voornamelijk sterke Brønstedzure sites specifiek aangetast worden en omgezet worden naar sterke Lewiszure sites moet echter genuanceerd worden. Een USY zeoliet (Si/Al = 40) bevat standaard weinig zwakke zure sites, waardoor deze trend pas met zekerheid bevestigd kan worden door zeolieten te testen met meer zwakke zure sites, bijvoorbeeld USY zeolieten met een lagere Si/Al-verhouding.



Figuur 17: Percentage sterke Brønsted en Lewiszure sites ten opzichte van het totaal aantal Brønsted en Lewiszure sites van de onbehandelde en drie met $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeolieten, bepaald met pyridine-FTIR. Het totaal aantal en de sterke zure sites worden respectievelijk bepaald na behandeling bij 150 °C en 350 °C met pyridine-FTIR.

9.3.2 Vergelijking met NaOH-behandeling

In Figuur 18 kan een analoge trend van de zure eigenschappen bij basische NaOH-behandelingen worden waargenomen, meer bepaald een daling in Brønstedzuurheid en stijging in Lewiszuurheid. Naarmate een zwaardere behandeling wordt uitgevoerd (hogere concentratie, langere behandelingstijd of hogere temperatuur) is de opgemeten verandering sterker. Zo is het verlies aan Brønstedzuurheid veel groter bij het uitvoeren van de procedure volgens Verboekend *et al.* (2012). Daarentegen kan de COK-ontwikkelde $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling op een gecontroleerde manier, door variatie in behandelingstijd, een al dan niet sterkere variatie realiseren in Brønsted en Lewiszure sites.



Figuur 18: Vergelijking totale Brønsted en Lewiszuurdichtheid, bepaald met pyridine-FTIR van de onbehandelde, met 15 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M), met 15 min NaOH (0,05 M) volgens de Jong et al. (2010) bij kamertemperatuur en met 30 min NaOH (0,2 M) bij 65 °C volgens Verboekend et al. (2012) behandelde H-USY(40) zeoliet.

9.4 Besluit

De COK-ontwikkelde $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling heeft invloed op diverse eigenschappen van de USY zeoliet (Si/Al = 40). Op het gebied van poriearchitectuur worden microporiën van $\pm 0,7$ nm omgezet naar mesoporiën van 2 à 6 nm. Dit gebeurt op een niet gestructureerde manier, vermits eerder onderzoek amorfisatie kon vaststellen op basis van XRD en SAXS. Deze amorfisatie vindt vermoedelijk plaats aan de binnenkant of op zeer kleine schaal, vermits HR-SEM geen bevestiging van dit fenomeen geeft. Een mogelijke hypothese voor het mechanisme van deze milde basische behandeling is een lichte Si-uitloging waarna vrij vlug een gedeeltelijke herinbouw/afzetting van Si-deeltjes plaatsvindt. Dit alles gaat gepaard met een samenvoeging van verschillende kooien tot één grotere superkooi. Deze hypothese moet met andere karakterisatietechnieken verder bevestigd worden. Tot slot zorgt de basische $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling voor een daling in Brønstedzuurheid en stijging in Lewiszuurheid door de creatie van EFAL.

Vergelijking met NaOH-behandelingen geven aan dat strengere condities aanleiding geven tot een meer uitgesproken verandering van het moedermateriaal met betrekking tot zuurheid, poriearchitectuur en Si-uitloging. De $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling is kortom een subtielere en meer gecontroleerde aanpak om USY zeolieten hiërarchisch te maken, waarbij de behandelingstijd eenvoudig gevarieerd kan worden naargelang de gewenste eigenschappen. Extra voordeel van de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling is het onmiddellijk verkrijgen van de hiërarchische zeoliet in de zure vorm, terwijl bij NaOH eerst nog een protonuitwisseling moet plaatsvinden.

10 Ontwerp van een nieuw katalytisch proces

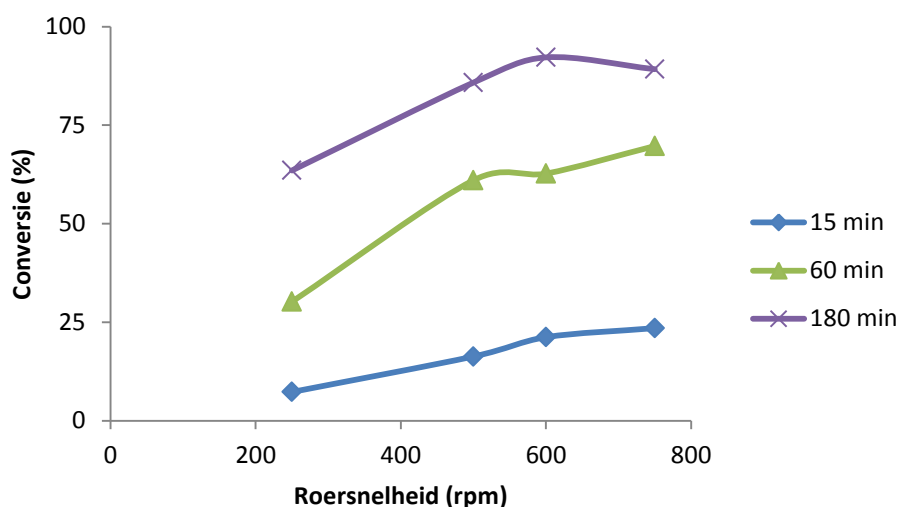
In dit hoofdstuk worden de verschillende (hiërarchische) zeolieten geëvalueerd in de katalytische isomerisatie van α -pineen. Dit met het zicht op de aanwending van reststromen, zoals onder andere *crude sulfate turpentine* (CST), in de synthese van hoogwaardige chemicaliën. Ondermeer kamfeen, α -terpineen en *p*-cymeen zijn frequent gebruikte chemicaliën in de farmacie, geur- en smaakindustrie.

In dit deel wordt eerst filmdiffusielimitatie onderzocht ter bepaling van de randcondities. Op die manier wordt geen vertekend beeld verkregen omwille van eenvoudig te controleren fenomenen zoals filmdiffusie. Eénmaal de juiste condities via experimenten en de literatuur bepaald worden, kan een verkennend onderzoek worden uitgevoerd. Dit staat beschreven in het tweede deelhoofdstuk en onderzoekt welke commerciële katalysatoren het op gebied van activiteit goed doen in de zure isomerisatie van α -pineen. In een derde luik wordt de met base behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40) geëvalueerd. Hierbij wordt getracht de karakterisatie, beschreven in hoofdstuk 9, te linken aan de resultaten verkregen uit de isomerisatiereactie. Evaluatieparameters voor de katalysatoren in dit proces zijn veelal de initiële activiteit en opbrengst aan nuttige producten. In het vierde luik wordt misschien wel de belangrijkste evaluatieparameter in kaart gebracht, namelijk de stabiliteit. Hierbij worden het *coke*sgehalte en de regeneratiecondities nagegaan. Referentiewaarde doorheen dit hoofdstuk is de industrieel gebruikte met 5 wt% sulfaatbeladen TiO₂-katalysator.

10.1 Filmdiffusielimitatie

Een voorname reden om hiërarchische zeolieten te screenen in de zure isomerisatie van α -pineen is de betere toegankelijkheid van de actieve sites. Reeds in de literatuur werd een verhoogde activiteit waargenomen door het verbeteren van de toegankelijkheid (Mokrzycki *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2009). Zaken zoals poriediffusielimitatie zijn inherent vastgelegd door de grenzen van de gebruikte katalysator. Filmdiffusielimitatie daarentegen kan uitgeschakeld worden door het juiste design van de reactorcondities, in dit geval de roersnelheid (Sels, 2013). Wanneer de roersnelheid te laag wordt ingesteld, zijn de actieve zure sites niet perfect bereikbaar volgens de vastgelegde grenzen van de katalysator. Kortom om een correct beeld te krijgen in de evaluatie van de activiteit moeten fenomenen zoals filmdiffusie uitgesloten worden. Zoniet zou de gerealiseerde, verhoogde toegankelijkheid onderschat worden.

De opzet van deze metingen is op zoek te gaan naar de minimale roersnelheid, waarbij geen effect wordt waargenomen op de activiteit. Deze randconditie wordt bepaald door een onbehandelde USY zeoliet (Si/Al = 40) te testen in de zure isomerisatie van α -pineen bij verschillende tijdstalen (zie Figuur 19). Bij lage roersnelheden is de conversie lineair afhankelijk van de roersnelheid. Bij een roersnelheid van ± 500 à 600 rpm kan een knikpunt worden waargenomen, waarna geen significante verhoging van de activiteit op te merken valt. Op basis van deze data blijkt een minimale roersnelheid van 600 rpm essentieel, waardoor komende reacties voor de zekerheid bij een roersnelheid van 750 rpm worden uitgevoerd. Dit resultaat, bekomen met de USY zeoliet (Si/Al = 40), wordt uitgebreid tot alle katalysatoren.



Figuur 19: Conversie uitgezet in functie van roersnelheid bij de zure isomerisatie van α -pineen met onbehandelde H-USY(40) zeoliet als katalysator ter bepaling van filmdiffusielimitatie. Staalname bij respectievelijk 15 min, 60 min en 180 min. Reactiecondities: 20 g α -pineen en 0,35 g katalysator bij 150 °C onder N_2 -atmosfeer.

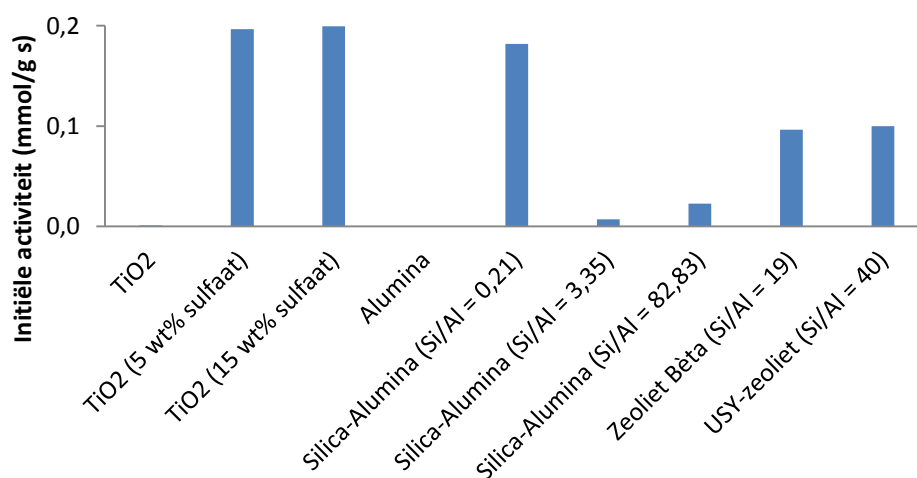
10.2 Vergelijking industriële katalysatoren

In de literatuur zijn reeds een hele reeks katalysatoren geëvalueerd in de zure isomerisatie van α -pineen (zie Tabel 2). Om een volledig overzicht te geven bij gelijkaardige reactiecondities en ter aftasting van de mogelijkheden worden enkele veel gebruikte katalysatoren met elkaar vergeleken in de isomerisatiereactie van α -pineen. De bekomen resultaten vormen referentiewaarden, waaraan de met $NH_{3(aq)}$ (0,02 M) behandelde USY zeolieten (Si/Al = 40) gespiegeld worden. Alle hieronder beschreven reacties werden uitgevoerd met 20 g substraat en 0,35 g katalysator bij 150 °C onder een N_2 -atmosfeer. De blanco-reactie (zonder katalysator) realiseert na 6 h reactie slechts 1 % conversie.

10.2.1 Verkennend onderzoek

In dit verkennend onderzoek wordt de industrieel gebruikte TiO_2 -katalysator voor de omzetting van α -pineen naar kamfeen geëvalueerd. Deze wordt zowel onbeladen als beladen met respectievelijk 5 wt% en 15 wt% sulfaatgroepen getest. Hiernaast wordt ook zeoliet Bèta ($\text{Si}/\text{Al} = 19$), USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) en amorfe silica-alumina's met verschillende Si/Al -verhouding gescreend. In Figuur 20 worden de initiële activiteiten in de isomerisatie van α -pineen voor de divers gescreende katalysatoren vergeleken.

Een eerste vaststelling is de zeer lage activiteit van de onbeladen TiO_2 , welke enkel Lewiszure en geen Brønstedzure sites bevat. Dit bevestigt de stelling dat een protondonor (Brønstedzuur) nodig is ter initiatie van de reactie vertrekkende uit α -pineen (Flores-Holguín *et al.*, 2008). Eénmaal de TiO_2 beladen wordt met sulfaatgroepen worden Brønstedzure sites geïntroduceerd die leiden tot een veel hogere activiteit. Een analoog fenomeen wordt waargenomen bij alle andere katalysatoren, waarbij de initiële activiteit steeds hoger ligt naarmate er meer Brønstedzure sites aanwezig zijn. Een tweede belangrijke vaststelling is dat de initiële activiteit in vergelijking met de sulfaatbeladen TiO_2 lager ligt voor de andere commerciële katalysatoren. Wel wordt met de amorfe silica-alumina ($\text{Si}/\text{Al} = 0,21$) een vrij hoge activiteit van 0,18 mmol/g s verkregen. Daarnaast kent de zeoliet β ($\text{Si}/\text{Al} = 19$) en USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) ook een vrij degelijke activiteit. Een duidelijk stijgende trend in activiteit, door het toenemend aantal Brønstedzure sites, is waar te nemen naarmate meer Al aanwezig is in het materiaal. Naast Brønstedzuurheid is het aantal, de sterkte en toegankelijkheid van de zure sites van essentieel belang voor een hoge activiteit. De sulfaatbeladen TiO_2 -katalysatoren hebben een initiële activiteit van ongeveer 0,20 mmol/g s, terwijl deze bij de USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) slechts 0,10 mmol/g s bedraagt.



Figuur 20: Initiële activiteit in de isomerisatie van α -pineen in functie van de gebruikte commerciële katalysator. Reactiecondities: 20 g α -pineen en 0,35 g katalysator bij 150 °C onder N_2 -atmosfeer.

De GC-analyse van de verschillende reacties geven een uitgebreide waaier aan producten, welke kunnen onderverdeeld worden in de polycyclische en monocyclische componenten. In Tabel 8 staat de opbrengst aan respectievelijk nuttige producten voor de meest actieve commerciële katalysatoren. Vermits deze gescheiden kunnen worden met de gaschromatograaf, zullen de juiste scheidingstechnieken een mengsel aan terpeenmoleculen kunnen opzuiveren tot geïsoleerde componenten. Vandaar is de zoektocht naar de geschikte katalysator gericht op een hoge activiteit met de vorming van een gamma aan nuttige producten, waarbij de katalysator de nodige stabiliteit vertoont. Tabel 8 toont aan dat na 90 % conversie de totale som aan nuttige producten ongeveer 80 % bedraagt voor alle geteste katalysatoren. Wel kan een variatie aan monocyclische en polycyclische producten worden vastgesteld, wat voornamelijk te wijten zou zijn aan het type en sterkte van de zure sites bij de respectievelijke materialen (zie hoofdstuk 11.2.1 ; Severino *et al.*, 1996; Comelli *et al.*, 2005; Ecomier *et al.*, 2003). Opvallend is wel het meer selectieve gedrag van TiO₂ (5 wt% sulfaat) voor de polycyclische terpenen, terwijl de USY zeoliet (Si/Al = 40) selectief de monocyclische vormt.

Tabel 8: Opbrengst aan nuttige monocyclische en polycyclische terpeenmoleculen voor enkele commerciële katalysatoren bij ongeveer 90 % conversie.

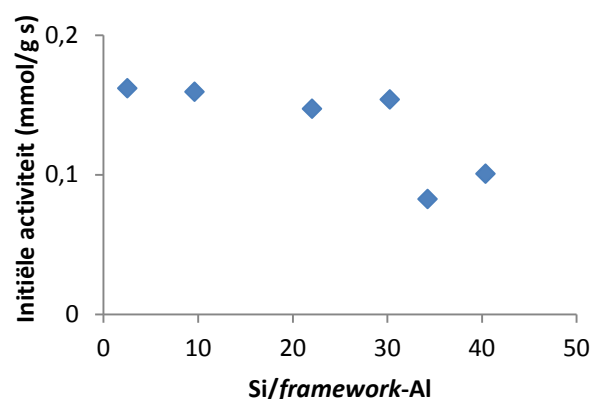
Katalysator	Tijd (min)	Conversie (%)	Opbrengst Monocyclische producten ^{a*} (<i>p</i> -cymeen ; α -terpineen) (%)	Opbrengst Polycyclische producten ^{b*} (kamfeen) (%)
TiO ₂ (5 wt% sulfaat)	30	87	36 (1 ; 9)	43 (36)
Zeoliet β (Si/Al = 19)	180	95	48 (0 ; 13)	38 (35)
Silica-Alumina (Si/Al = 0,21)	62	92	46 (0 ; 6)	38 (35)
USY zeoliet (Si/Al = 40)	180	89	53 (1 ; 14)	27 (26)

a* Monocyclische producten = limoneen, α -terpineen, γ -terpineen, terpinoleen en *p*-cymeen; b* Polycyclische producten = tricycleen en kamfeen

10.2.2 Vergelijking commerciële USY-zeolieten

Uit het verkennend onderzoek kan geconcludeerd worden dat de USY zeoliet (Si/Al = 40) reeds een degelijk resultaat oplevert in de zure isomerisatie van α -pineen. In deze sectie wordt de zeoliet met faujasiettopologie in meer detail onderzocht, door variatie van de Si/Al-verhouding. Deze resultaten vormen de basis om te kijken of wel degelijk de commerciële USY zeoliet (Si/Al = 40) het best wordt ingezet voor de basische behandeling ter vorming van hiërarchische zeolieten en daarbij horende valorisatie van terpeenstromen. Hierbij wordt een vergelijkende studie gemaakt tussen (US)Y zeolieten met een Si/Al-verhouding die zich bevindt tussen 2,55 en 40.

De opbrengst aan nuttige producten is vrij identiek voor de verschillende commerciële USY zeolieten, waardoor de katalysatoren best geëvalueerd worden op basis van hun activiteit. De initiële activiteit van de Y zeoliet met *Si/framework-Al*-ratio 2,55 geeft het beste resultaat. Het is duidelijk dat naarmate meer Al aanwezig is in het katalysator-*framework* een hogere initiële activiteit wordt opgemeten door de aanwezigheid van meer Brønstedzuren sites (zie Figuur 21). Bij uitzetting van de conversie in functie van de tijd (niet weergegeven) trekt deze activiteit zich niet verder door. Mogelijks leiden deze zeer actieve katalysatoren vlug tot deactivatie ten gevolge van *coke*vorming op de Brønstedzuren sites, waardoor het verschil tussen de verschillende (US)Y zeolieten daardoor globaal gezien relatief klein wordt. Bovendien is een actieve katalysator voor deze isomerisatiereactie een samenspel van toegankelijkheid, aantal, type en sterkte van de zuren sites.

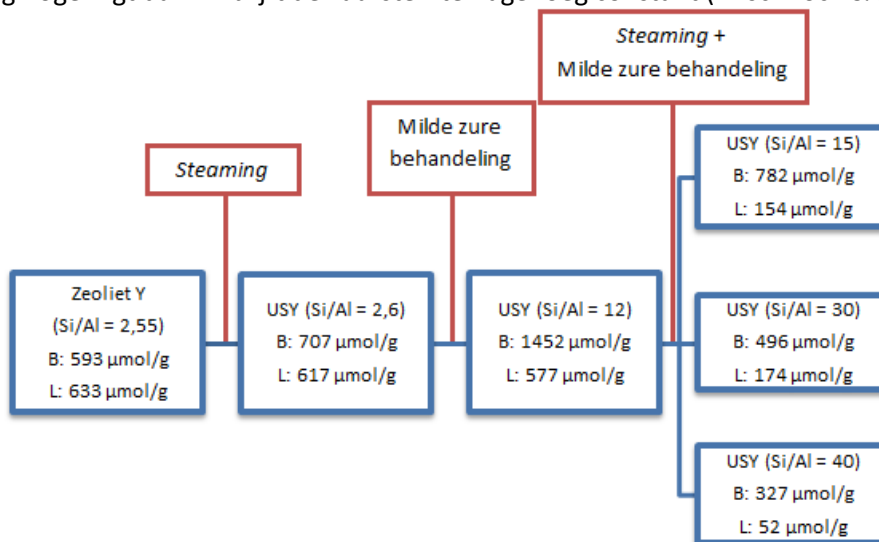


Figuur 21: Overzicht van de initiële activiteit in de zure isomerisatie van α -pineen met commerciële (US)Y zeolieten met variërende *Si/framework-Al*-verhouding tussen 2,55 en 40. *Si/framework-Al* van de commerciële (US)Y zeolieten werd bepaald aan de hand van het artikel Pescarmona et al. (2010). Reactiecondities: 20 g α -pineen en 0,35 g katalysator bij 150 °C onder N_2 -atmosfeer.

De toegankelijkheid van de zuren sites is een samenloop van twee uitgevoerde behandelingen: *steaming* en *acid leaching* (zie Figuur 22). Bij *steaming* wordt de zeoliet behandeld onder stoom boven een temperatuur van 500 °C. Hierdoor wordt Aluminium uit het rooster getrokken en als *extra-framework* afgezet. De *Si/Al*-verhouding blijft hierbij constant, maar het *Si/framework-Al*-ratio stijgt. De gehele behandeling resulteert in de vorming van mesoporeuze, meer amorfe zeoliet met verandering van de zuren sites. In het geval van zure uitloging wordt de zeoliet met een zuur (oxaalzuur, salpeterzuur...) behandeld, wat soms kan plaatsvinden na een *steaming*. Een zwakke behandeling wordt vaak uitgevoerd om het EFAL te verwijderen. Een sterk zure behandeling daarentegen kan op zichzelf staan met de vorming van mesoporiën en een stijging van de *Si/framework-Al*-verhouding tot gevolg (Pérez-Ramírez et al., 2008).

Het aantal Brønstedzuren sites kent een dalend verloop naarmate de *Si/framework-Al*-verhouding hoger is. Minder inbouw van Al in het rooster, ten gevolge van *steaming* en *acid leaching*, creëert namelijk minder negatieve ladingen en bijgevolg een lagere aanwezigheid van protondonoren (Brønstedzuren sites). Bepaling van het aantal Brønstedzuren sites met pyridine-FTIR geeft deze eenduidige trend echter niet volledig weer (zie Figuur 22). Bij de Y zeoliet (*Si/Al* = 2,55) ligt het aantal Brønstedzuren sites lager doordat deze zeoliet eerst werd geactiveerd alvorens de meting

uit te voeren, waardoor rehydratatie na activatie voor Lewiszuurheid zorgt. Normaal kan hier geen Lewiszuurheid aanwezig zijn, vermits geen enkele behandeling wordt uitgevoerd waarbij Al uit het rooster wordt getrokken en als EFAL wordt afgezet. In het geval van de USY zeoliet ($Si/Al = 2,6$) kan de lage Brønstedwaarde verklaard worden door de aanwezigheid van veel EFAL wat zich bovenop het *framework* bevindt en als het ware de Brønstedzure sites afdekt en alsook de poriën blokkeert, waardoor pyridine bij het opmeten niet tot aan de zure site geraakt. Hierdoor vindt een onderschatting plaats van de effectief aanwezige Brønstedzure sites (T. Ennaert, persoonlijke mededeling, 28 april, 2014). Tot slot speelt volgens de literatuur de zuursterkte een zekere rol in de zure isomerisatie van α -pineen. Algemeen kan gesteld worden dat bij een Si/Al -verhouding lager dan 12 een omgekeerde correlatie heerst tussen het aantal en sterkte van de zure sites. De zuursterkte is zwakker naarmate meer Al-atomen in de *next nearest neighboring* (NNN) positie liggen van elkaar, omdat het gegenereerde elektrostatische veld lager ligt (Wang *et al.*, 2013). Wanneer deze verhouding hoger ligt dan 12 blijft de zuursterkte nagenoeg constant (Kirschhock & Sels, 2012).



Figuur 22: Overzicht van de commerciële (US)Y zeolieten met variërende Si/Al -verhouding tussen 2,55 en 40. Weergave van Brønsted- (B) en Lewiszuurdichtheid (L) bepaald door middel van pyridine-FTIR.

Samengevat is het verschil tussen de verschillende USY zeolieten in de zure isomerisatie van α -pineen niet sterk uitgesproken. Figuur 21 wijst wel op het belang van de Brønstedzure sites en toont een iets hogere initiële activiteit voor de zeolieten met een lager $Si/framework$ -Al-ratio. Alhoewel de USY zeoliet ($Si/Al = 40$) een iets lagere activiteit vertoont, is dit materiaal uitermate interessant voor een eerste screening. Het eenvoudig kunnen uitvoeren van een basische behandeling bij een hogere Si/Al -verhouding en de uitgebreide karakterisatie (zie deel 9) zijn hiervoor de voornaamste redenen. Materialen met meer zuurheid (lagere Si/Al -verhouding) geven mogelijks nog hogere activiteiten, maar zullen misschien vlugger deactivatie vertonen (meer cokesvorming bij Brønstedzure sites). Experimentele data zal dit op termijn ontkrachten of bevestigen.

10.3 Vergelijking hiërarchische zeolieten

In dit deelhoofdstuk wordt de invloed van de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling geëvalueerd in de zure isomerisatiereactie met α -pineen. Ter evaluatie wordt een USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) met $0,02 \text{ M NH}_{3(\text{aq})}$ behandeld gedurende een bepaalde tijdspanne. Door de beschreven katalysatoren uit hoofdstuk 9 te onderzoeken kunnen linken getrokken worden tussen de eigenschappen van de katalysator en de gevolgen daarvan op de zure isomerisatie van α -pineen. Analoog aan hoofdstuk 9 worden ook de NaOH-behandelde USY zeolieten geëvalueerd in de zure isomerisatie van α -pineen.

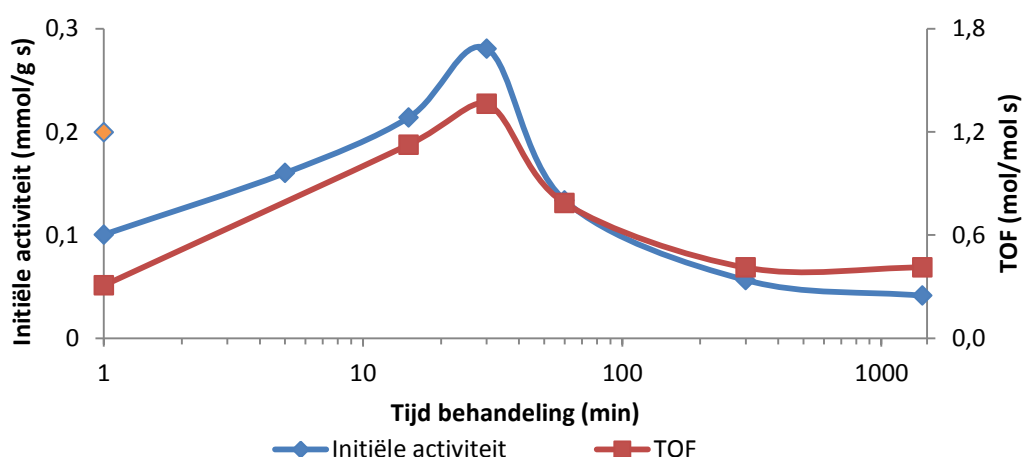
10.3.1 Invloed behandelingstijd bij $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling

In hoofdstuk 9.1 wordt de omzetting van kleine microporiën ($\pm 0,7 \text{ nm}$) naar mesoporiën ($2 \text{ à } 6 \text{ nm}$), door het uitvoeren van de basische behandeling met $0,02 \text{ M NH}_{3(\text{aq})}$, beschreven. Door de toegankelijkheid van de actieve sites voor het substraat te verbeteren, wordt een hogere activiteit verwacht bij de zure isomerisatie van α -pineen. Mogelijks beïnvloedt niet enkel de poriearchitectuur (betere toegankelijkheid) maar ook onder andere de verandering van zure eigenschappen, beschreven in hoofdstuk 9.3, de activiteit van de katalysator. De invloed van toegankelijkheid en zure eigenschappen wordt hier geëvalueerd bij een verschillende behandelingstijd.

Wanneer de initiële activiteit wordt uitgezet in functie van de behandelingstijd, wordt een “vulkaanvormige” grafiek bekomen (zie Figuur 23). Een maximale initiële activiteit van $0,28 \text{ mmol/g s}$ wordt bereikt bij een basische behandeling van de USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) met $0,02 \text{ M NH}_{3(\text{aq})}$ gedurende 30 min . Deze activiteit is duidelijk hoger dan de industrieel gebruikte sulfaatbeladen TiO_2 -katalysator ($0,20 \text{ mmol/g s}$). Om deze “vulkaanvorm” te kunnen verklaren, is het belangrijk twee fenomenen te beschrijven. Het eerste fenomeen is de omzetting van ultrakleine microporiën ($\pm 0,7 \text{ nm}$) naar mesoporiën ($2 \text{ à } 6 \text{ nm}$) tijdens de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling, zoals gekarakteriseerd met Ar-fysisorptie (zie Bijlage B, Figuur D). Naarmate de behandeling langer duurt worden dus meer microporiën omgezet, wat resulteert in grotere geïnterconnecteerde poriën en dus betere toegankelijkheid van de zure sites (Mokrzycki *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2009). Deze omzetting gaat gepaard met de creatie van silanolgroepen aan het katalysatoroppervlak (Nuttens & Sels, 2013), wat het hydrofiële karakter van het materiaal verhoogt. Dit resulteert mogelijks in een slechtere adsorptie van het hydrofobe α -pineen op de actieve sites van het hydrofieler katalysator-framework (Dimitrova *et al.*, 2006). Een tweede belangrijk fenomeen is de omzetting van Brønsted naar Lewiszure sites, zoals eerder beschreven (zie Figuur 16). Brønstedzure sites zijn essentieel voor

het op gang trekken van de reactie, meer bepaald de omzetting van α -pineen naar het pinanylkatien (zie Figuur 3; Flores-Holguín *et al.*, 2008).

In Figuur 23 staat zowel de initiële activiteit als de *turnover frequency* (TOF) weergegeven. TOF zet de activiteit uit genormaliseerd per Brønstedzure site, wat bepaald werd door middel van pyridine-FTIR. Normaal wordt de TOF constant verwacht, vermits de aanwezige Brønstedzure sites als cruciaal verondersteld worden in het uitvoeren van de isomerisatiereactie. Daarentegen vindt initieel een enorme stijging in TOF en bijgevolg ook initiële activiteit plaats, vermits grotere geïnterconnecteerde poriën worden gecreëerd bij een langere $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling. De verhoogde toegankelijkheid naarmate de behandeling vordert, resulteert in een verhoging van de katalysatorefficiëntie. De zure sites zullen meer en/of beter aangewend worden voor katalyse ten opzichte van het niet toegankelijke materiaal. Er kan gesteld worden dat het gebruik van deze hiërarchische zeolieten waarschijnlijk gepaard gaat met overbrugging van poriediffusielimitatie, omwille van een stijging van de TOF bij grotere geïnterconnecteerde poriën. Na een behandeling van 30 min vindt terug een daling plaats in TOF (zie Figuur 23) terwijl een stijgend verloop (verdere overbrugging poriediffusielimitatie) of plateauvorming (overschakeling naar chemische regime) verwacht wordt. Relatief gezien is de daling in TOF lager dan het verlies in initiële activiteit. Dit wijst er op dat Brønstedzuurheid, wat als de actieve site wordt beschouwd, niet de enige determinerende factor is in de afname van de initiële activiteit. Mogelijks is het toenemende hydrofiele karakter van de hiërarchische zeoliet bij een langere behandeling door creatie van silanolgroepen een tweede cruciale factor (Dimitrova *et al.*, 2006). Hierdoor wordt niet enkel de aanwezige Brønstedzure site van elementair belang, maar mogelijks ook de adsorptie van het substraat op de katalysator waarna de uiteindelijke isomerisatie kan plaatsvinden.



Figuur 23: Invloed van behandelings tijd. Initiële activiteit en turnover frequency van de onbehandelde en met $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeoliet over een verschillende tijdspanne (5 min – 24 uur). Op de y-as de initiële activiteit en de TOF van de onbehandelde H-USY (40) zeoliet en de initiële activiteit van het referentiemateriaal TiO_2 5 wt% sulfaat (oranje). Reactiecondities: 20 g α -pineen en 0,35 g katalysator bij 150 °C onder N_2 -atmosfeer.

In Tabel 9 staat de opbrengst van de belangrijkste producten weergegeven bij ongeveer 90 % conversie voor de verschillende $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde katalysatoren. Ook hier kan worden waargenomen dat de gedurende 30 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40) het snelst 90 % conversie bereikt en dus de hoogste activiteit vertoont. Hiernaast varieert de opbrengst aan nuttige producten nauwelijks naargelang de gebruikte katalysator. De hoge opbrengst van ongeveer 80 % aan nuttige producten bij ongeveer 90 % conversie toont het nut van deze hiërarchische zeolieten in de valorisatie van terpeenstromen. Bovendien kunnen de nuttige producten met behulp van de juiste scheidingstechnieken opgezuiverd worden tot individuele componenten. Naast de constante opbrengst aan nuttige producten, is wel een variatie in productsamenstelling waar te nemen. Meer bepaald een hogere opbrengst aan polycyclische producten (kamfeen) ten opzichte van monocyclische producten (*p*-cymeen en α -terpineen), bij een langere $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelingstijd in de synthese van de hiërarchische zeoliet. Dit fenomeen wordt in meer detail besproken in hoofdstuk 11.2.1.

Tabel 9: Invloed van behandelingstijd. Opbrengst aan nuttige monocyclische en polycyclische terpeenmoleculen met het referentiemateriaal (TiO_2 5 wt% sulfaat), de onbehandelde en vier met $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeolieten over een verschillende tijdspanne.

Behandelingstijd H-USY (40) 0,02 M $\text{NH}_{3(\text{aq})}$	Tijd (min)	Conversie (%)	Opbrengst Monocyclische producten ^{a*} (<i>p</i> -cymeen ; α -terpineen) (%)	Opbrengst Polycyclische producten ^{b*} (kamfeen) (%)
Onbehandeld	180	89	54 (1 ; 14)	27 (26)
5 min	60	89	60 (1 ; 13)	27 (23)
30 min	30	92	57 (1 ; 13)	28 (26)
1 h	60	93	56 (1 ; 11)	28 (27)
24 h	360	96	48 (0 ; 6)	39 (36)
TiO_2 (5 wt % sulfaat)	30	87	36 (1 ; 9)	43 (36)

a*Monocyclische producten = limoneen, α -terpineen, γ -terpineen, terpinoleen en *p*-cymeen; b* Polycyclische producten = tricycleen en kamfeen

Uit Tabel 9 kan worden afgeleid dat bij hoge conversie, een hoge opbrengst aan nuttige producten wordt gerealiseerd. Wanneer echter volledige conversie is bereikt, blijkt een sterke daling van de koolstofbalans op te treden. De daling is te wijten aan de vorming van oligomeerproducten, meer specifiek de combinatie van twee à drie monoterpenen, wat bij zeer hoge retentietijden kon geïdentificeerd worden met behulp van GC-MS. Vermits deze daling pas wordt waargenomen bij volledige conversie, is dit fenomeen voornamelijk aanwezig bij de meest actieve katalysatoren (In eerste instantie de 30 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde en in tweede instantie de 5 min, 15 min en 1 h $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40)). Het tijdig stoppen van de reactie, met het oog op een hoge opbrengst aan nuttige producten, is bijgevolg van essentieel belang. Een betere manier om deze

oligomeervorming te omzeilen is de overschakeling op een continu reactorsysteem. Door bepaling van de ideale contacttijd worden selectiever de initiële producten gevormd. Bovendien is de overschakeling naar een continu reactiesysteem van essentieel belang voor implementatie op industrieel niveau.

10.3.2 Vergelijking met andere hiërarchische zeolieten

De NaOH-behandelingen volgens de Jong *et al.* (2010) en Verboekend *et al.* (2012) gaan gepaard met strengere condities dan de met 30 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$). Figuur 23 toont reeds een maximale activiteit na deze korte behandeling. Zoals verwacht geven de strengere NaOH-behandelingen geen betere activiteit. De hiërarchische zeolieten volgens de Jong *et al.* (2010) en Verboekend *et al.* (2012) geven respectievelijk slechts een initiële activiteit van 0,07 en 0,02 mmol/g s. De TOF bedraagt dan weer respectievelijk 0,41 en 0,22 mol/mol s. Figuur 14 toont de betere toegankelijkheid door de creatie van grotere poriën, maar de daling van de Brønstedzuurheid (zie Figuur 18), is echter te sterk en verklaart gedeeltelijk de enorme lage activiteit. De inzetbaarheid van deze katalysatoren op industrieel niveau is voor deze specifieke isomerisatiereactie dan ook onbestaande. Opvallend is wel het volledig analoge actieve en selectieve gedrag tussen de 5 h $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) en de NaOH-behandeling volgens de Jong *et al.* (2010). Karakterisatie in hoofdstuk 9 toont reeds een vrij gelijkaardig effect van deze basische behandelingen (zie Figuur 13 & 14).

Uit voorgaand onderzoek werd geopteerd om de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling op de USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) te onderzoeken. Echter uit Figuur 21 blijkt dat USY zeolieten met een lagere *Si/framework-Al*-verhouding een hogere activiteit vertonen in de zure isomerisatie van α -pineen omwille van hun hoger aantal Brønstedzure sites. Om na te gaan wat het potentieel is van hiërarchische USY zeolieten met een lagere Si/Al -verhouding, werd ook een USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 30$) behandeld met een 0,02 M $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -oplossing gedurende 1 h en geëvalueerd in de zure isomerisatie van α -pineen. Deze katalysator vertoont een zeer hoge initiële activiteit van 0,34 mmol/g s, wat kan verklaard worden door een hoger aantal Brønstedzure sites. Hieruit kan ook geconcludeerd worden dat de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling wel degelijk invloed heeft op de poriearchitectuur van de USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 30$). Analyse met N_2 -fysisorptie gaf een behoud aan microporiën en stijging in de mesoporiën, wat wijst op de vorming van een meer toegankelijke hiërarchische zeoliet. Een nog hogere activiteit, namelijk 0,38 mmol/g s, kon gerealiseerd worden door de USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 30$) te behandelen met DEA. Deze base zorgt voor het hiërarchisch maken van de zeoliet en fungeert tegelijk als PDA, wat de kristallijne structuur van de zeoliet beter kan vrijwaren. Bij een meer kristallijne zeoliet zijn de zure

sites meer uitgesproken, vermits net die kristalliniteit aanleiding geeft tot de actieve zure site (Verboekend & Pérez-Ramírez, 2014). Daarentegen leidt de hoge activiteit van de twee katalysatoren tot een snellere daling van de koolstofbalans en is de opbrengst aan nuttige producten lager dan de met $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeolieten ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) (zie Tabel 10).

Tabel 10: Opbrengst aan nuttige monocyclische en polycyclische terpeenmoleculen van met 30 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeoliet, met 1 h $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M) en met 30 min DEA (0,04 M) behandelde H-USY(30) zeoliet.

Katalysator	Tijd (min)	Conversie (%)	Opbrengst Monocyclische producten ^{a*} (<i>p</i> -cymeen ; α -terpineen) (%)	Opbrengst Polycyclische producten ^{b*} (kamfeen) (%)
H-USY (40) 30 min 0,02 M $\text{NH}_{3(\text{aq})}$	30	92	57 (1 ; 13)	28 (26)
H-USY (30) 30 min 0,04 M DEA 65 °C	30	95	50 (5 ; 13)	25 (22)
H-USY (30) 1 h 0,02 M $\text{NH}_{3(\text{aq})}$	30	93	55 (3 ; 12)	26 (24)

a*Monocyclische producten = limoneen, α -terpineen, γ -terpineen, terpinoleen en *p*-cymeen; b* Polycyclische producten = tricycleen en kamfeen

10.4 Stabiliteit van de katalysatoren

Door gebruik van de 30 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) in de zure isomerisatie van α -pineen wordt bij het tijdig stoppen een hoge opbrengst gerealiseerd aan nuttige producten en dit bij een stabiele koolstofbalans. Bovendien ligt de initiële activiteit reeds hoger in verhouding tot de industrieel gebruikte sulfaatbeladen TiO_2 (referentiemateriaal). In deze sectie wordt de stabiliteit van de hiërarchisch gemaakte zeolieten onderzocht. Hierbij wordt het cokesgehalte opgemeten met behulp van TGA en de evolutie van de activiteit nagegaan al dan niet na regeneratie onder O_2 -flow. De resultaten van de hiërarchische zeolieten, bekomen na $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling, worden ook hier gekaderd door een vergelijking te maken met het referentiemateriaal.

10.4.1 Cokesvorming

Rachwalik *et al.* (2012) bracht bij de zure isomersatie van α -pineen de aanwezigheid van sterke Brønstedzuren sites in verband met oligomeervorming en de daarbij horende blokkage van poriën. Alhoewel voorgaande resultaten de essentiële aanwezigheid van Brønstedzuren sites aantonen voor het op gang trekken van de reactie, blijken dezelfde sites aanleiding te geven tot

cokesvorming. Cokes is een geheel van zware nevenproducten, vertrekkende van organische componenten. Dit resulteert vaak in *poisoning* of blokkage van de actieve sites, waardoor de stabiliteit van de katalysator afneemt naarmate de reactie vordert (Guisnet & Magnoux, 1997; Marcilla *et al.*, 2008). Bepaling van het cokesgehalte bij de onbehandelde, 15 min en 16 h met 0,02 M $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40) en het referentiemateriaal leveren enkele interessante trends op (zie Tabel 11). Het is belangrijk te benadrukken dat het cokesgehalte van alle katalysatoren werd bepaald na het bereiken van ongeveer 80 % conversie in de isomerisatiereactie van α -pineen.

Een eerste opvallende trend is een duidelijke afname van het cokesgehalte in functie van de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelingstijd. Zelfs op macroscopisch niveau is de bruine kleur, ten gevolge van cokesvorming, veel sterker uitgesproken bij de onbehandelde dan bij de 16 h $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40). Deze dalende trend in cokesgehalte bij toenemende behandelingstijd is het gevolg van twee fenomenen. Enerzijds zorgt de basische behandeling voor het hiërarchisch maken van de zeoliet, wat resulteert in het sneller wegdiffunderen van de reactiemoleculen en bijgevolg het minder snel doorreageren tot cokes. Anderzijds toonde karakterisatie met pyridine-FTIR een daling in Brønstedzure sites aan bij een langere behandelingstijd. Het zijn net deze Brønstedzure sites die aanleiding geven tot zware nevenproducten (*cokes*).

Een tweede belangrijke waarneming situeert zich in de vergelijking met het referentiemateriaal. Het opgemeten cokesgehalte van de TiO_2 -katalysator is zeer laag. Het opgemeten massaverlies van 7 %, door middel van TGA, is echter niet volledig te wijten aan cokes. De analyse van een niet-gereageerde katalysator geeft massaverlies (± 2 %) ten gevolge van verlies aan sulfaatbelading bij hoge temperatuur. Ook opvallend is dat het verlies aan sulfaatzure groepen afneemt wanneer na reactie in plaats van voor reactie gemeten wordt, wat op uitloging van de sulfaatgroepen wijst tijdens de reactie en dus een bijkomend nadeel vormt. Er moet vermeld worden dat bij de TGA-analyse de niet-gereageerde $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde zeolieten eveneens massaverlies vertonen (± 4 %), vermoedelijk door nog resterende ammoniumcomplexen.

Tabel 11: Massaverlies bepaald door middel van TGA-analyse. Bepaling van het cokesgehalte bij referentiemateriaal (5 wt% sulfaatbeladen TiO_2), onbehandelde, 15 min en 16 h $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M) behandelde H-USY (40) zeoliet. Cokes is de som van soft cokes (afbranding bij ± 250 °C) en hard cokes (afbranding bij ± 500 °C). Alle stalen werden opgemeten na het bereiken van ongeveer 80 % conversie in de isomerisatie van α -pineen.

Katalysator	Cokes (%)
TiO_2 (5wt% sulfaat)	± 5
H-USY (40) onbehandeld	± 23
H-USY (40) 15 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$	± 15
H-USY (40) 16 h $\text{NH}_{3(\text{aq})}$	± 7

10.4.2 Hergebruik zonder regeneratie

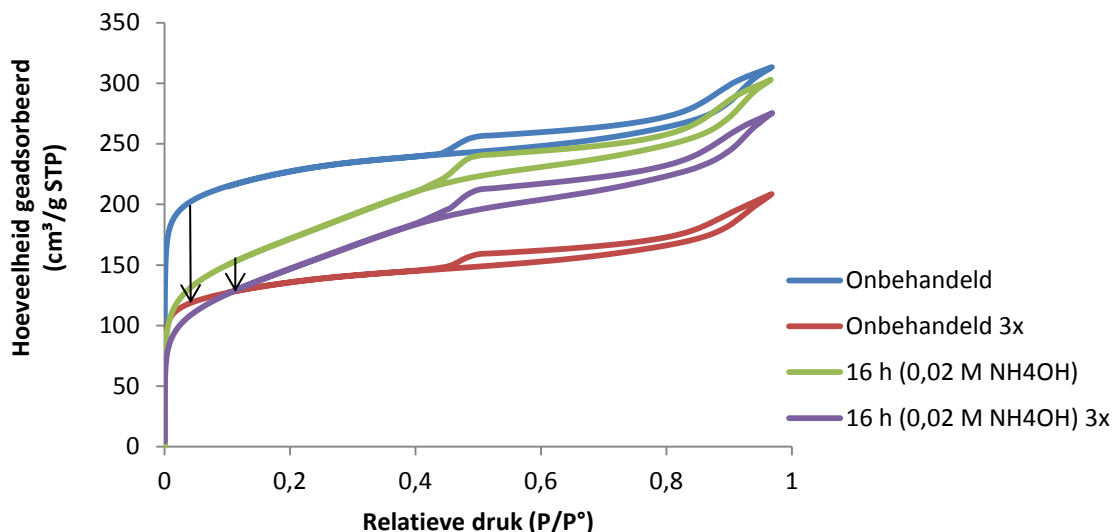
Om de stabiliteit van de verschillende katalysatoren te evalueren wordt de gereageerde katalysator, na een wasstap met hexaan, terug getest in de zure isomerisatie van α -pineen. Om telkens correct te kunnen vergelijken wordt dezelfde katalysator/substraat ratio genomen.

Tabel 12 geeft een enorme daling weer bij het hergebruik van de katalysator in de zure isomerisatie van α -pineen. Zoals reeds aangegeven, leidt *cokes*vorming tot porieblokkage en op die manier tot dalende toegankelijkheid van de actieve sites. Het niet kunnen behouden van de oorspronkelijke activiteit maakt een regeneratiestap (zie 10.4.3) essentieel voor eventuele industriële implementatie. Zoniet zullen deze katalysatoren nooit worden ingezet in de valorisatie van terpeenstromen, vermits een stabiele katalysator een basisvereiste is.

Tabel 12: Conversie in de zure isomerisatie van α -pineen na tweemaal hergebruik van de katalysator bij de onbehandelde en met 16 h $\text{NH}_3(\text{aq})$ (0,02 M) behandelde H-USY (40) zeoliet. Reactiecondities: 20 g α -pineen en 0,35 g katalysator bij 150 °C onder N_2 -atmosfeer.

Reactie	H-USY (40) onbehandeld Conversie (%)	H-USY (40) 16 h $\text{NH}_3(\text{aq})$ (0,02 M) Conversie (%)
1	82,7	79,3
2	20,1	14,3
3	7,2	2,1

Het opmeten van de driemaal gereageerde katalysator met N_2 -fysisorptie bevestigt de porieblokkage. Figuur 24 toont het behoud van de katalysatorstructuur, na uitvoering van drie reacties door het opnieuw verkrijgen van een type IV isotherm. Opvallend is wel de daling van het initieel stijgende deel van de isothermen, wat wijst op een daling van de microporiën. Deze microporiën zijn echter nog aanwezig, maar kunnen niet meer bezet worden met N_2 omwille van blokkering door *cokes*. De zure actieve sites die zich in deze microporiën bevinden zijn dus onbereikbaar geworden voor terpeenmoleculen zoals α -pineen. Het zijn bovendien de Brønstedzure sites die tegelijk aanleiding geven tot *cokes*vorming en initiatie van de isomerisatiereactie. Bijgevolg zijn de geblokkeerde sites net deze die moeten zorgen voor het op gang trekken van de reactie. Hiernaast kan ook het behoud van de mesoporiën worden opgemerkt, wat aantoont dat *cokes*vorming optreedt in microporiën. Brønstedzure sites komen dan ook uitsluitend voor in microporiën en niet in mesoporiën. Daarnaast geeft Figuur 24 duidelijk aan dat de 16 h $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandelde zeoliet minder onderhevig is aan porieblokkage omwille van *cokes*vorming in vergelijking met de onbehandelde zeoliet, wat in overeenstemming is met de TGA-analyse.



Figuur 24: Vergelijking van N_2 -fysisorptiedata van de onbehandelde en met 16 h $NH_{3(aq)}$ (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeoliet voor gebruik en na driemaal gebruik in de zure isomerisatie van α -pinoen. In blauw/groen en rood/paars staat respectievelijk het niet-gereageerde materiaal en de driemaal gereageerde katalysator weergegeven.

10.4.3 Hergebruik na O_2 -regeneratie

Vermits eenvoudig hergebruik van de ontwikkelde hiërarchische zeoliet aanleiding geeft tot een enorme daling in activiteit, is het van essentieel belang om de katalysator te kunnen regenereren. Hiertoe wordt de katalysator bij een temperatuurprogramma onder een O_2 -atmosfeer gebracht, waarbij getracht wordt door afbranding van cokes opnieuw de oorspronkelijke toegankelijkheid te realiseren. Hierna wordt de katalysator opnieuw geëvalueerd in de zure isomerisatie van α -pinoen. De resultaten van deze regeneratie van de 15 min $NH_{3(aq)}$ -behandelde USY zeoliet en de TiO_2 -katalysator worden weergegeven in Tabel 13. Bij de met 15 min $NH_{3(aq)}$ -behandelde zeoliet wordt inderdaad na O_2 regeneratie op macroscopisch niveau de oorspronkelijke witte katalysator terug bereikt. Bovendien wordt ook de oorspronkelijke activiteit bereikt na regeneratie (zie Tabel 13). Hierbij is aangetoond dat een eenvoudige regeneratiestap aanleiding geeft tot een stabiele katalysator, waardoor industriële implementatie op dit vlak mogelijk haalbaar wordt. Op industrieel niveau vindt reeds een gelijkaardig proces plaats, meer bepaald *fluid catalytic cracking* (FCC) van een zware oliefractie. FCC is een belangrijk proces in de productie van brandstof door het knippen van zware olie tot lichtere producten. Dit krakingsproces gebeurt eveneens met een USY zeoliet, waarbij deactivatie optreedt ten gevolge van cokesvorming. Het industriële continue proces bij FCC is uitgerust met een separator en regenerator om de stabiliteit van de USY zeoliet te garanderen. Eerst en vooral zorgt het continue proces voor een korte contacttijd omwille van zeer snelle deactivatie van de katalysator. Eénmaal cokesvorming optreedt kan in tweede instantie de katalysator afgescheiden worden met behulp van cyclonen. Na afscheiding vindt een regeneratie

plaats onder O₂ ter afbranding van de *cokes* (recuperatie van de verbrandingswarmte voor de endotherme krakingsreactie), waarna de katalysator terug in de werkelijke reactor geïmplementeerd kan worden (Sels, 2013; Sadeghbeigi, 2012). Er is een duidelijke analogie tussen het krakingsproces FCC en de zure isomerisatie van α -pineen. Het testen van een continue reactie voor deze isomerisatiereactie op laboschaal is een logische volgende stap om de mogelijk industriële toepassing te kunnen testen.

In tegenstelling tot de hiërarchische zeoliet kan het referentiemateriaal zijn activiteit niet behouden. Ook al leidt het afbranden van *cokes* tot de oorspronkelijke witte katalysator, toch wordt slechts de helft van de oorspronkelijke activiteit bekomen. Dit kan verklaard worden door het feit dat de regeneratiestap, behalve het verlies aan *cokes*, aanleiding geeft aan verlies van sulfaatzure groepen (daling in Brønstedzure en dus actieve sites). Dit werd bevestigd door TGA metingen.

Tabel 13: Conversie in de zure isomerisatie van α -pineen na regeneratie onder O₂ van de katalysator bij de met 15 min NH_{3(aq)} (0,02 M) behandelde H-USY (40) zeoliet en het referentiemateriaal (TiO₂ 5 wt% sulfaat). De reactietijd bedroeg steeds 20 min.

Reactie	H-USY (40) 15 min NH _{3(aq)} (0,02 M) Conversie (%)	TiO ₂ (5wt% sulfaat) Conversie (%)
1	92,2	61,0
2 (na O ₂ -regeneratie)	97,9	33,8

10.5 Besluit

Vandaag gebeurt de zure isomerisatie van α -pineen met behulp van een sulfaatbeladen TiO₂-katalysator. Deze katalysator is echter niet commercieel beschikbaar, moeilijk reproduceerbaar, onstabiel door verlies van sulfaatbelading en vereist een te hoge reactietemperatuur (Chimal-Valencia *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2010). In dit hoofdstuk werd dan ook op een opbouwende manier gezocht naar een nieuw materiaal ter ontwikkeling van een nieuw katalytisch proces in deze isomerisatiereactie. De literatuurstudie gaf een idee over de reactiecondities en filmdiffusielimitatie werd experimenteel bepaald door waarneming van een knikpunt bij 600 rpm.

Vergelijking van verschillende commerciële katalysatoren toont een goede initiële activiteit voor de USY zeoliet (Si/Al = 40) en dit bij een gelijkaardige opbrengst aan nuttige producten tussen de katalysatoren onderling. De initiële activiteit ligt echter lager in vergelijking met de industrieel gebruikte TiO₂ (5 wt% sulfaat). Door middel van het hiërarchisch maken van de USY zeoliet (Si/Al = 40) wordt, na een NH_{3(aq)}-behandeling van 0,02 M gedurende 30 min, een hogere initiële activiteit gerealiseerd. Dit is een gevolg van een optimum tussen verbeterde toegankelijkheid enerzijds en negatieve effecten zoals daling aan Brønstedzure sites anderzijds. Uitzetting van de *turnover*

frequency toont aan dat de daling in initiële activiteit niet volledig te wijten is aan minder aanwezige Brønstedzure sites, maar vermoedelijk ook door het toenemende hydrofiele karakter van het materiaal na $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling door creatie van silanolgroepen. Dit resulteert in tragere adsorptie van het hydrofobere α -pineen met lagere initiële activiteit tot gevolg. De wisselwerking toegankelijkheid, Brønstedzure sites en mogelijks hydrofobiciteit zijn optimaal voor een behandelingstijd van 30 min, met een hoge opbrengst van 80 % aan nuttige producten bij 90 % conversie.

Niet alleen qua activiteit maar ook qua stabiliteit, levert de hiërarchische zeoliet betere resultaten. Het niet tijdig kunnen wegdifunderen van organische componenten, zoals terpenen, ter hoogte van Brønstedzure sites leidt tot *cokes*. De vereiste temperatuurbehandeling onder O_2 -flow voor het afbranden van deze *cokes* gaat bij de TiO_2 -katalysator gepaard met verlies aan sulfaatbelading. Dit resulteert in een halvering van de activiteit na regeneratie van de katalysator. De COK-ontwikkelde hiërarchische zeoliet kan daarentegen zijn volledige activiteit na regeneratie behouden.

De USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) wordt reeds op commercieel niveau aangemaakt door *Zeolyst*. Door toepassing van een kortstondige basische behandeling, met slechts een kleine hoeveelheid $\text{NH}_{3(\text{aq})}$, kan op zeer eenvoudige en kostefficiënte manier hiërarchische zeolieten gesynthetiseerd worden uitgaande van het moedermateriaal. Met deze hiërarchische materialen wordt een actieve en regenerereerbare katalysator gerealiseerd voor de zure isomerisatie van α -pineen. De problemen geassocieerd met de sulfaatbeladen TiO_2 worden door een overschakeling naar de COK-ontwikkelde hiërarchische zeolieten op basis van activiteit en stabiliteit verbeterd. Bovendien wordt een hoge opbrengst aan nuttige producten gerealiseerd. Het selectief synthetiseren van bepaalde terpenen wordt in meer detail besproken in hoofdstuk 11. Analogie met FCC toont aan dat de bekomen resultaten veelbelovend zijn voor implementatie op industrieel niveau.

In dit hoofdstuk werd de COK-technologie vergeleken met andere, in de literatuur beschreven hiërarchische USY zeolieten, welke aangemaakt werden met NaOH als base. Uit de resultaten van de zure isomerisatie van α -pineen blijkt echter dat deze materialen aanleiding geven tot zeer lage activiteiten omwille van een te groot verlies aan Brønstedzure sites. Daarentegen is de 30 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeoliet niet met zekerheid de ultieme katalysator voor deze isomerisatiereactie. De $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling toepassen op een USY zeoliet met laag Si/Al -ratio en gebruik maken van PDA's, zoals DEA ter behoud van kristalliniteit, geven namelijk nog verbeteringen op het vlak van activiteit. Belangrijk is dus te onthouden dat er nog ruimte is voor verbeteringen, maar dat met de 30 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) al enorme positieve vorderingen kunnen opgetekend worden.

11 Selectief synthetiseren van industrieel relevante verbindingen

In hoofdstuk 10 werd aangetoond dat met behulp van de actieve en stabiele $\text{NH}_3(\text{aq})^-$ behandelde hiërarchische zeoliet, in de zure isomerisatie van α -pineen, een waaier aan nuttige producten kan gesynthetiseerd worden. Vermits scheidingstechnieken vaak een hoge kost met zich meebrengen, kan het interessant zijn om met een geschikte katalysator selectief bepaalde groepen of moleculen te synthetiseren. In de eerste sectie wordt getracht inzicht te verwerven in het reactiemechanisme, wat als houvast fungeert om reacties selectief te gaan sturen.

In een tweede onderdeel wordt in dieper detail onderzocht welk van de twee parallelle reactiewegen (monocyclische-polycyclische terpenen) bevoordeeld worden naargelang de beschikbare zure sites in de hiërarchische zeoliet. Het is namelijk gekend dat de Lewis/Brønstedzuur-ratio een zeer belangrijke parameter is in de verhouding van opbrengst aan monocyclische en polycyclische producten (zie 2.2.1.1). Zo geeft meer Lewiszuurheid aanleiding tot meer polycyclische producten en bijgevolg een hogere opbrengst aan onder andere kamfeen. Met behulp van *grafting* met heteroatomen wordt een stijging in het aantal Lewiszure sites beoogd en geëvalueerd in de zure isomerisatie van α -pineen.

Met de focus gericht op de monocyclische terpenen *p*-cymeen en α -terpineen wordt in een derde onderdeel reacties uitgevoerd vertrekkende van limoneen. Dit is eveneens een biogebaseerd molecule, dat gewonnen kan worden uit de afvalstromen van citrusvruchten. Hierbij wordt dieper ingezoomd op het (de)hydrogenatiekarakter van de hiërarchische zeoliet bij afwezigheid van metallische sites. Daarnaast wordt gekeken of een Ru-belading op de hiërarchische zeoliet een positieve invloed heeft op de selectiviteit naar de geconjugeerde onverzadigde structuur α -terpineen.

11.1 Reactienetwerk

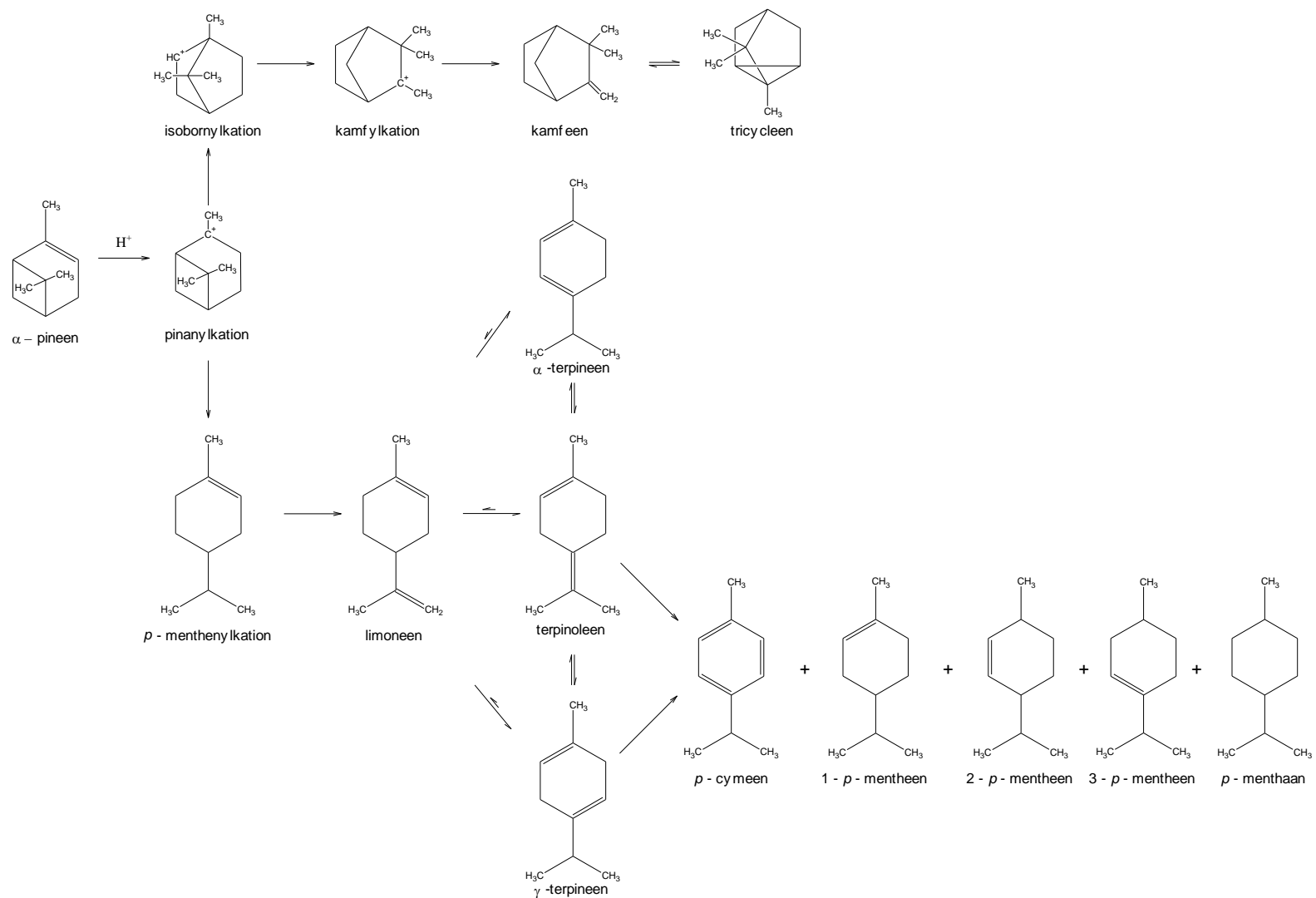
In hoofdstuk 11 wordt getracht om selectief bepaalde moleculen of groepen van moleculen te synthetiseren, waardoor het van elementair belang wordt om inzicht te verwerven in het reactiemechanisme.

Door uit verschillende substraten met behulp van 15 min $\text{NH}_3(\text{aq})^-$ behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40) als katalysator te vertrekken, kan kwalitatief het reactienetwerk, zoals weergegeven in Figuur 25, in kaart gebracht worden. In overeenstemming met de literatuur vindt uitgaande van α -

pineen een parallelle reactie plaats naar enerzijds de monocyclische en anderzijds de polycyclische producten (Ebmeyer, 2002; zie Bijlage C, Figuur E). In het geval van de polycyclische terpenen stelt zich een evenwicht in tussen kamfeen en tricycleen, ook in overeenstemming met literatuur (Roberge *et al.*, 2001; zie Bijlage C, Figuur F). Bij de monocyclische terpenen wordt uitgaande van α -pineen eerst het onstabiele limoneen gevormd, welke verder reageert naar drie verschillende terpenen meer bepaald terpinoleen, α -terpineen en γ -terpineen. Tussen deze drie terpenen wordt een evenwicht ingesteld. De experimenten bevestigen bovendien dat de volgorde van stabiliteit α -terpineen > terpinoleen > γ -terpineen (respectievelijke evenwichtsverhouding: 2,1 mol α -terpineen en 1,2 mol terpinoleen per 1 mol aanwezig γ -terpineen) is (Roberge *et al.*, 2001). Terpinoleen wordt sneller gevormd, maar na verloop van tijd wordt het thermodynamisch evenwicht bereikt met een hogere opbrengst aan α -terpineen dan aan terpinoleen. Vermoedelijk zorgt de geconjugeerde onverzadigde structuur van α -terpineen voor de meest stabiele verbinding (zie Bijlage C, Figuur G).

De geteste hiërarchische zeoliet bevat geen metallische sites, maar levert toch gehydrogeneerde en gedehydrogeneerde producten op (zie Figuur 25; 11.3.1). Volgens Narbeshuber *et al.* (1997) vertonen Lewiszure sites, ten gevolge van EFAL, eveneens dehydrogenatie-activiteit, wat een mogelijke verklaring is voor de vorming van *p*-cymeen. Weitkamp & Puppe (1999) beschrijven dan weer dat USY zeolieten een *hydrogen transfer* kunnen uitvoeren, waarbij Lewiszure sites zorgen voor hydrideabstractie bij alkylaromatische componenten. De aanwezige Lewiszure sites kunnen dus de vorming van gedehydrogeneerde producten verklaren. In de batchreactie wordt echter geen drukverhoging waargenomen ten gevolge van H₂-vorming, waardoor *hydrogen transfer* een meer aannemelijke verklaring wordt. Het aantal mol gehydrogeneerde en gedehydrogeneerde componenten blijft in evenwicht, waardoor geen vorming of verbruik van H₂ kan vastgesteld worden. In dit specifieke geval lijken deze producten, op basis van het tijdsverloop, gesynthetiseerd te worden uit terpinoleen en γ -terpineen, waarna het evenwicht α -terpineen/ terpinoleen/ γ -terpineen volgens le Châtelier verschuift met totale omzetting van deze componenten tot de ge(de)hydrogeneerde terpenen.

Er moet eveneens benadrukt worden dat bij volledige conversie oligomeerproducten worden gevormd, wat veelal een condensatie is van twee à drie terpenen. In dit opzicht zijn alle nuttige producten zoals kamfeen, *p*-cymeen en zeker α -terpineen intermediairen in een opeenvolgende reactie. Om selectief deze tussenproducten te synthetiseren wordt best gewerkt met een *plug flow reactor*.



Figuur 25: Reactienetwerk, bepaald met 15 min $NH_{3(aq)}$ (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeoliet vertrekkende van diverse substraten. Reactiecondities: 20 g terpeen en 0,35 g katalysator bij 150 °C onder N_2 -atmosfeer. (gebaseerd op Bijlage C, Figuren E – G).

11.2 Isomerisatie van α -pineen

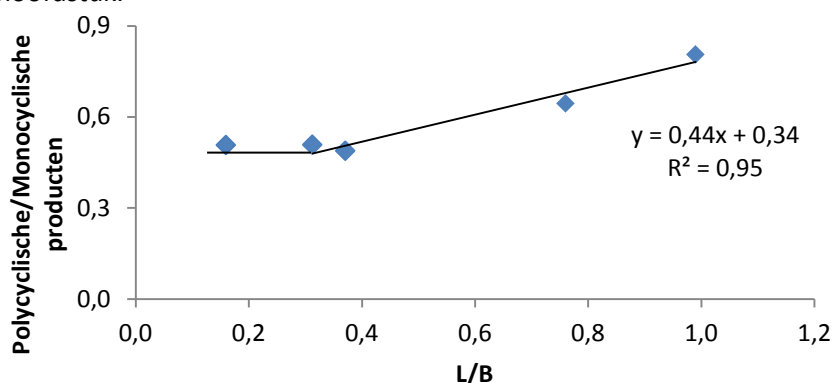
In dit hoofdstuk wordt de type en sterkte van de zure sites gerelateerd aan de opbrengst polycyclische en monocyclische producten. De frequentie in de literatuur verschenen stellingen dat het voornamelijk de Lewiszure en zwak zure sites zijn die aanleiding geven tot polycyclische producten wordt aan de verkregen experimentele data getoetst (Severino *et al.*, 1996; Comelli *et al.*, 2005; Ecomier *et al.*, 2003). In een tweede deelhoofdstuk wordt door incorporatie van heteroatomen zoals Ga, Sn, Ti en Nb in het katalysator-*framework* getracht de Lewiszure eigenschappen te verhogen met een verschuiving van de selectiviteit naar de polycyclische producten. De zure eigenschappen van de belangrijkste katalysatoren worden eerst opgemeten met pyridine-FTIR en vervolgens geëvalueerd door de zure isomerisatiereactie met α -pineen.

11.2.1 Invloed type en sterkte zure sites

In 9.3.1 werd de invloed van de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling nagegaan op de zure eigenschappen van de hiërarchische zeoliet. Zo werd voornamelijk de omzetting van sterk Brønstedzure sites naar sterk Lewiszure sites waargenomen. Kanttekening hierbij is dat de USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) voornamelijk sterk zure sites bevat, vermits het geïsoleerde karakter van Al in het katalysator-*framework*. Hierdoor wordt het nagenoeg onmogelijk om de invloed van de zuursterkte op de selectiviteit te bespreken. De focus in dit deelhoofdstuk ligt dan ook voornamelijk op de invloed van het type zure site (Lewis versus Brønsted) bij de diverse $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeolieten ($\text{Si}/\text{Al} = 40$).

De bevinding van Severino *et al.* (1996), dat meer EFAL (=hoger L/B-ratio) aanleiding geeft tot meer polycyclische producten, wordt bevestigd in Figuur 26. Bij korte behandelingen vindt een lichte stijging in L/B-ratio plaats, met nauwelijks een verschil in opbrengst. Het lijkt dat pas wanneer een L/B-ratio van 0,4 wordt bereikt, een stijgende trend waar te nemen valt in opbrengst aan polycyclische producten zoals kamfeen. Belangrijk hierbij te vermelden is dat de totale opbrengst aan nuttige producten nauwelijks varieert, enkel een verschuiving in selectiviteit vindt plaats. De hoogste ratio polycyclisch/monocyclisch van 0,81 wordt bekomen bij de 24 h $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeoliet ($\text{Si}/\text{Al} = 40$), waarbij het meeste EFAL en bijgevolg meeste Lewiszure sites worden gecreëerd. Daartegenover bedraagt de polycyclisch/monocyclisch ratio bij de industrieel gebruikte sulfaatbeladen TiO_2 1,17; wat nog een stuk hoger ligt. Ondanks de reeds beschreven stabiliteitsproblemen kan met deze sulfaatbeladen TiO_2 -katalysator op een actieve en selectieve manier een hoge opbrengst aan kamfeen gerealiseerd worden. Mogelijks zou een nog langere $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling de hogere opbrengst aan polycyclische producten kunnen evenaren, zijnde niet

dat de activiteit hiervoor veel te laag ligt door een te groot verlies aan Brønstedzuren sites (zie 10.3.1; Figuur 23). Om in de toekomst op een gerichte manier polycyclische terpenen te synthetiseren, wordt best gezocht naar een zeoliet, die van nature vrij veel EFAL bevat, zoals USY zeoliet (Si/Al = 2,6) CBV 500. Hierbij wordt deze best hiërarchisch gemaakt, vermits betere toegankelijkheid een positief effect achterlaat op de activiteit. Een mogelijkheid om meer Lewiszuren sites te incorporeren in de hiërarchische zeoliet met behoud van activiteit en selectiviteit is *grafting*, zoals beschreven in volgend deelhoofdstuk.



Figuur 26: Relatie Lewis (L) / Brønsted (B) ratio en verhouding opbrengst polycyclische/monocyclische producten bij de onbehandelde en vier met $\text{NH}_3(\text{aq})$ (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeolieten.

11.2.2 Grafting met heteroatomen

Uit voorgaand onderzoek op het COK kon met behulp van ^1H -MAS NMR geïdentificeerd worden dat de $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandeling gepaard gaat met de creatie van silanolgroepen. Deze basische behandeling initieert eigenlijk bepaalde defecten in het *framework* (vorming van grotere poriën) met aan het oppervlak Si-OH groepen (Nuttens & Sels, 2013). Dijkmans *et al.* (2013) beschreven in hun artikel dat de beschikbare silanolgroepen in een β zeoliet als basis kunnen fungeren voor de incorporatie van Lewiszuren Sn-sites door middel van *grafting*. Op die manier werd een efficiënte Lewiszuren isomerisatie van glucose gerealiseerd met een Sn- β zeoliet.

Het theoretische uitgangspunt van dit deelhoofdstuk is behoud van stabiliteit en activiteit van de 15 min $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40), waarbij door middel van *grafting* extra Lewiszuren sites geïncorporeerd worden. Dit zou de parallelle weg naar de polycyclische producten moeten bevorderen ten opzichte van de monocyclische. Enkele heteroatomen zoals Sn, Ga, Nb en Ti werden reeds in de literatuur beschreven omwille van hun Lewiszuren eigenschappen (Corma *et al.*, 2009; Dapsens *et al.*, 2014). Via de procedure, beschreven in Dijkmans *et al.* (2013), wordt een *grafting* met de 15 min $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40) uitgevoerd.

Om na te gaan of wel degelijk een stijging heeft plaatsgevonden in Lewiszuren na *grafting*, wordt de zuurheid opgemeten met pyridine-FTIR. De zuurdichtheden, weergegeven in Tabel 14,

geven een duidelijke stijging weer in totale Lewiszuurheid (opgemeten bij 150 °C) na *grafting* met Sn en Ga. Bovendien kan worden opgemerkt dat voornamelijk sterke Lewiszure sites gecreëerd worden. Daarnaast kent de hoeveelheid Brønstedzuurheid eveneens een lichte stijging, maar dit is veel minder uitgesproken in vergelijking met de toenemende Lewiszuurheid. Dat bepaalde heteroatomen zoals Sn eveneens aanleiding kunnen geven tot Brønstedzure sites werd onlangs beschreven in een computationele studie (Yang *et al.*, 2012). Belangrijk is dat de waarden, weergegeven in Tabel 14, bepaald zijn aan de hand van de extinctiecoëfficiënten uit het artikel van Emeis (1993). Daardoor zijn deze waarden niet absoluut, vermits de extinctiecoëfficiënten enkel geldig zijn voor Silica/Alumina materialen. Daarentegen geeft het relatief de stijgende trend in Lewiszuurheid zeker weer.

Tabel 14: Pyridine-FTIR-data van de met 15 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M) behandelde H-USY (40) zeoliet en dezelfde zeoliet gegraft met Ga en Sn.

Zuurdichtheid ($\mu\text{mol/g}$)	Brønsted			Lewis		
	150 °C	250 °C	350 °C	150 °C	250 °C	350 °C
H-USY (40) 15 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M)	190	175	157	70	65	47
H-USY (40) 15 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M) Ga-grafting	272	229	190	709	598	588
H-USY (40) 15 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M) Sn-grafting	241	239	210	237	197	172

Wanneer de met heteroatoom geïncorporeerde hiërarchische zeolieten getest worden in de zure isomerisatie van α -pineen wordt dezelfde activiteit waargenomen als het moedermateriaal (15 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40)). Blijkbaar is de toegankelijkheid, aanwezige Brønstedzure sites en de hydrofobiciteit van de zeoliet vrij onaangestast gebleven. Niettegenstaande dat er een hogere Lewiszuurheid werd opgemeten met pyridine-FTIR, blijkt de incorporatie van Ga, Sn, Ti en Nb nauwelijks effect te hebben op de selectiviteit van polycyclische terpenen zoals kamfeen. Diverse fenomenen kunnen aanleiding geven tot deze experimentele vaststellingen. Een mogelijke hypothese is dat de gecreëerde zure sites te sterk zijn, zoals kon worden afgeleid uit pyridine-FTIR-data. Het is immers gekend dat niet alleen het type maar ook de zuursterkte van cruciaal belang is om de selectiviteit te beïnvloeden. Comelli *et al.* (2005) en Ecomier *et al.* (2003) gaven reeds aan dat voornamelijk zwakke (Brønsted)zure sites nodig zijn om selectief kamfeen te synthetiseren, vermits sterk zure sites C-C bindingen zouden breken ter vorming van monocyclische terpenen (Roberge *et al.*, 2001; Stanislaus & Yeddanapalli, 1972). Hiernaast moet worden opgemerkt dat bepaalde reacties enkel werken met specifieke heteroatomen, waardoor de keuze voor Ti, Nb, Sn en Ga in dit geval mogelijks de verkeerde was. Op basis van pyridine-FTIR wordt wel een veelbelovende stijging waargenomen in Lewiszuurheid, waardoor deze *gegraftte* hiërarchische zeolieten mogelijks kunnen ingezet worden voor andere chemische omzettingen.

11.3 Reacties met limoneen

Niet enkel α -pineen kan als biogebaseerde startcomponent fungeren in de valorisatie van terpenen. Componenten zoals het monoterpeen limoneen zijn in grote hoeveelheden aanwezig in de schil van citrusvruchten en zijn tot op vandaag een afvalstroom uit de voedingsindustrie (Pfaltzgraff *et al.*, 2013). De aanwending van deze afvalstroom om selectief nuttige verbindingen zoals α -terpineen en *p*-cymeen te synthetiseren is dan ook uitermate zinvol (zie Figuur 25).

In het eerste deelhoofdstuk wordt gebruik gemaakt van metaalvrije hiërarchische zeolieten, die actief blijken te zijn in de synthese van *p*-cymeen. In een tweede deelhoofdstuk wordt een hogere selectiviteit voor het geconjugeerde α -terpineen verwacht bij een Ru-belading van de $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40). Deze Ru-beladen katalysatoren hebben reeds hun nut bewezen in de vorming van geconjugeerde linolzuren (Philippaerts *et al.*, 2011).

11.3.1 Dehydrogenatie van limoneen met metaalvrije hiërarchische zeolieten

In de literatuur wordt de meest efficiënte manier om selectief limoneen om te zetten in *p*-cymeen beschreven door Buhl *et al.* (1999). Met een continue reactie en Pd/SiO₂ als katalysator wordt limoneen bij volledige conversie en 99 % selectiviteit omgezet naar *p*-cymeen. Toch moeten twee problemen hieromtrent in rekening gebracht worden. Ten eerste gaat het gebruik van edelmetalen vaak gepaard met een hoge kostprijs. Ten tweede zorgt contaminatie met zwavel dat *crude sulfate turpentine* (CST), een afvalstroom hoofdzakelijk bestaande uit α -pineen, niet ingezet kan worden omwille van *poisoning* van het edelmetaal. Een oplossing voor deze twee problemen situeert zich in metaalvrije zeolieten waarbij EFAL zich op het katalysator-*framework* bevindt. EFAL zorgt voor de creatie van Lewiszure sites en zou dehydrogenatie/*hydrogen transfer* activiteit vertonen (Narbeshuber *et al.*, 1997; Weitkamp & Puppe, 1999). In het patent van Räsänen *et al.* (2011) staat het gebruik van metaalvrije zeolieten reeds beschreven voor de synthese van *p*-cymeen.

Het gebruik van een 1 h $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40) bevestigt de dehydrogenatie-activiteit van metaalvrije zeolieten. Na 3 h standaardreactie op 150 °C wordt na 97,9 % conversie een opbrengst van 22,1 wt% *p*-cymeen bekomen. Hiernaast is er ongeveer nog 15,7 wt% aan intermediaire producten (α -terpineen, terpinoleen en γ -terpineen) aanwezig. Eerste opvallend element is de hoge opbrengst aan gehydrogeneerde componenten zoals *p*-mentheen en *p*-menthaan. Het constant blijven van de druk tijdens de batchreactie is een gevolg van het *hydrogen transfer*-mechanisme of het onmiddellijke verbruik van H₂ ter vorming van *p*-mentheen en *p*-menthaan (Narbeshuber *et al.*, 1997; Weitkamp & Puppe, 1999). Een tweede opvallend element is

slechts een koolstofbalans van ongeveer 60 % na 3 h reactie. Een groot deel van de aanwezige reagentia wordt dus vrij vlug omgezet in oligomeerproducten en leiden tot een finaal lage opbrengst aan *p*-cymeen.

Diverse parameters kunnen veranderd worden om de opbrengst aan *p*-cymeen op te drijven. Zo concludeert Buhl *et al.* (1999) dat een verhoging in temperatuur en daling in H₂-druk de hoeveelheid gedehydrogeneerde producten verhoogt ten opzichte van de gehydrogeneerde. In tegenstelling tot het verhogen van de temperatuur is het verlagen van de H₂-druk niet meer mogelijk, vermits de batchreactie al onder volledig inerte atmosfeer plaatsvindt. Ook toevoeging van een α -olefine (1-deceen) als H-acceptor verhoogt de opbrengst aan *p*-cymeen volgens Lesage *et al.* (1996). Het onderdrukken van oligomere nevenproducten kan dan weer gestimuleerd worden door de overschakeling te maken van een batchreactor naar een *plug flow reactor*. Deze initiële resultaten tonen duidelijk dat deze hiërarchische zeolieten kunnen worden ingezet voor de dehydrogenatie naar *p*-cymeen zonder metaalbelading, waarbij verder design de huidige opbrengst aan *p*-cymeen kan verhogen.

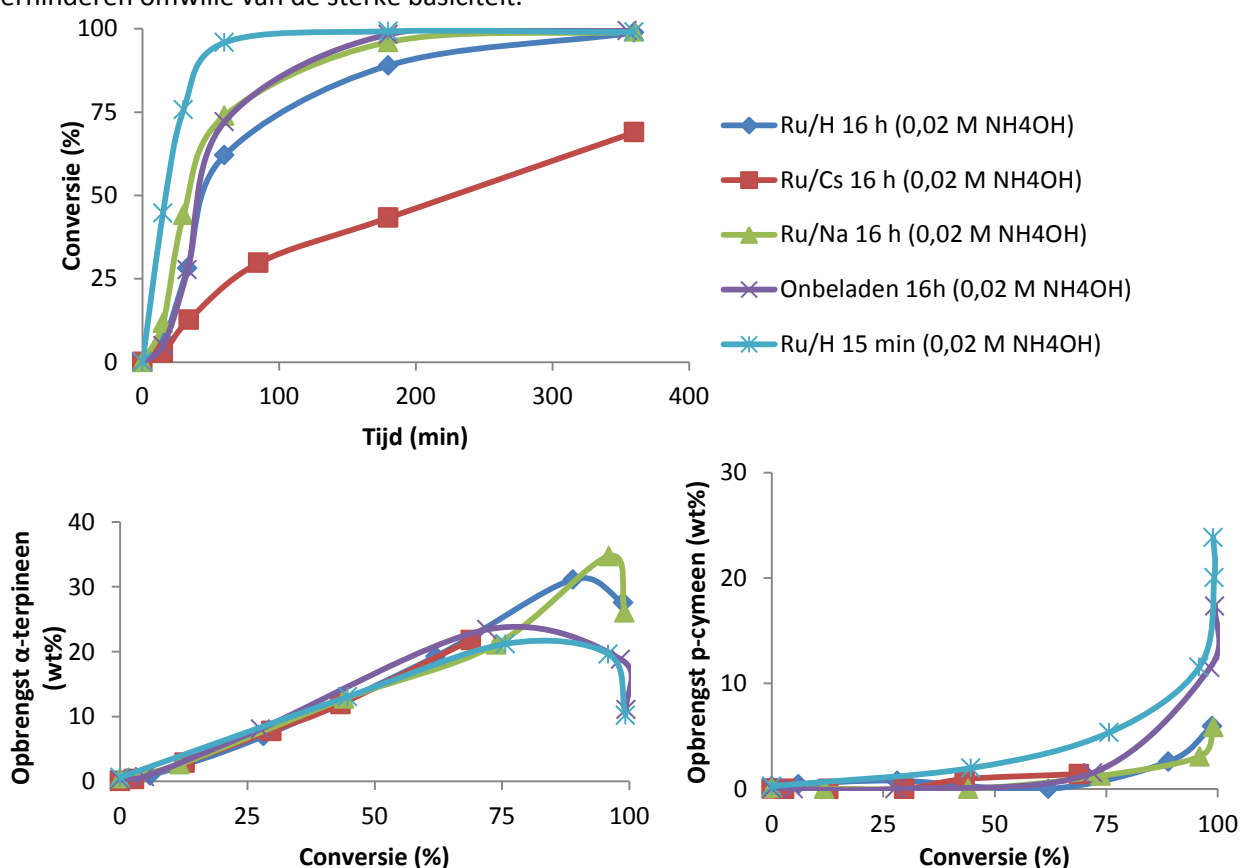
11.3.2 Conjugatie van limoneen met Ru-beladen hiërarchische zeolieten

Philippaerts *et al.* (2011) ontwikkelde een nieuw heterogeen katalytisch proces voor de omzetting van linolzuur naar geconjugeerde linolzuren. Als katalysator werd gebruik gemaakt van een met 0,5 wt% Ru beladen 16 h NH_{3(aq)}-behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40). Een voorbehandeling onder inerte atmosfeer van de katalysator zorgt voor dehydratatie en ontbinding van het Ru-complex (Ru³⁺), waarna blootstelling aan lucht bij kamertemperatuur zorgt voor de kleine actieve RuO₂-deeltjes (Ru⁴⁺) (Verdonck & Jacobs, 1980). Mukesh *et al.* (1988) beschreef reeds de isomerisatieactiviteit van dubbele bindingen van deze actieve Ru-sites.

Analoog aan het artikel van Philippaerts *et al.* (2011) werd de met 0,5 wt% Ru beladen 16 h NH_{3(aq)}-behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40) getest in de selectieve isomerisatie van limoneen naar het geconjugeerde α -terpineen. Op basis van activiteit worden vrij gelijkaardige resultaten bekomen tussen de Ru beladen en onbeladen hiërarchische zeolieten. Enkel wanneer Cs als tegenkation wordt ingebracht, ligt de activiteit een stuk lager (zie Figuur 27). De Cs-uitwisseling gebeurt met behulp van Cs-acetaat wat basische eigenschappen heeft, waardoor niet alleen een uitwisseling maar eveneens een verandering van de katalysatorstructuur plaatsvindt. Deze verandering in structuur gaat gepaard met een verlaging in activiteit in de isomerisatie van limoneen. Opvallend is wel dat wanneer de zeoliet beladen is met Ru, ongeacht het tweede tegenkation, een hogere selectiviteit voor α -terpineen verkregen wordt. De onbeladen hiërarchische zeoliet daarentegen reageert vlugger door

naar *p*-cymeen. Het lijkt alsof Ru de geconjugeerde structuur van α -terpineen beter kan vasthouden (zie Figuur 27). Op die manier wordt uitgaande van limoneen een opbrengst van ongeveer 35 wt% α -terpineen gerealiseerd bij 96 % conversie en een koolstofbalans van 90 %. Zoals al enkele keren werd aangegeven, zal ook hier het gebruik van een plug flow reactor de selectiviteit van het intermediaire α -terpineen ten gunste beïnvloeden.

In de synthese van geconjugeerde linolzuren zorgt het meer basische Cs^+ voor een hogere selectiviteit. De tegenkationen Na^+ en H^+ induceren daarentegen een meer zure omgeving waardoor in verhouding meer *cokes*vorming plaatsvindt en de opbrengst aan geconjugeerde linolzuren verlaagt (Philippaerts *et al.*, 2011). Uit Figuur 27 blijkt dat het gebruik van Cs^+ als tegenkation de selectiviteit naar het geconjugeerde terpeen niet verhoogt. Echter, van deze katalysator is geen selectiviteitsdata beschikbaar bij hoge conversies. Mogelijk kan deze katalysator de doorreactie naar *p*-cymeen beter verhinderen omwille van de sterke basiciteit.



Figuur 27: Isomersatie van limoneen met onbeladen, drie met 0,5 wt% Ru-beladen 16 h en één met 0,5 wt% Ru-beladen 15 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeolieten. Invloed Ru-belading en tegenkation (H^+ ; Na^+ ; Cs^+) op de activiteit (boven), opbrengst aan α -terpineen (linksonder) en opbrengst aan *p*-cymeen (rechtsonder).

Onderzoek om te kijken of een kortere $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling bij de Ru/H USY zeoliet analoog aan de zure isomerisatie van α -pineen een beter activiteit geeft, wordt experimenteel bevestigd. De activiteit is echter dermate hoog dat vrij vlug *p*-cymeen gevormd wordt ondanks de Ru-belading. In tegenstelling tot de 16 h $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40) kan de 15 min $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -

behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40) de geconjugeerde structuur niet langer vasthouden met Ru-belading (zie Figuur 27). Het trager laten verlopen van de reactie, geeft Ru als het ware de kans om de isomerisatie meer in de richting van de conjugatie te sturen. Mogelijks is het in de toekomst interessant om op zoek te gaan naar een Ru-katalysator met weinig Brønsted- en Lewiszuurheid. De zure sites zorgen waarschijnlijk voor random-isomerisatie tot het thermodynamisch evenwicht is bereikt. Lewiszure sites zorgen op hun beurt voor het door reageren naar ge(de)hydrogeneerde producten.

11.4 Besluit

Combinatie van literatuurstudie en experimenteel werk levert, uitgaande van de zure isomerisatie van α -pineen, een gedetailleerd reactienetwerk op. Alvorens de isomerisatie kan plaatsvinden, is de aanwezigheid van een Brønstedzure site vereist. Deze actieve site vormt het pinanylkation, waaruit twee parallelle wegen plaatsvinden. Enerzijds worden polycyclische terpenen gevormd, welke finaal leiden tot het stabiele kamfeen en tricycleen. Anderzijds vindt een isomerisatie plaats naar de monocyclische terpenen waaronder limoneen. Resultaten op basis van pyridine-FTIR en zure isomerisatie van α -pineen tonen een positief verband aan tussen een toenemend L/B-ratio en het selectief synthetiseren van polycyclische componenten. Daarentegen brengt grafting met heteroatomen zoals Ga en Sn een enorme stijging in Lewiszuurheid mee, zonder selectief meer polycyclische componenten te synthetiseren. Dit toont aan dat niet enkele de L/B-ratio de cruciale factor is, maar mogelijks ook de zuursterkte, de aard van het gebruikte heteroatoom...

Het onstabiele limoneen kent in tegenstelling tot de polycyclische componenten een opeenvolging van omzettingen. Eerst vindt een isomerisatie plaats naar α -terpineen, terpinoleen en γ -terpineen waartussen zich een evenwicht instelt. In tweede instantie reageren terpinoleen en γ -terpineen door naar ge(de)hydrogeneerde componenten, zoals *p*-cymeen, *p*-mentheen en *p*-menthaan. Reeds in de literatuur wordt het aanwezige EFAL in zeolieten in verband gebracht met (de)hydrogenatiekarakter of *hydrogen transfer*-mechanisme, wat een verklaring vormt voor de waargenomen omzettingen.

Het gebruik van een niet te actieve Ru-beladen hiërarchische zeoliet draagt op zijn beurt bij tot het selectief vasthouden van de geconjugeerde onverzadigde structuur van α -terpineen. Zo levert een Ru-belading van 0,5 wt% op een 16 h $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40) bij de isomerisatie van limoneen een opbrengst van ± 35 wt% α -terpineen op. Een te actieve katalysator, met bijvoorbeeld veel Brønsted en Lewiszure sites, zorgt voor te veel doorreactie, waardoor Ru de geconjugeerde onverzadigde structuur minder kan vasthouden.

Deel 4: Algemeen besluit

De oneindigheid en onvervangbaarheid van fossiele grondstoffen in de chemische industrie vereist een onafwendbare transitie naar biogebaseerde componenten. De chemische opbouw, beschikbaarheid en energie-inhoud van deze moleculen bepalen op hun beurt de inzetbaarheid, zijnde als brandstof, bulkchemicalie of eerder fijnchemicalie. In deze masterproef worden terpenen gebruikt, welke voornamelijk ingezet worden als bouwsteen voor de synthese van hoogwaardige chemicaliën in de farmaceutische, geur- en smaakindustrie. Het aanwenden en omzetten van afvalstromen, bestaande uit vooral terpenen, is een enorme win-winsituatie. Zo vindt op een duurzame manier hergebruik van een op het eerste zicht verloren afvalstroom plaats met een overschakeling van fossiele grondstoffen naar biomassa.

Doelstelling van deze masterproef is het in kaart brengen van de wisselwerking tussen enerzijds de COK-ontwikkelde hiërarchische zeolieten en anderzijds de zure isomerisatie van α -pineen en limoneen. Literatuurstudie gaf het gebruik van hiërarchische, zure en stabiele materialen aan als katalysator voor de valorisatie van monoterpenen. Het moeilijke reproduceerbare, onstabiele en dure (ten gevolge van metaalbelading, lage activiteit...) karakter van de huidige materialen vormen de basis voor de zoektocht naar nieuwe katalysatoren.

De invloed van de COK-ontwikkelde basische $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling op de USY zeoliet (Si/Al = 40) werd in detail onderzocht met Ar-fysisorptie, N_2 -fysisorptie, pyridine-FTIR, ICP-AES en HR-SEM. De vorming van kleine mesoporiën (± 2 à 6 nm), uitgaande van microporiën ($\pm 0,7$ nm), zorgen voor een grotere geïnterconnecteerde toegankelijkheid van het materiaal. Op die manier worden de actieve sites, gelokaliseerd in de microporiën, beter aangewend ten gevolge van een verbeterde diffusie van het substraat. De afnemende kristalliniteit, opgemeten met XRD bij een langere behandelingstijd, geeft tegelijk amorfisatie weer van de katalysator (Van Aels & Sels, 2012). Dit wordt niet waargenomen op grotere schaal en/of aan het buitenoppervlak, vermits HR-SEM een behoud van de morfologie geeft. Met ICP-AES kan een initiële, weliswaar beperkte, uitloging van Si ten gevolge van de basische behandeling worden waargenomen, waarna een zekere herinbouw/afzetting van Si-deeltjes plaatsvindt. Hypothese van deze basische behandeling is het random samenvoegen/ combineren van enkelvoudige kooien tot een grotere superkooi. Hierbij wordt *extra-framework* Aluminium gecreëerd, wat de daling in Brønstedzuurheid en stijging in Lewiszuurheid opgemeten met pyridine-FTIR verklaard.

Deze *top-down* procedure vertrekt uitgaande van de beschikbare USY zeoliet (Si/Al = 40) en kan op een zeer eenvoudige en kostefficiënte manier het materiaal hiërarchisch maken. Het toevoegen van enkele druppels $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ is veel eenvoudiger dan bijvoorbeeld het opbouwen van hiërarchische materialen met behulp van dure templat en de daarbij horende *bottom-up*

procedure. In vergelijking met andere basische NaOH-behandelingen zorgen de milde condities van de $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandeling voor enkele voordelen. Zo is de meer gecontroleerde aanpak van de katalysatoreigenschappen, naargelang de gevarieerde behandelingstijd bij constante concentratie, een belangrijk pluspunt. Ook het geringe massaverlies ten gevolge van een minimale Si-uitloging is een enorme meerwaarde van de COK-ontwikkelde $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandeling. Daarenboven kunnen de $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandelde zeolieten makkelijk in de actieve protonvorm gezet worden via een thermische behandeling.

Het inzetten van deze eenvoudig te synthetiseren hiërarchische zeolieten resulteert bij een behandeling van 0,02 M $\text{NH}_3(\text{aq})$ en een behandelingstijd van 30 min tot een zeer actieve katalysator in de zure isomerisatie van α -pineen. Langere $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandelingstijden geven aanleiding tot een daling van de initiële activiteit, vermoedelijk door het te grote verlies aan Brønstedzure sites. De TOF, activiteit genormaliseerd per Brønstedzure site, geeft aan dat niet enkel de Brønstedzure sites de cruciale factor zijn voor de dalende initiële activiteit. Een andere mogelijke verklaring is de verminderde adsorptie van het hydrofobe α -pineen op de hydrofielere hiërarchische zeoliet door creatie van silanolgroepen. De afnemende kristalliniteit, opgemeten met XRD, zou mogelijks ook aanleiding kunnen geven tot een verminderde activiteit. Op kleine schaal wordt de zeoliet als het ware 'kapot' gemaakt (amorfisatie), terwijl de kristallijne structuur mogelijks nodig is om voldoende activiteit te genereren. Aanleiding tot deze hypothese is de betere isomerisatieactiviteit van de hiërarchische USY katalysator gesynthetiseerd met diethylamine (DEA). Een *pore-directing agent*, zoals DEA, geeft een beter behoud van de kristalliniteit.

Deactivatie van de hiërarchische zeolieten vindt plaats ten gevolge van *coke*svorming op de in de microporiën aanwezige Brønstedzure sites. Opvallend is het dalende *coke*sgehalte bij toenemende behandelingstijd van de USY zeoliet (Si/Al = 40), vergeleken bij een zelfde conversie. De toenemende toegankelijkheid en interconnectie van poriën zorgen, bovenop de afname aan Brønstedzure sites, voor het sneller wegdifunderen en minder vlug vormen van *coke*s. Dit fenomeen kan zelfs op macroscopisch niveau worden waargenomen, vermits de intensiteit van de bruine kleur vermindert naarmate de tijdsduur van de $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandeling vordert. Het materiaal is wel stabiel na een noodzakelijke regeneratie onder O_2 -flow (ter afbranding van *coke*s) en realiseert een opbrengst van 80 % aan nuttige producten bij 90 % conversie. Op die manier doet de 30 min 0,02 M $\text{NH}_3(\text{aq})$ -behandelde USY zeoliet (Si/Al = 40) op basis van activiteit, stabiliteit en opbrengst aan nuttige producten beter dan de industrieel gebruikte sulfaatbeladen TiO_2 -katalysator. De grote nadelen van deze industriële katalysator zijn uitloging van de sulfaatgroepen tijdens reactie, het verlies aan sulfaatbelading bij de nodige regeneratie na *coke*svorming en de niet reproduceerbare synthese van het materiaal.

Experimentele resultaten bevestigen grotendeels het beschreven reactienetwerk in de literatuur. Isomerisatie van α -pineen leidt tot twee parallelle wegen, vorming van polycyclische en monocyclische terpenen. Het in verbrand brengen van pyridine-FTIR-data met de zure isomerisatie van α -pineen geeft een positieve correlatie tussen een hoge L/B-ratio en een selectievere opbrengst aan polycyclische componenten. De polycyclische terpenen resulteren finaal in een evenwicht tussen kamfeen en tricycleen. De monocyclische terpenen reageren naar limoneen waarna zich een evenwicht instelt tussen α -terpineen, γ -terpineen en terpinoleen. Doorreactie van γ -terpineen en terpinoleen vormt ge(de)hydrogeneerde terpenen, waarna het ingesteld evenwicht verschuift volgens het principe van le Châtelier. In de zure omzetting van limoneen konden twee opvallende resultaten opgetekend worden. Ten eerste wijst de doorreactie naar ge(de)hydrogeneerde componenten zoals *p*-cymeen, *p*-mentheen en *p*-menthaan op het (de)hydrogenatiekarakter of het *hydrogen transfer*-mechanisme van de metaalvrije hiërarchische zeolieten. Deze eigenschappen zijn hoogstwaarschijnlijk het gevolg van het aanwezige *extra-framework* Aluminium. Ten tweede zorgen 0,5 wt% Ru-beladen hiërarchische zeolieten voor een conjugatie van limoneen met een opbrengst van ± 35 wt% α -terpineen tot gevolg. Hierbij mag de katalysator niet te actief zijn, vermits anders doorreactie naar ge(de)hydrogeneerde componenten wordt waargenomen.

Deze masterproef karakteriseert de COK-ontwikkelde $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling van USY zeolieten (Si/Al = 40) en linkt deze eigenschappen aan de zure isomerisatie van α -pineen. Het oplossen van de vooropgestelde onderzoeksvraag brengt ontegensprekelijk nieuwe vragen met zich mee en vormt de basis voor komend onderzoek op het COK. Wordt de hypothese dat de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ -behandeling gepaard gaat met de random vereniging van kooien bevestigd of ontkracht? Geven hiërarchische USY zeolieten met een lager Si/Al-ratio en welke gesynthetiseerd worden met toevoeging van PDA's naast een nog hogere activiteit, samen met een stabiele koolstofbalans een hoge opbrengst aan nuttige producten? Kan voor goede katalysatoren bij een overschakeling naar een *plug flow reactor* een langdurige stabiliteit waargenomen worden (*lange time on stream* bij constante conversie)? Wat is de werkelijke initiële activiteit en selectiviteit bij de overschakeling naar dit continu reactorsysteem? Kunnen nog extra modificaties aan het proces of de katalysator van de Ru-beladen en metaalvrije hiërarchische zeolieten aanleiding geven tot een hogere opbrengst aan respectievelijk α -terpineen en *p*-cymeen? Kunnen dezelfde hiërarchische zeolieten ook worden ingezet voor de omzetting van 1,8-cineool, een derde interessante afvalstroom bij de monoterpenen? Gaat de overschakeling van zuiver substraat naar werkelijke voedingsbron, door bijvoorbeeld contaminatie met zwavel, gepaard met bepaalde problemen? Op termijn wordt met het beantwoorden van deze vragen het mechanisme achter en de inzetbaarheid van deze hiërarchische zeolieten verder afgetoetst en mogelijks nieuwe stappen gezet in het duurzaam omgaan met de beschikbare bronnen in deze wereld.

Referentielijst

- Akpolat, O., Gündüz, G., Ozkan, F., Besün, N. (2004). Isomerization of α -pinene over calcined natural zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 265: 11-22.
- Anastas, P.T., Warner, J.C. (2000). *Green chemistry: theory and practice*. Oxford university press, Oxford. 135 p.
- Aparicio, S., Alcalde, R., Da'vila, M.J., Garcia, B., Leal, J.M. (2007). Properties of 1,8 – Cineole: A Thermophysical and Theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111: 3167-3177.
- Buhl, D., Roberge, D.M., Hølderich, W.F. (1999). Production of *p*-cymene from α -limonene over silica supported Pd catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 188: 287-299.
- Buhl, D., Weyrich, P.A., Sachtler, W.M.H., Hølderich, W.F. (1998). Support effects in the Pd catalyzed dehydrogenation of terpene mixtures to *p*-cymene. *Applied Catalysis A: General*, 171: 1-11.
- Carey, F.A. (2008). *Organic chemistry*. Mc Graw Hill, Maidenhead. 1230 p.
- Chimal-Valencia, O., Robau-Sánchez, A., Collins-Martínez, V., Aguilar-Elguézabal, A. (2004). Ion exchange resins as catalyst for the isomerization of α -pinene to camphene. *Bioresource Technology*, 93: 119-123.
- Comelli, N.A., Ponzi, E.N., Ponzi, M.I. (2005). Isomerization of α -pinene, Limonene, α -Terpinene, and Terpinolene on Sulfated Zirconia. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82: 531-535.
- Corma, A., Iborra, S., Velty, A. (2007). Chemical routes for the Transformation of Biomass into chemicals. *Chemical Reviews*, 107: 2411-2502.
- Corma, A., Llabrés i Xamena, F., Prestipino, C., Renz, M., Valencia, S. (2009). Water Resistant Catalytically Active Nb and Ta isolated Lewis Acid Sites, Homogeneously Distributed by Direct Synthesis in a Beta Zeolite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113: 11306-11315.

- Dapsens, P.Y., Menart, M.J., Mondelli, C. (2014). Production of bio-derived ethyl lactate on GaUSY zeolites prepared by post-synthetic galliation. *Green Chemistry*, 16: 589-593.
- de Jong, K.P., Zecevic, J., Friedrich, H., de Jongh, P.E., Bulut, M., van Donk, S., Kenmogne, R., Finiels, A., Hulea, V., Fajula, F. (2010). Zeolite Y Crystals with Trimodal Porosity as Ideal Hydrocracking Catalysts. *Angewandte Chemie*, 122: 10272-10276.
- Del Pilar Crespo, M., Avery, T.D., Hanssen, E., Fox, E., Robinson, T.V., Valente, P., Taylor, D.K., Tilley, L. (2008). Artemisinin and a Series of Novel Endoperoxide Antimalarials Exert Early Effects on Digestive Vacuole Morphology. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 52: 98-109.
- Dijkmans, J., Gabriëls, D., Dusselier, M., de Clippel, F., Vanelderden, P., Houthoofd, K., Malfliet, A., Pontikes, Y., Sels, B.F. (2013). Productive sugar isomerization with highly active Sn in dealuminated β zeolites. *Green Chemistry*, 15: 2777-2785.
- Dimitrova, R., Gündüz, G., Spassova, M. (2006). A comparative study on the structural and catalytic properties of zeolites type ZSM-5, mordenite, Beta and MCM-41. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 243: 17-23.
- Ebmeyer, F. (2002). Theoretical investigations towards an understanding of the α -pinene/camphene rearrangement. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 582: 251-255.
- Ecornier, M.A., Wilson, K., Lee, A.F. (2003). Structure-reactivity correlations in sulphated-zirconia catalysts for the isomerisation of α -pinene. *Journal of Catalysis*, 215: 57-65.
- Emeis, C.A. (1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*, 141: 347-354.
- Engbersen, J.F.J., de Groot, A.E. (2001). *Inleiding in de bio-organische chemie*. Wageningen academic publishers, Wageningen. 558 p.
- Flores-Holguín, N., Aguilar-Elguézabal, A., Rodríguez-Valdez, L., Glossman-Mitnik, D. (2012). A theoretical study of the carbocation formation energy involved in the isomerization of α -pinene. *Chemical Physics Letters*, 546: 168-170.

- Flores-Holguín, N., Aguilar-Elguézabal, A., Rodríguez-Valdez, L.M., Glossman-Mitnik, D. (2008). Theoretical study of chemical reactivity of the main species in the α -pinene isomerization reaction. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 854: 81-88.
- Foubert, I. (2011). *Cursus analyse organische chemie*. KU Leuven campus Kortrijk, Belgium.
- Gallezot, P. (2007). Catalytic routes from renewables to fine chemicals. *Catalysis Today*, 121: 76-91.
- Galopin, C., Furrer, S.M., Slack, J.P., Krawec, P.V., Bell, K.A. (2007). Substituted bicyclo [2.2.2] oct/5-ene compounds and their use as cooling agents. WO 2007/022651 A1.
- Gscheidmeier, M., Häberlein, H., Häberlein, H.H., Häberlein, J.T., Häberlein, M.C. (1998). Process for the preparation of camphene by the rearrangement of α -pinene. US Patent 5826202.
- Guisnet, M., Magnoux, P. (1997). Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration. *Catalysis Today*, 36: 477-483.
- Howson, A. (2011). Micropore Analysis Using Argon As Adsorptive. [on line]. Beschikbaar op: <http://ezinearticles.com/?Micropore-Analysis-Using-Argon-As-Adsorptive&id=6675099> [datum van opzoeking: 03/02/2014].
- International Zeolite Association (IZA). (2014). Database of Zeolite Structures. [on line]. Beschikbaar op: http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=FAU&-find [datum van opzoeking: 07/02/2014].
- Jarry, B., Launay, F., Nogier, J.P., Montouillout, V., Gengembre, L., Bonardet, J.L. (2006). Characterisation, acidity and catalytic activity of Ga-SBA-15 materials prepared following different synthesis procedures. *Applied Catalysis A: General*, 309: 177-186.
- Kirschhock, C., Sels, B. (2012). *Cursus oppervlakteanalyse*. KU Leuven, Belgium.
- Leita, B., Gray, P., O'Shea, M., Burke, N., Chiang, K., Trimm, D. (2011). The conversion of 1,8-cineole sourced from renewable Eucalyptus oil to p-cymene over a palladium doped γ -Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, 178: 98-102.

- Leita, B., Warden, A., Burke, N., O'Shea, M., Trimm, D. (2010). Production of *p*-cymene and hydrogen from a bio-renewable feedstock-1,8-cineole (eucalyptus oil). *Green Chemistry*, 12: 70-76.
- Lesage, P., Candy, J.P., Hirioyen, C., Humblot, F., Basset, J.M. (1996). Selective dehydrogenation of dipentene (R-(+)-limonene) into paracymene on silica supported palladium assisted by α -olefins as hydrogen acceptor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 112: 431-435.
- Li, Y., Wang, C., Chen, H., Hua, W., Yue, Y., Gao, Z. (2009). Isomerization of α -Pinene Over Porous Phosphate Heterostructure Materials: Effects of Porosity and Acidity. *Catalysis Letters*, 131: 560-565.
- Lichtenthaler, F.W., Peters S. (2004). Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. *Comptes Rendus Chimie*, 7: 65-90.
- López, C.M., Machado, F.J., Rodríguez, K., Méndez, B., Hasegawa, M., Pekerar, S. (1998). Selective liquid-phase transformation of α -pinene over dealuminated mordenites and Y-zeolites. *Applied Catalysis*, 173: 75-85.
- Marcilla, A., Gómez-Siurana, A., Valdés, F.J. (2008). Influence of the final "ageing" temperature on the regeneration behavior and location of the coke obtained in the HZSM-5 and USY zeolites during the LDPE cracking. *Applied Catalysis A: General*, 334: 20-25.
- Martin-Luengo, M.A., Yates, M., Saeze Rojo, E., Huerta Arribas, D., Aguilar, D., Ruis Hitzky, E. (2010). Sustainable *p*-cymene and hydrogen from limonene. *Applied Catalysis A: General*, 387: 141-146.
- Moellmer, J., Celer, E.B., Luebke, R., Cairns, A.J., Staudt, R., Eddaoudi, M., Thommes, M. (2010). Insights on Adsorption Characterization of Metal-Organic Frameworks: A Benchmark Study on the Novel soc-MOF. *Microporous and Mesoporous Materials*, 129: 345-353.
- Mokrzycki, L., Sulikowski, B., Olejniczak, Z. (2009). Properties of Desilicated ZSM-5, ZSM-12, MCM-22, and ZSM-12/MCM-41 Derivatives in Isomerization of α -Pinene. *Catalysis Letters*, 127: 296-303.

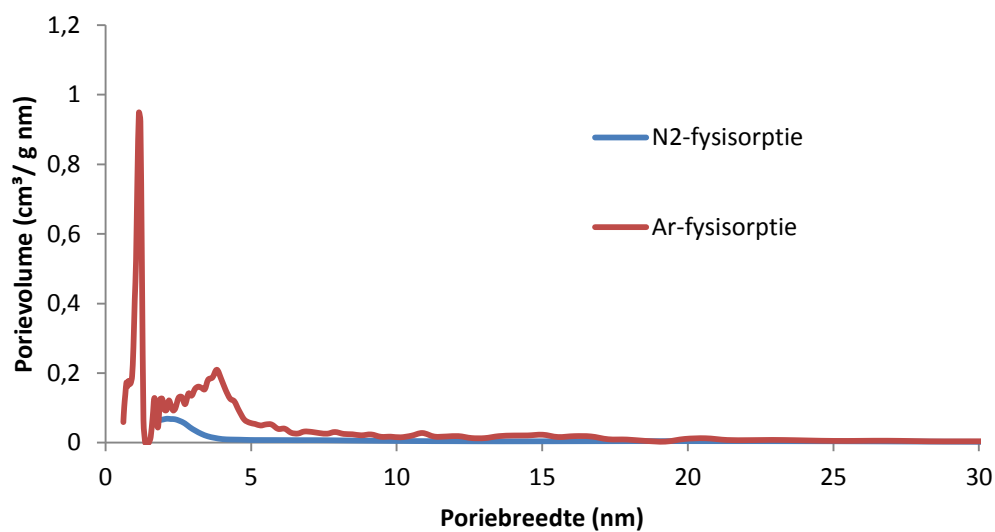
- Mukesh, D., Narasimhan, C.S., Deshpande, V.M., Ramnarayan, K. (1988). Isomerization of methyl linoleate on supported ruthenium-nickel catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27: 409-414.
- Narbeshuber, T.F., Brait, A., Seshan, K., Lercher, J.A. (1997). Dehydrogenation of Light Alkanes over zeolites. *Journal of Catalysis*, 172: 127-136.
- Nguyen, T.T., Duus, F., Le, T.N. (2013). Solvent free preparation of *p*-cymene from limonene using Vietnamese montmorillonite. *Journal of Engineering Technology and Education*, 9: 94-99.
- Nuttens, N., Sels, B. (2013). Hiërarchische bifunctionele zeolieten als potentiële katalysatoren voor de deoxygenatie van vetzuurmethylesters en triglyceriden. KU Leuven, Belgium.
- Ozkan, F., Gündüz, G., Akpolat, O., Besün, N., Murzin, D.Y. (2003). Isomerization of α -pinene over ion-exchanged natural zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 91: 257-269.
- Pérez-Ramírez, J., Christensen, C.H., Egeblad, K., Christensen, C.H., Groen, J.C. (2008). Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chemical Society Reviews*, 37: 2530-2542.
- Perot, G., Guisnet, M. (1990). Advantages and disadvantages of zeolites as catalysts in organic chemistry. *Journal of Molecular Catalysis*, 61: 173-196.
- Pescarmona, P.P., Janssen, K.P.F., Delaet, C., Strooban, C., Houthoofd, K., Philippaerts, A., De Jonghe, C., Paul, J.S., Jacobs, P.A., Sels, B.F. (2010). Zeolite-catalysed conversion of C3 sugars to alkyl lactates. *Green Chemistry*, 12: 1083-1089.
- Pfaltzgraff, L.A., De Bruyn, M., Cooper, E.C., Budarin, V., Clark, J.H. (2013). Food waste biomass: a resource for high-value chemicals. *Green Chemistry*, 15: 307-314.
- Philippaerts, A., Geboers, J., Goossens, S., Sels, B. (2012). Method for the production of conjugated polyunsaturated fatty acids with heterogenous catalysts. WO 2012068645 A2 20120531.

- Philippaerts, A., Goossens, S., Vermandel, W., Tromp, M., Turner, S., Geboers, J., Van Tendeloo, G., Jacobs, P.A., Sels, B.F. (2011). Design of Ru-Zeolites for Hydrogen-Free Production of Conjugated Linoleic Acids. *ChemSusChem*, 4: 757-767.
- Quantochrome Instruments. (2010). Characterizing Porous Materials and Powders. Autosorb iQ and ASiQwin, Gas sorption system operating manual.
- Rachwalik, R., Hunger, M., Sulikowski, B. (2012). Transformations of monoterpene hydrocarbons on ferrierite type zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 427-428: 98-105.
- Rachwalik, R., Olejniczak, Z., Jiao, J., Huang, J., Hunger, M., Sulikowski, B. (2007). Isomerization of α -pinene over dealuminated ferrierite-type zeolites. *Journal of Catalysis*, 252: 161-170.
- Ragauskas, A.J., Williams, C.K., Davison, B.H., Britovesk, G., Cairney, J., Eckert, C.A., Frederick Jr., W.J., Hallett, J.P., Leak, D.J., Liotta, C.L., Mielenz, J.R., Murphy, R., Templer, R., Tschaplinski, T. (2006). The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. *Science*, 311: 484-489.
- Räsänen, J., Penttinen, T., Harlin, A., Kaila, R. (2011). Method of converting alpha-pinene to p-cymene by using a zeolitic catalyst. WO 2011/151526 A1.
- Roberge, D.M., Buhl, D., Niederer, J.P.M., Hølderich, W.F. (2001). Catalytic aspects in the transformation of pinenes to p-cymene. *Applied Catalysis A: General*, 215: 111-124.
- Sadeghbeigi, R. (2012). *Fluid Catalytic Cracking Handbook: An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units*. Elsevier, Amsterdam. 352 p.
- Sels, B. (2013). *Cursus heterogene katalyse*. KU Leuven, Belgium.
- Severino, A., Esculas, A., Rocha, J., Vital, J., Lobo, L.S. (1996). Effect of extra-lattice aluminium species on the activity, selectivity and stability of acid zeolites in the liquid phase isomerisation of α -pinene. *Applied Catalysis A: General*, 142: 255-278.
- Solkina, Yu.S., Reshetnikov, S.I., Estrada, M., Simakov, A., Murzin, D.Yu., Simakova, I.L. (2011). Evaluation of gold on alumina catalyst deactivation dynamics during α -pinene isomerization. *Chemical Engineering Journal*, 176-177: 42-48.

- Stanislaus, A., Yeddanapalli, L.M. (1972). Vapor Phase Catalytic Transformations of Terpene Hydrocarbons in the C₁₀H₁₆ Series. I. Isomerization of α -Pinene over Alumina. *Canadian Journal of Chemistry*, 50: 61-74.
- Swift, K.A.D. (2004). Catalytic transformation of the major terpene feedstocks. *Topics in Catalysis*, 27: 143-155.
- Thomas, J.M., Thomas, W.J. (1997). *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Wiley, New York. 669 p.
- Tzompantzi, F., Valverde, M., Pérez, A., Rico, J.L., Mantilla, A., Gómez, R. (2010). Synthesis of Camphene by α -Pinene Isomerization Using W₂O₃ – Al₂O₃ Catalysts. *Topics in Catalysis*, 53: 1176-1178.
- Van Aelst, J., Sels, B. (2012). *Ontwikkeling van hiërarchische Ru-zeolieten voor de productie van geconjugeerde oliën*. KU Leuven, Belgium.
- Van Donk, S., Janssen, A.H., Bitter, J.H., de Jong, K.P. (2003). Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts. *Catalysis Reviews*, 45: 297-319.
- Vankelecom, I. (2013). *Cursus adsorptie*. KU Leuven, Belgium.
- Verboekend, D., Pérez-Ramírez, J. (2014). Towards a Sustainable Manufacture of Hierarchical Zeolites. *ChemSusChem*, 7: 753-764.
- Verboekend, D., Vilé, G., Pérez-Ramírez, J. (2012). Hierarchical Y and USY Zeolites Designed by Post-Synthetic Strategies. *Advanced Functional Materials*, 22: 916-928.
- Verdonck, J.J., Jacobs, P.A. (1980). Redox Behaviour of Transition Metal Ions in Zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, 76: 403-416.
- Volzone, C., Masini, O., Comelli, N.A., Grzona, L.M., Ponzi, E.M., Ponzi, M.I. (2005). α -Pinene conversion by modified-kaolinitic clay. *Materials Chemistry and Physics*, 93: 296-300.

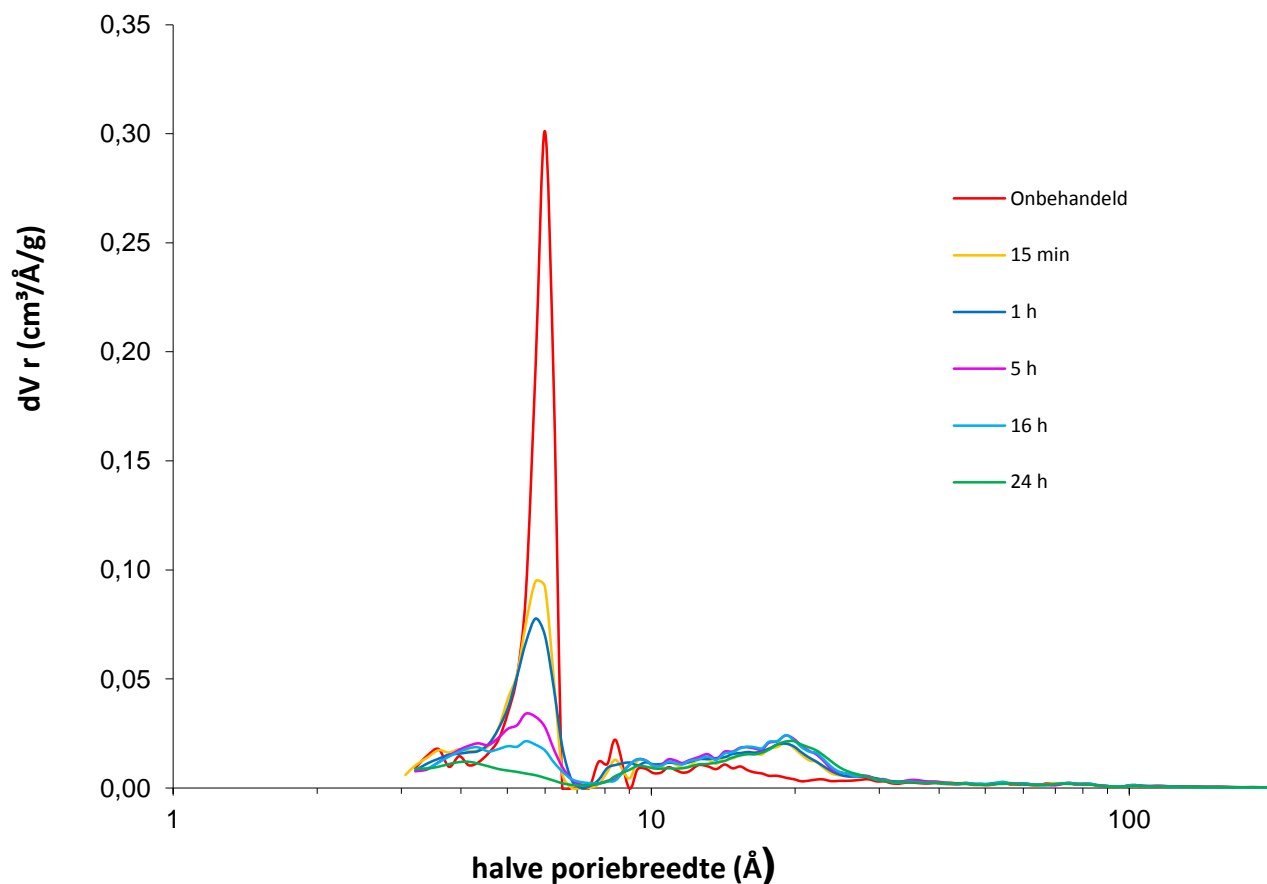
- Wang, J., Hua, W., Yue, Y., Gao, Z. (2010). MSU-S mesoporous materials: An efficient catalyst for isomerization of α -pinene. *Bioresource Technology*, 101: 7224-7230.
- Wang, N., Zhang, M., Yu, Y. (2013). Distribution of aluminum and its influence on the acid strength of Y zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 169: 47-53.
- Ward, J.W. (1967). The Nature of Active Sites on Zeolites I. The Decationated Y zeolite. *Journal of Catalysis*, 9: 225-236.
- Weitkamp, J., Puppe, L. (1999). *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*. Springer, New York. 564 p.
- Weyrich, P.A., Hølderich, W., van Daelen, M.A., Gorman, A.M. (1998). Theoretical and experimental study on the selectivity of dehydrogenation of α -limonene in ZSM-5 and zeolite-Y. *Catalysis Letters*, 52: 7-12.
- World Commission on Environment and Development. (1987). *Our Common Future* ('Brundtlandrapport'). Oxford/New York.
- Wu, Y., Tian, F., Liu, J., Song, D., Jia, C., Chen, Y. (2012). Enhanced catalytic isomerization of α -pinene over mesoporous zeolite beta of low Si/Al ratio by NaOH treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 162: 168-174.
- Yadav, M.K., Chudasma, C.D., Jasra, R.V. (2004). Isomerisation of α -pinene using modified montmorillonite clays. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 216: 51-59.
- Yamamoto, T., Tanaka, T., Inagaki, S., Funabiki, T., Yoshida, S. (1999). Acidic Property of FSM-16. 2. Generation of Lewis Acid Sites and Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103: 6450-6456.
- Yang, G., Zhou, L., Han, X. (2012). Lewis and Brønsted acidic sites in M^{4+} -doped zeolites (M = Ti, Zr, Ge, Sn, Pb) as well as interactions with probe molecules: A DFT study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363-364: 371-379.

Bijlage A: Vergelijking N₂- versus Ar-fysisorptie

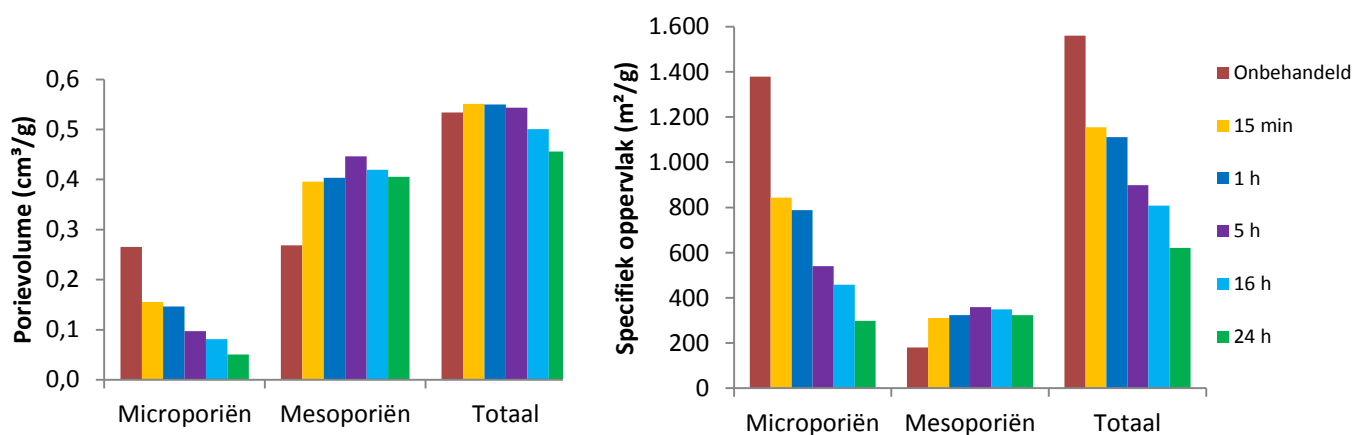


Figuur A: Vergelijking poriedistributie op basis van N₂-fysisorptiedata en Ar-fysisorptiedata van de met 15 min NH_{3(aq)} (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeoliet.

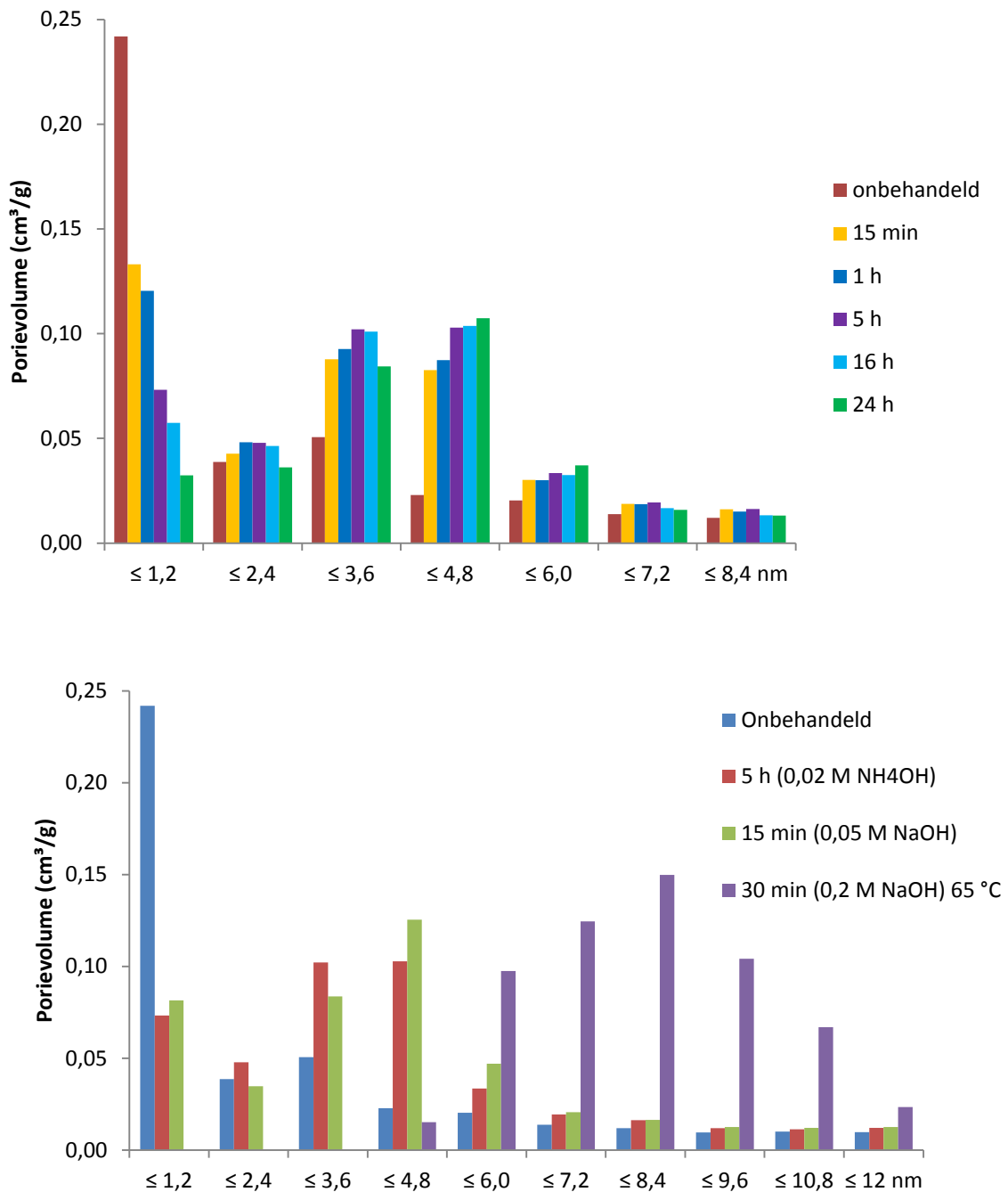
Bijlage B: Invloed basische behandeling



Figuur B: Invloed van de $NH_{3(aq)}$ -behandelingstijd op de poriearchitectuur: poriedistributie van de onbehandelde en vijf met $NH_{3(aq)}$ (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeolieten, zoals berekend via het DFT-model uit de Ar-fysisorptiedata.

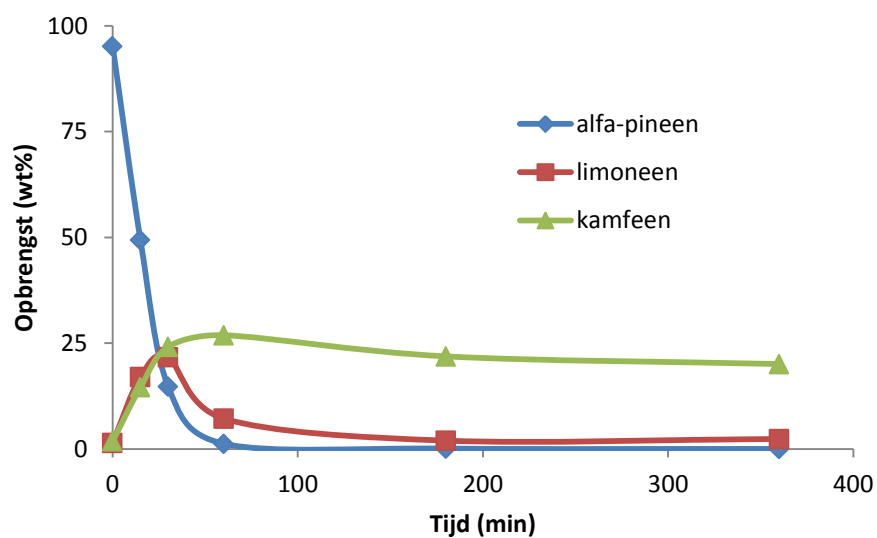


Figuur C: Invloed van behandelingstijd op de poriearchitectuur: porievolumen (links) en specifiek oppervlak (rechts) van de onbehandelde en vijf met $NH_{3(aq)}$ (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeolieten.

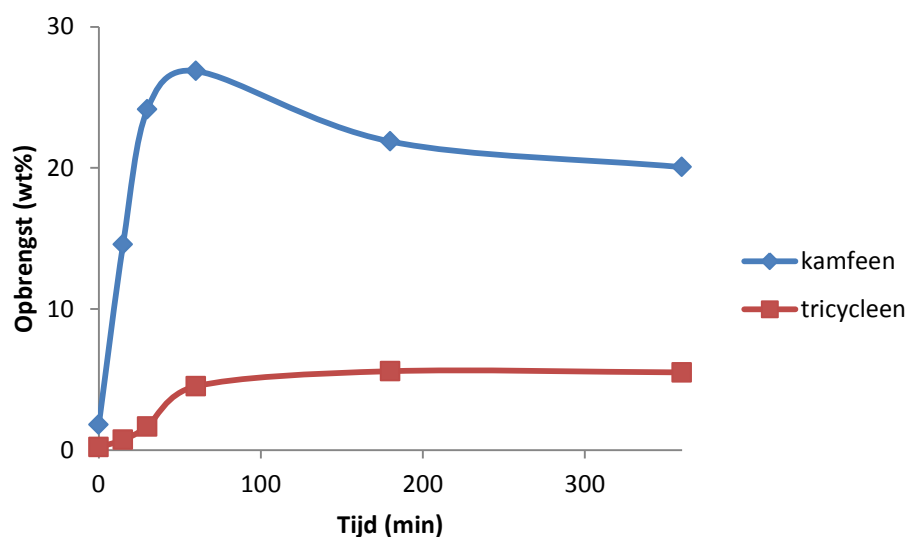


Figuur D: Vergelijking van de poriedistributie, opgedeeld volgens theoretische kooidiameter. A) Invloed van de behandelingstijd van de NH_{3(aq)}-behandeling op de poriearchitectuur. Poriesamenstelling van de onbehandelde en vijf met NH_{3(aq)} (0,02 M) behandelde H-USY(40) zeolieten (bovenaan). B) Poriesamenstelling van de onbehandelde, met 5 h NH_{3(aq)} (0,02 M), met 15 min NaOH (0,05 M) volgens de Jong et al. (2010) bij kamertemperatuur en met 30 min NaOH (0,2 M) bij 65 °C volgens (Verboekend et al. (2012) behandelde H-USY(40) zeoliet (onderaan).

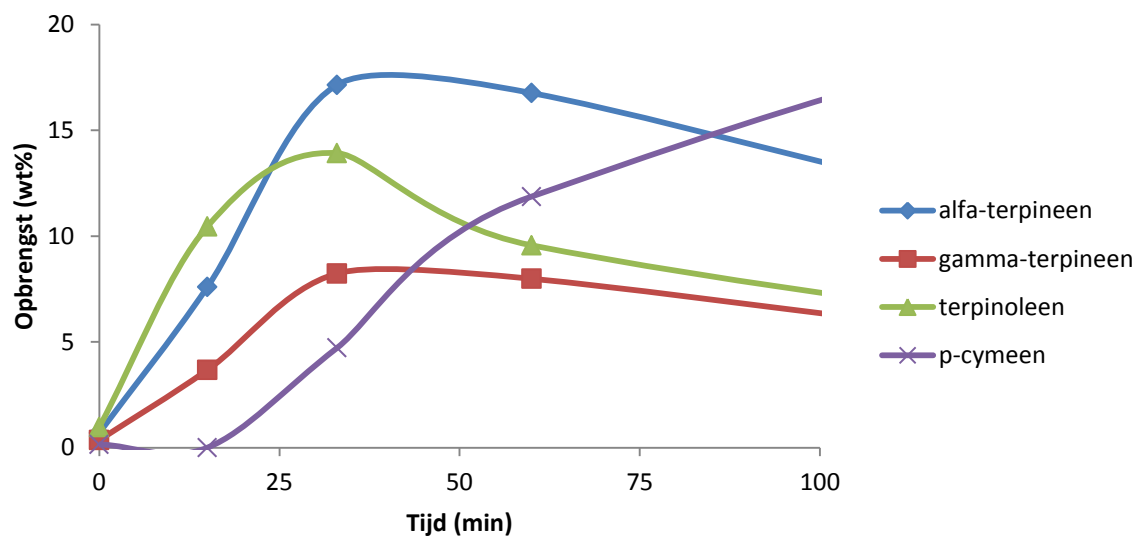
Bijlage C: Illustratie reactiemechanisme



Figuur E: Opbrengst aan monoterpenen (α -pineen, limoneen en kamfeen) in functie van de tijd vertrekkende uit α -pineen. Reactiecondities: 20 g α -pineen en 0,35 g katalysator bij 150 °C onder N_2 -atmosfeer.



Figuur F: Opbrengst aan polycyclische producten (kamfeen en tricycleen) in functie van de tijd vertrekkende uit α -pineen. Reactiecondities: 20 g α -pineen en 0,35 g katalysator bij 150 °C onder N_2 -atmosfeer.



Figuur G: Opbrengst aan monocyclische producten (α -terpineen, γ -terpineen, terpinoleen en *p*-cymeen) in functie van de tijd vertrekkende uit limoneen. Reactiecondities: 20 g limoneen en 0,35 g katalysator bij 150 °C onder N_2 -atmosfeer.

Bijlage D:Risicoformulier: Synthese zure katalysatoren

1. Identification of the experiment

Title(name): Synthese zure katalysatoren (max. 40 characters)

Start date: 09/09/2013 Planned end date: 31/05/2014

- New experiment
- Existing experiment without prior risk assessment
- Modification/expansion of an existing experiment with prior risk assessment

This modification/expansion concerns (please indicate and describe in the form):

- persons
- rooms of the experiment
- chemicals products
- other risks
- prolongation

File number or reference number previous advice: 331-01_02-08#MIX1_00001/2 (if known)

- If HSE FILE available:
- experiment in the context of an existing activity
- Give the number of the activities:
- experiment in the context of a new activity (in consultation with specialised HSE Contact and head of division¹)
- Give the title of the new activity for the HSE-file: (max. 40 characters)

- Continuous tests (**unattended** activity within or outside working hours)

Description of the chemicals used (or formed)*

Product name	Cas number	Physical state (solid/liquid/g as)	Quantity used	Concentration used	Chemical hazard class (E4/E3/E2/E1)
1. Zeolieten	1318-02-1	solid	0,1-20g		
2. NH ₃ (aq)	7664-41-7	liquid	0,1-10ml	0,001-0,2M	E3

* If possible, replace highly hazardous products or processes by less hazardous ones !

Location of experiment

Building	Room	Description of subactivity (eg. preparation, experiment, follow-up, measurement,...)	Room specifications
LBI	02.08	1. Afwegen katalysator	<input checked="" type="checkbox"/> within your own division <input type="checkbox"/> allocated to another division*
LBI	02.08	2. Uitwisselingsreactie	<input checked="" type="checkbox"/> within your own division <input type="checkbox"/> allocated to another division*
LBI	02.08	3. Filtreren + Wassen	<input checked="" type="checkbox"/> within your own division <input type="checkbox"/> allocated to another division*
LBI	02.100	4. Drogen	<input checked="" type="checkbox"/> within your own division <input type="checkbox"/> allocated to another division*
LBI	02.100	5. Pelletiseren + Calcinatie	<input checked="" type="checkbox"/> within your own division <input type="checkbox"/> allocated to another division*

* If experiments are conducted in a room allocated to another division, please send also the notification form to this head of division (in copy).

Persons who conducting the experiment or for a practical the supervisors

Name – first name	Birth date	Staff category
Deneyer Aron	14/09/1991	<input type="checkbox"/> KU <input checked="" type="checkbox"/> Student KU <input type="checkbox"/> UZ <input type="checkbox"/> VIB <input type="checkbox"/> Externals:
Philippaerts An	15/09/1983	<input checked="" type="checkbox"/> KU <input type="checkbox"/> Student KU <input type="checkbox"/> UZ <input type="checkbox"/> VIB <input type="checkbox"/> Externals:

2. Description experiment and risk assessment

Description of handling and techniques:

Number* of sub- experiment	Description of handling and techniques	Equipment used	Numbers ** of products used
1	Afwegen katalysator	balans, 331-01_02.08 #Bal2	1
2	Uitwisselingsreactie	mixer, 331-01_02.08 #MIX1-8	1,2
3	Filtreren + Wassen	buchnerfilter	1
4	Drogen	oven, 331-01_02.100 #07	1
5	Pelletiseren + Calcinatie	U-vormige buisjes: 331- 01_02.100 #01-08	1

* Number of the subactivity as indicated under "Location of experiment"

** Number of the chemicals as indicated in "Description of the chemicals used (or formed)"

Frequency of the experiment:

- Daily
 Weekly
 Monthly
 Less than monthly

Risks associated with the chemicals

Before handling chemicals, identify their hazards (R or H and S or P phrases)!

These can be found in the KU Leuven database of hazardous substances (via KU Loket, General, Hazardous materials) or in the manufacturer's safety data sheets.

In the table below, indicate the hazards of the products in risk class E3 and E4.

Name of chemical	NH ₃ (aq)					
Explosion and fire hazard						
Extremely or highly flammable (H220, H222, H224, H228, H225) / (R11, R12)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Flammable gas, aerosol, solid (H221, H223, H228)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Self heating, may catch fire (H251, H252)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Fire, explosive – projection hazard (H204, H202, H203),	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Mass explode in fire (H205)						
Explosive (EUH001, EUH006, H200, H201) / (R1,R2,R3,R5) +combustible materials (H271, H272) / (R9) + T↑ (H240, H241), sealed and T↑ (EUH044) / (R44)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Flammable vapour-air mixture (EUH018)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Explosive peroxides (EUH019)						
Incompatible with water (EUH014, H260) / (R14,R15)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Catches fire spontaneously if exposed to air (H250)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Explosive + metals (R4) + O2 (R6)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Incompatible with oxidizing materials (R16)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Unstable product (R17, R18, R19)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Acute health hazard						
Highly toxic (H300, H330, H310) / (R26, R27, R28) + acid (EUH032) / (R32) Toxic (H311, H331, EUH070) / (R23, R24) + water (EUH029) / (R29) + acid (EUH031) / (R31)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Sever burns (H314) / (R35)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Long-term health hazard						
Carcinogenic or possible carcinogenic (H350, H350i, H351) / (R40, R45, R49)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Teratogenic (H361d, H360D) / (R61, R63) and harmful to fertility (H361f, H360F) / (R60, R62), both hazards (H361fd, H360FD, H360Df, H360Fd)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Mutagenic (H341, H340) / (R46)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Damage to certain organs (H371, H372, H370) through prolonged or repeated exposure (H373)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Severe irreversible effects (possible) (R39, R68), Health damage after prolonged exposure (R48)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Other risks associated with the experiment

- Burning, freezing (high or low temperatures, cryogenic materials, ...)
 Implosion, explosion (high pressure, low pressure, underpressure, ...)
 Fire (ovens, heating spirals, bunsen burner, oil baths, ...)
 Non-ionizing radiation (NMR, lasers, UV-lamps, ...)
 Elektrocutation (unprotected outlets, humid environment, high voltage, ...)
 Unattended operation (remote room, outside working hours, ...)
 Risk of falling (set-ups at height, at height, hard to reach places, ...)
 Biosafety risk (pathogenic μ -organisms, GGO, cells, blood, laboratory animals, ...)
 Ionizing radiation (X-rays, isotopes, ...)
 In case of a serious incident, asking for help may NOT be possible (ex. use of toxic gasses or vapours, risk of explosion, presence of inert gases in the lab, ...)
 Other:

Precautionary measures

Number of subexperiment*	1	2	3	4	5
Collective protective equipment					
- Closed system	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
- Fume cabinet	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Local ventilation	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

- General ventilation	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
- Safety screen	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
- Waste containers	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
- Other:	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Personal protective equipment

- Laboratory coat	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
- Safety glasses	<input checked="" type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)	<input checked="" type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)	<input checked="" type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)	<input checked="" type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)	<input checked="" type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)
	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)
	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)
	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other
- Gloves:	<input checked="" type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	<input checked="" type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	<input checked="" type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	<input checked="" type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	<input checked="" type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)
	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)
	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)
	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other
- Masks:	<input type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)	<input type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)	<input type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)	<input type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)	<input checked="" type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)
	<input type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)	<input type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)	<input type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)	<input type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)	<input type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)
	<input type="checkbox"/> disposable hygienic mack (on demand)	<input type="checkbox"/> disposable hygienic mack (on demand)	<input type="checkbox"/> disposable hygienic mack (on demand)	<input type="checkbox"/> disposable hygienic mack (on demand)	<input type="checkbox"/> disposable hygienic mack (on demand)
	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other
- Disposable cleanroom cap	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Other	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Specific precautionary measures

- checking the functioning of the fume cabinet
 - checking glassware for cracks
 - attaching clamp rings to cooling hoses
 - automatic switch off of heating when cooling fails
 - overpressure protection
 - presence of a fire extinguisher for metal fires (Class D extinguisher)
 - presence of an oxygen pack (required when handling cyanides)
 - detector alarm when handling toxic or combustible gases
 - presence of a gas mask with specific filters (intervention)
 - presence of a calcium gluconate ointment (handling hydrogen acid)
 - presence of an intervention kit
 - specific neutralization product, i.e.
 - completing and submitting the continuous tests form (see <https://admin.kuleuven.be/vgm/intranet/EN/Documents/unattendedexp.doc>)
 - necessity of the presence of a second person in the neighborhood
 - automatic alarm system (e.g. specific personal alarm)
- Other:

Work practices

- Applying the Code of Good Laboratory Practice
<https://admin.kuleuven.be/vgm/intranet/ChemischeVeiligheidCodeGoedeLabopraktijken.html>)
- Internal training and guidance
- Selective waste collection – chemical waste

Special precautionary measures in case of failure

Describe the actions needed in case of emergency (e.g. malfunctioning of electricity, ventilation, water supply, gas supply, compressed air, ...)

* Number of the subexperiment as indicated under "Location of the experiment"

Chemical waste

Indicate the waste category of each waste fraction.

Waste fraction	Waste category	Available container
Zure zeolieten	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input checked="" type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Other	<input checked="" type="checkbox"/>

Bijlage E: Risicoformulier: *Grafting*

1. Identification of the experiment

Title(name): Grafting van hiërarchische zeolieten (max. 40 characters)

Start date: 25/11/2013 Planned end date: 31/05/2014

- New experiment
- Existing experiment without prior risk assessment
- Modification/expansion of an existing experiment with prior risk assessment

This modification/expansion concerns (please indicate and describe in the form):

- persons
- rooms of the experiment
- chemicals products
- other risks
- prolongation

File number or reference number previous advice: (if known)

- If HSE FILE available:
- experiment in the context of an existing activity
- Give the number of the activities:
- experiment in the context of a new activity (in consultation with specialised HSE Contact and head of division¹)
- Give the title of the new activity for the HSE-file: (max. 40 characters)
- Continuous tests (**unattended** activity within or outside working hours)

Description of the chemicals used (or formed)*

Product name	Cas number	Physical state (solid/liquid/gas)	Quantity used	Concentration used	Chemical hazard class (E4/E3/E2/E1)
1. zeolieten	1318-02-1	solid	0,1-5g		
2. zirconium oxychloride, octahydraat	13520-92-8	solid	0,1-20g		E3
3. galliumtrichloride	13450-90-3	solid	0,1-20g		E3
4. tin(IV)chloride, pentahydraat	10026-06-9	solid	0,1-20g		E3
5. titanium(IV) (triethanolaminato)isopropoxide 80 % oplossing in iso-Propanol	74665-17-1	liquid	0,1-25ml		E3
6. niobium(V)chloride 7. Iso-propanol	10026-12-7 22739-76-0	solid liquid	0,1-20g 25-250ml		E3 E3

* If possible, replace highly hazardous products or processes by less hazardous ones !

Location of experiment

Building	Room	Description of subactivity (eg. preparation, experiment, follow-up, measurement,...)	Room specifications
331-01	02.60	1. Drogen van hiërarchische zeolieten	<input checked="" type="checkbox"/> within your own division <input type="checkbox"/> allocated to another division*
331-01	02.100 en 02.92	2. Reflux afgewogen metaalzout en gedroogde zeoliet in IPA	<input checked="" type="checkbox"/> within your own division <input type="checkbox"/> allocated to another division*
331-01	02.60	3. Filtreren en wassen	<input checked="" type="checkbox"/> within your own division <input type="checkbox"/> allocated to another division*
331-01	02.100	4. Drogen	<input checked="" type="checkbox"/> within your own division <input type="checkbox"/> allocated to another division*
331-01	02.100	5. Pelletiseren + Calcineren	<input checked="" type="checkbox"/> within your own division <input type="checkbox"/> allocated to another division*

*If experiments are conducted in a room allocated to another division, please send also the notification form to this head of division (in copy).

Persons who conducting the experiment or for a practical the supervisors

Name – first name	Birth date	Staff category
Nuttens Nicolas	09/10/1989	<input checked="" type="checkbox"/> KU <input type="checkbox"/> Student KU <input type="checkbox"/> UZ <input type="checkbox"/> VIB <input type="checkbox"/> Externals:
Deneyer Aron	14/09/1991	<input type="checkbox"/> KU <input checked="" type="checkbox"/> Student KU <input type="checkbox"/> UZ <input type="checkbox"/> VIB <input type="checkbox"/> Externals:

2. Description experiment and risk assessment

Description of handling and techniques:

Number* of sub- experiment	Description of handling and techniques	Equipment used	Numbers ** of products used
1	Bepaalde hoeveelheid hiërarchische zeoliet in oven van 150°C plaatsen	oven, 331-01_02.60 #01	1
2	Afwegen correcte hoeveelheid zeoliet en in isopropylalcohol (IPA) suspenderen, correcte hoeveelheid metaalzout toevoegen en refluxen	balans, 331-01_02.100#BAL5; refluxopstelling, 331-01_02.92#MS1-5	1-7
3	Filtreren met buchneropstelling + Wassen met IPA	buchneropstelling met vacuumpomp, 331-01_02.60#VP-M1	1, 7
4	Drogen op 60°C	oven, 331-01_02.100 #08	1
5	Pelletiseren + Calcineren	activatieoven: 331-01_02.100 #VBH01-08	1

* Number of the subactivity as indicated under "Location of experiment"

** Number of the chemicals as indicated in "Description of the chemicals used (or formed)"

Frequency of the experiment:

- Daily
- Weekly
- Monthly
- Less than monthly

Risks associated with the chemicals

Before handling chemicals, identify their hazards (R or H and S or P phrases)!

These can be found in the KU Leuven database of hazardous substances (via KU Loket, General, Hazardous materials) or in the manufacturer's safety data sheets.

In the table below, indicate the hazards of the products in risk class E3 and E4.

Name of chemical	zirconium oxychloride, octahy draat	galliumtrichloride	tin(IV)chloride, pentahydraat	titanium(IV) (triethanolamino) isopropoxide 80 % oplossing in iso- Propanol	niobium(V)chloride	Iso-propanol

Explosion and fire hazard						
Extremely or highly flammable (H220, H222,224, H228, H225) / (R11,R12)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Flammable gas, aerosol, solid (H221, H223, H228)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Self heating, may catch fire (H251,H252)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Fire, explosive – projection hazard (H204, H202, H203), Mass explode in fire (H205)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Explosive (EUH001, EUH006, H200, H201) / (R1,R2,R3,R5) +combustible materials (H271, H272)/(R9) + T↑(H240, H241), sealed and T↑ (EUH044) / (R44)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Flammable vapour-air mixture (EUH018)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Explosive peroxides (EUH019)						
Incompatible with water (EUH014, H260) / (R14,R15)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Catches fire spontaneously if exposed to air (H250)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Explosive + metals (R4) + O2 (R6)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Incompatible with oxidizing materials (R16)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Unstable product (R17, R18, R19)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Acute health hazard						
Highly toxic (H300, H330, H310) / (R26, R27, R28) + acid (EUH032)/ (R32)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Toxic (H311, H331, EUH070) / (R23, R24) + water (EUH029) / (R29) + acid (EUH031) / (R31)						
Sever burns (H314) / (R35)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Long-term health hazard						
Carcinogenic or possible carcinogenic (H350, H350i, H351) / (R40, R45, R49)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Teratogenic (H361d, H360D) / (R61, R63) and harmful to fertility (H361f, H360F) / (R60, R62) , both hazards (H361fd, H360FD, H360Df, H360Fd)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Mutagenic (H341, H340) / (R46)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Damage to certain organs (H371, H372, H370) through prolonged or repeated exposure (H373)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Severe irreversible effects (possible) (R39, R68), Health damage after prolonged exposure (R48)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Other risks associated with the experiment

- Burning, freezing (high or low temperatures, cryogenic materials, ...)
- Implosion, explosion (high pressure, low pressure, underpressure, ...)
- Fire (ovens, heating spirals, bunsen burner, oil baths, ...)
- Non-ionizing radiation (NMR, lasers, UV-lamps, ...)
- Elektrocutation (unprotected outlets, humid environment, high voltage, ...)
- Unattended operation (remote room, outside working hours, ...)
- Risk of falling (set-ups at height, at height, hard to reach places, ...)
- Biosafety risk (pathogenic μ -organisms, GGO, cells, blood, laboratory animals, ...)
- Ionizing radiation (X-rays, isotopes, ...)
- In case of a serious incident, asking for help may NOT be possible (ex. use of toxic gasses or vapours, risk of explosion, presence of inert gases in the lab, ...)
- Other:

Precautionary measures

Number of subexperiment*	1	2	3	4	5
Collective protective equipment					
- Closed system	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
- Fume cabinet	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Local ventilation	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- General ventilation	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
- Safety screen	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Waste containers	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
- Other:	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Personal protective equipment					
- Laboratory coat	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
- Safety glasses	<input checked="" type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)	<input checked="" type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)	<input checked="" type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)	<input checked="" type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)	<input checked="" type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)
	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)
	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)
	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other
- Gloves:	<input checked="" type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	<input checked="" type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	<input checked="" type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	<input checked="" type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	<input checked="" type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)
	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)
	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)
	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other
- Masks:	<input type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)	<input checked="" type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)	<input type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)	<input type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)	<input type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)
	<input type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)	<input type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)	<input type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)	<input type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)	<input checked="" type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)
	<input type="checkbox"/> disposable hygienic mack (on	<input type="checkbox"/> disposable	<input type="checkbox"/> disposable	<input type="checkbox"/> disposable	<input type="checkbox"/> disposable

	demand)	hygienic mack (on demand)	hygienic mack (on demand)	hygienic mack (on demand)	hygienic mack (on demand)
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	other	other	other	other	other
- Disposable cleanroom cap	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Other	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Specific precautionary measures

- checking the functioning of the fume cabinet
- checking glassware for cracks
- attaching clamp rings to cooling hoses
- automatic switch off of heating when cooling fails
- overpressure protection
- presence of a fire extinguisher for metal fires (Class Dextinguisher)
- presence of an oxygen pack (required when handling cyanides)
- detector alarm when handling toxic or combustible gasses
- presence of a gas mask with specific filters (intervention)
- presence of a calcium gluconate ointment (handling hydrogen acid)
- presence of an intervention kit
- specific neutralization product, i.e.
- completing and submitting the continuous tests form (see <https://admin.kuleuven.be/vgm/intranet/EN/Documents/unattendedexp.doc>)
- necessity of the presence of a second person in the neighborhood
- automatic alarm system (e.g. specific personal alarm)

Other:

Work practices

- Applying the Code of Good Laboratory Practice
<https://admin.kuleuven.be/vgm/intranet/ChemischeVeiligheidCodeGoedeLabopraktijken.html>)
- Internal training and guidance
- Selective waste collection – chemical waste

Special precautionary measures in case of failure
Describe the actions needed in case of emergency (e.g. malfunctioning of electricity, ventilation, water supply, gas supply, compressed air, ...)

* Number of the subexperiment as indicated under "Location of the experiment"

Chemical waste

Indicate the waste category of each waste fraction.

Waste fraction	Waste category	Available container
Main component :IPA with zirconium oxychloride, octahydraat	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input checked="" type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Other	<input checked="" type="checkbox"/>
Main component :IPA with galliumtrichloride	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input checked="" type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Other	<input checked="" type="checkbox"/>
Main component :IPA with tin(IV)chloride, pentahydraat	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input checked="" type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Other	<input checked="" type="checkbox"/>
Main component :IPA with titanium(IV) (triethanolamino)isopropoxide	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input checked="" type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Other	<input checked="" type="checkbox"/>
Main component :IPA with niobium(V)chloride	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input checked="" type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Other	<input checked="" type="checkbox"/>

Bijlage F: Risicoformulier: Zure isomerisatiereactie

1. Identification of the experiment

Title(name): Isomerisatie van alfa-pineen (max. 40 characters)

Start date: 09/09/2013 Planned end date: 31/05/2014

- New experiment
- Existing experiment without prior risk assessment
- Modification/expansion of an existing experiment with prior risk assessment

This modification/expansion concerns (please indicate and describe in the form):

- persons
- rooms of the experiment
- chemicals products
- other risks
- prolongation

File number or reference number previous advice: (if known)

If HSE FILE available:

experiment in the context of an existing activity

Give the number of the activities:

experiment in the context of a new activity (in consultation with specialised HSE Contact and head of division¹)

Give the title of the new activity for the HSE-file: (max. 40 characters)

Continuous tests (**unattended** activity within or outside working hours)

Description of the chemicals used (or formed)*

Product name	Cas number	Physical state (solid/liquid/gas)	Quantity used	Concentration used	Chemical hazard class (E4/E3/E2/E1)
1. Alfa-pineen	80-56-8	liquid	1-100g	100%	E2
2. tetradecaan	629-59-4	liquid	+/- 1ml	+/- 98%	E1
3. zeolieten	1318-02-1	solid	0,1-20g		
4. N ₂	7727-37-9	gas			
5. camfeen	79-92-5	liquid	formed		E4
6. alfa-terpineen	99-86-5	liquid	formed		E2
7. p-cymeen	99-87-6	liquid	formed		E2
8. limoneen	5989-27-5	liquid	formed		E2
9. gamma-terpineen	99-85-4	liquid	formed		E2
10. terpinoleen	586-62-9	liquid	formed		E2
11. hexaan	110-54-3	liquid	1-200ml	+/- 100%	E3

* If possible, replace highly hazardous products or processes by less hazardous ones !

Location of experiment

Building	Room	Description of subactivity (eg. preparation, experiment, follow-up, measurement,...)	Room specifications
LBI	02.100	1. Voorbereiding (afwegen van verschillende substraten; 331-01_02-100#BAL4)	<input checked="" type="checkbox"/> within your own division <input type="checkbox"/> allocated to another division*
LBI	02.104	2. Experiment: Parr-reactor (nr: 331-01_02-104#R8A)	<input checked="" type="checkbox"/> within your own division <input type="checkbox"/> allocated to another division*
LBI	02.104	3. GC-meting (nr:331-01_02-104 #GC3)	<input checked="" type="checkbox"/> within your own division <input type="checkbox"/> allocated to another division*
LBI	02.104	4. Affiltreren katalysator	<input checked="" type="checkbox"/> within your own division <input type="checkbox"/> allocated to another division*

*If experiments are conducted in a room allocated to another division, please send also the notification form to this head of division (in copy).

Persons who conducting the experiment or for a practical the supervisors

Name – first name	Birth date	Staff category
Deneyer Aron	14/09/1991	<input type="checkbox"/> KU <input checked="" type="checkbox"/> Student KU <input type="checkbox"/> UZ <input type="checkbox"/> VIB <input type="checkbox"/> Externals:
Philippaerts An	15/09/1983	<input checked="" type="checkbox"/> KU <input type="checkbox"/> Student KU <input type="checkbox"/> UZ <input type="checkbox"/> VIB <input type="checkbox"/> Externals:

2. Description experiment and risk assessment

Description of handling and techniques:

Number* of sub- experiment	Description of handling and techniques	Equipment used	Numbers** of products used
1	Voorbereiding (afwegen van verschillende substraten)	balans, 331-01_02.100#BAL4	1,3
2	Experiment (isomerisatie van alfa-pineen bij 150°C, 6bar, N2)	Parr reactor, 331-01_02.104#R8A	1,3,4
3	GC-meting	331-01_02-104 #GC3	1,2,3,5,6,7,8,9,10
4	Affiltreren katalysator	glassware	1,2,3,5,6,7,8,9,10,11

* Number of the subactivity as indicated under "Location of experiment"

** Number of the chemicals as indicated in "Description of the chemicals used (or formed)"

Frequency of the experiment:

- Daily
 Weekly
 Monthly
 Less than monthly

Risks associated with the chemicals

Before handling chemicals, identify their hazards (R or H and S or P phrases)!

These can be found in the KU Leuven database of hazardous substances (via KU Loket, General, Hazardous materials) or in the manufacturer's safety data sheets.

In the table below, indicate the hazards of the products in risk class E3 and E4.

Name of chemical	camfeen	hexaan				
Explosion and fire hazard						
Extremely or highly flammable (H220, H222, H224, H228, H225) / (R11, R12)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Flammable gas, aerosol, solid (H221, H223, H228)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Self heating, may catch fire (H251, H252)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Fire, explosive – projection hazard (H204, H202, H203), Mass explode in fire (H205)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Explosive (EUH001, EUH006, H200, H201) / (R1, R2, R3, R5)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

+combustible materials (H271, H272)/(R9) + T↑(H240, H241), sealed and T↑ (EUH044)/(R44)						
Flammable vapour-air mixture (EUH018)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Explosive peroxides (EUH019)						
Incompatible with water (EUH014, H260)/(R14,R15)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Catches fire spontaneously if exposed to air (H250)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Explosive + metals (R4) + O2 (R6)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Incompatible with oxidizing materials (R16)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Unstable product (R17, R18, R19)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Acute health hazard						
Highly toxic (H300, H330, H310) / (R26, R27, R28) + acid (EUH032)/(R32) Toxic (H311, H331, EUH070) / (R23, R24) + water (EUH029) / (R29) + acid (EUH031) / (R31)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Sever burns (H314) / (R35)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Long-term health hazard						
Carcinogenic or possible carcinogenic (H350, H350i, H351) / (R40, R45, R49)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Teratogenic (H361d, H360D) / (R61, R63) and harmful to fertility (H361f, H360F) / (R60, R62), both hazards (H361fd, H360FD, H360Df, H360Fd)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Mutagenic (H341, H340) / (R46)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Damage to certain organs (H371, H372, H370) through prolonged or repeated exposure (H373)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Severe irreversible effects (possible) (R39, R68), Health damage after prolonged exposure (R48)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Other risks associated with the experiment

- Burning, freezing (high or low temperatures, cryogenic materials, ...)
- Implosion, explosion (high pressure, low pressure, underpressure, ...)
- Fire (ovens, heating spirals, bunsen burner, oil baths, ...)
- Non-ionizing radiation (NMR, lasers, UV-lamps, ...)
- Elektrocutation (unprotected outlets, humid environment, high voltage, ...)
- Unattended operation (remote room, outside working hours, ...)
- Risk of falling (set-ups at height, at height, hard to reach places, ...)
- Biosafety risk (pathogenic μ -organisms, GGO, cells, blood, laboratory animals, ...)
- Ionizing radiation (X-rays, isotopes, ...)
- In case of a serious incident, asking for help may NOT be possible (ex. use of toxic gasses or vapours, risk of explosion, presence of inert gases in the lab, ...)
- Other:

Precautionary measures

Number of subexperiment*	1	2	3	4	5
Collective protective equipment					
- Closed system	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Fume cabinet	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Local ventilation	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- General ventilation	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Safety screen	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Waste containers	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

- Other:	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Personal protective equipment					
- Laboratory coat	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Safety glasses	<input checked="" type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)	<input checked="" type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)	<input checked="" type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)	<input checked="" type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)	<input type="checkbox"/> safety spectacles (Artno. 18042)
	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)	<input type="checkbox"/> safety goggles (model ski Artno. 15912)
	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)	<input type="checkbox"/> safety visor (Artno. 24176)
	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other
- Gloves:	<input checked="" type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	<input checked="" type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	<input checked="" type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	<input checked="" type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves nitrile EN 374 (Artno. 58951)
	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)	<input type="checkbox"/> disposable safety gloves vinyl EN 374(on demand)
	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)	<input type="checkbox"/> Nitrile (M Artno. 15929; L Artno. 15930; XL Artno. 15931)
	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other
- Masks:	<input checked="" type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)	<input type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)	<input type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)	<input type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)	<input type="checkbox"/> disposable mask P1 (Artno. 15918)
	<input type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)	<input type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)	<input type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)	<input type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)	<input type="checkbox"/> disposable mask P3 (Artno. 16236)
	<input type="checkbox"/> disposable hygienic mack (on demand)	<input type="checkbox"/> disposable hygienic mack (on demand)	<input type="checkbox"/> disposable hygienic mack (on demand)	<input type="checkbox"/> disposable hygienic mack (on demand)	<input type="checkbox"/> disposable hygienic mack (on demand)
	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other	<input type="checkbox"/> other
- Disposable cleanroom cap	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
- Other	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Specific precautionary measures

- checking the functioning of the fume cabinet
 - checking glassware for cracks
 - attaching clamp rings to cooling hoses
 - automatic switch off of heating when cooling fails
 - overpressure protection
 - presence of a fire extinguisher for metal fires (Class D extinguisher)
 - presence of an oxygen pack (required when handling cyanides)
 - detector alarm when handling toxic or combustible gases
 - presence of a gas mask with specific filters (intervention)
 - presence of a calcium gluconate ointment (handling hydrogen acid)
 - presence of an intervention kit
 - specific neutralization product, i.e.
 - completing and submitting the continuous tests form (see <https://admin.kuleuven.be/vgm/intranet/EN/Documents/unattendedexp.doc>)
 - necessity of the presence of a second person in the neighborhood
 - automatic alarm system (e.g. specific personal alarm)
- Other:

Work practices

- Applying the Code of Good Laboratory Practice (<https://admin.kuleuven.be/vgm/intranet/ChemischeVeiligheidCodeGoedeLabopraktijken.html>)
- Internal training and guidance
- Selective waste collection – chemical waste

Special precautionary measures in case of failure

Describe the actions needed in case of emergency (e.g. malfunctioning of electricity, ventilation, water supply, gas supply, compressed air, ...)

* Number of the subexperiment as indicated under "Location of the experiment"

Chemical waste

Indicate the waste category of each waste fraction.

Waste fraction	Waste category	Available container
If pure substances:		
hexaan	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input checked="" type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Other	<input checked="" type="checkbox"/>
If mixtures:		
Main component :producten isomerisatie with katalysator	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input checked="" type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Other	<input checked="" type="checkbox"/>
Other:		
Zure zeolieten	<input type="checkbox"/> 1 - <input type="checkbox"/> 2 - <input type="checkbox"/> 3 - <input type="checkbox"/> 4 - <input type="checkbox"/> 5 - <input checked="" type="checkbox"/> 6 - <input type="checkbox"/> Other	<input checked="" type="checkbox"/>

Vulgariserende samenvatting

De verfrissende geur van parfum, de genezende werking van medicijnen, de uitgesproken smaak in bepaalde voedingswaren... Dit zijn slechts enkele voorbeelden van dagdagelijks gebruikte producten, die hun eigenschappen te danken hebben aan onder andere terpenen. Terpenen, waarmee in deze masterproef gewerkt wordt, is een klasse van chemische verbindingen met een karakteriserende smaak en geur. Vandaag beschikken sommige afvalstromen over interessante terpenen, welke chemisch kunnen omgezet worden naar andere nog interessantere terpenen of afgeleiden. Een mooie illustratie van zo'n afvalstroom is de schil van citrusvruchten, waaruit het terpeen limoneen gewonnen kan worden en vervolgens omgevormd tot α -terpineen of *p*-cymeen. Deze producten zijn respectievelijke precursoren van onder andere smaakstoffen en PET-flessen. Dit alles kadert in het meer en meer aanwenden van biomassa om bepaalde producten te synthetiseren. Vandaag zijn veel chemische verbindingen gemaakt uit ruwe aardolie, wat omwille van de uitputbaarheid en milieuproblemen geen duurzame manier is om met deze wereld om te gaan.

Voor de omzetting van terpenen wordt gebruik gemaakt van een katalysator, een materiaal die aan de reactie wordt toegevoegd met de bedoeling te versnellen. Het efficiënt omzetten van de terpenen, door middel van een katalysator, maakt de inzetbaarheid van zo'n proces op industrieel niveau vaak relevant. Als katalysator wordt in deze masterproef gebruik gemaakt van zeolieten, een poreus, vast materiaal die net de gewenste eigenschappen voor de chemische omzetting bevat, maar waarvan de performantie nog niet optimaal is. Daarom worden deze zeolieten, via een op het COK-ontwikkelde procedure, hiërarchisch gemaakt, wat best met volgende vergelijking geïllustreerd kan worden. Stel dat het terpeenmolecule voorgesteld wordt door een auto welke van buiten de stad naar één van de garages in de stad moet om daar aangepast te worden en vervolgens terug uit de stad moet. In een onbehandelde zeoliet moet zich voorgesteld worden dat het transport enkel op landbouwwegen kan gebeuren (zeer kleine poriën). Door de behandeling die uitgevoerd wordt op de zeoliet worden verschillende van deze landbouwwegen omgezet naar gewone wegen of snelwegen. Dit omdat naargelang de behandeling de poriën van de zeoliet groter worden.

Uit deze masterproef blijkt dat de verbeterde toegankelijkheid van de zeoliet leidt tot een efficiëntere katalysator, die de reactie sneller kan uitvoeren in vergelijking met de op dit moment industrieel gebruikte katalysator.

