

## MASTER

### De deactivering van platina op kool katalysatoren tijdens de oxidatie van natrium-D-gluconaat

Spaargaren, I.

*Award date:*  
1987

[Link to publication](#)

#### **Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

#### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

#### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Technische Universiteit Eindhoven  
Faculteit der Scheikundige Technologie  
Vakgroep der Chemische Technologie

\*\*\*\*\*  
DE DEAKTIVERING VAN PLATINA OP KOOL KATALYSATOREN TIJDENS DE  
OXIDATIE VAN NATRIUM-D-GLUCONAAT  
\*\*\*\*\*

afstudeerhoogleraar: Prof. Dr. Ir. K. van der Wiele  
afstudeerbegeleider: Ir. P.J.M. Dijkgraaf

Ivo Spaargaren  
Lienaertsstraat 176  
6164 GL Geleen

Eindhoven, november 1987

## SAMENVATTING

Binnen de werkgroep Koolhydraten van de vakgroep Chemische Technologie aan de Technische Universiteit Eindhoven wordt onderzoek verricht naar de katalytische oxidatie van suikers tot suikerzuren. Door oxidatie van glucose met zuurstof wordt het zogenaamde glucombinaat verkregen. De belangrijkste component hierin, glucaraat, kan in combinatie met boraat mogelijk als vervanger van polyfosfaten in wasmiddelen toegepast worden.

Een belangrijk aspect van het oxidatieproces is de deaktivering van de gebruikte Pt/C-katalysator, veroorzaakt door de aanwezigheid van zuurstof.

Om de invloed van bepaalde karakteristieke eigenschappen van de katalysator (dragermateriaal, oppervlak drager, platina-kristallietgrootte etc.) op de geleverde prestaties te onderzoeken, is van zes verschillende platinakatalysatoren (Johnson Matthey) het aktiviteitsverloop bepaald tijdens de oxidatie van natrium-D-gluconaat. Zowel de aktiviteit als de deaktiveringssnelheid bleken primair afhankelijk te zijn van het aanwezige platinaoppervlak en de dispersiegraad. In geval van een toenemende dispersiegraad werd een hogere aktiviteit en hogere deaktiveringssnelheid verkregen. De gebruikte katalysatoren bleken niet geschikt om afzonderlijk de invloed van het dragermateriaal (soort drager, oppervlak drager, porievolume etc.) te bepalen.

Een ander aandachtspunt in het onderzoek vormt de regeneratie van gedeactiveerde Pt/C-katalysatoren. Daar regeneratie met behulp van reductiemiddelen als formaldehyde of waterstof niet mogelijk bleek, is getracht de katalysator elektrochemisch te regenereren. De invloed van de kathodepotentiaal, regeneratieduur en de pH van het elektrolyet op de effectiviteit van de regeneratie zijn onderzocht. Bij een kathodepotentiaal van  $-1200$  mV ten opzichte van SCE en een pH van 2 bleek een gedeactiveerde Pt/C-katalysator na 9 uur volledig geregenereerd te zijn. Werde de regeneratie bij gelijkblijvende potentiaal en regeneratieduur bij pH=10 uitgevoerd, dan werden mindere resultaten verkregen. De negatieve invloed van een toenemende pH op de effectiviteit van regeneratie kon, uitgaande van de wet van Nernst, ook theoretisch worden verklaard.

## INHOUDSOPGAVE

pagina

	SAMENVATTING	2
1	INLEIDING	4
2	THEORIE	6
	2.1 Katalytische oxidatie van glucose en gluconzuur	6
	2.1.1 Inleiding	6
	2.1.2 Reaktiemechanisme	9
	2.2 Katalysatordeactivering	13
	2.2.1 Mechanisme van deactivering	13
	2.2.2 Kinetiek van deactivering	16
3	APPARATUUR	19
	3.1 Oxidatie-opstelling	19
	3.1.1 Opstelling voor batch-experimenten	19
	3.1.2 Opstelling voor continu-experimenten	21
	3.2 Analyse van aldon- en aldaarzuren	24
4	DEAKTIVERINGS-EXPERIMENTEN	26
5	REGENERATIE-EXPERIMENTEN	31
	5.1 Inleiding	31
	5.2 Elektrochemische regeneratie: theorie en experimenteel	33
	5.3 Resultaten en discussie	36
6	CONCLUSIES	46
7	LITERATUUR	47
	GEBRUIKTE SYMBOLEN EN AFKORTINGEN	49
	BIJLAGE 1	51

## 1      INLEIDING

Na de tweede wereldoorlog is aardolie uitgegroeid tot de belangrijkste grondstof voor zowel de energievoorziening als de chemische industrie. Het rapport van de Club van Rome<sup>27</sup> en, onafhankelijk daarvan, de oliecrisis hebben echter duidelijk gemaakt dat de fossiele bronnen eindig zijn en dat het aardolietijdperk slechts van betrekkelijk korte duur zal zijn. Er zal dus gezocht moeten worden naar alternatieven, die de grondstofvoorziening gedurende lange tijd garanderen.

Koolhydraten vormen 's werelds grootste voorraad aan organisch chemische grondstoffen die door het fotosyntheseprocess, waarbij jaarlijks 155 miljard ton biomassa wordt geproduceerd, op peil blijft<sup>4</sup>. Vanwege de in vergelijking tot koolwaterstoffen geringe verbrandingswarmte vormen koolhydraten geen geschikt alternatief voor gebruik als energiebron. Als grondstof voor de chemische industrie bieden ze echter wel perspectief. Het gebruik van koolhydraten heeft, behalve de aanwezigheid van onuitputtelijke voorraden, als voordeel dat er minder milieuonvriendelijke stoffen in het milieu worden geïntroduceerd. Verder blijft het CO<sub>2</sub>-gehalte in de atmosfeer constant omdat bij de vorming van biomassa evenveel CO<sub>2</sub> uit de atmosfeer wordt opgenomen als later bij de verbranding weer vrijkomt.

In de natuur komen koolhydraten voornamelijk voor als de polysacchariden cellulose en zetmeel en het disaccharide sucrose. Deze verbindingen zijn voornamelijk opgebouwd uit eenheden D-glucose.

Binnen de werkgroep Koolhydraten van de vakgroep Chemische Technologie aan de Technische Universiteit Eindhoven, wordt onderzoek verricht naar de toepassingsmogelijkheden van koolhydraten in processen op industriële schaal. Een van de aandachtspunten van het onderzoek vormt de katalytische oxidatie van suikers tot suikerzuren. Zo ontstaat door oxidatie van glucose met zuurstof een mengsel van suikerzuren, het glucombinaat, met glucaarzuur als belangrijkste component. Het glucaarzuur kan in combinatie met boraat mogelijk als vervanger optreden van polyfosfaten in wasmiddelen. Polyfosfaten worden aan het wasmiddel toegevoegd vanwege hun sequestrerende wer-

king: de vorming van oplosbare complexen met de in het water aanwezige  $\text{Ca}^{2+}$ - en  $\text{Mg}^{2+}$ -ionen, waardoor neerslagvorming op het wasgoed voorkomen wordt. Het nadeel van polyfosfaten is echter, dat zij als voedingsbron voor algen in het oppervlaktewater dienen, waardoor er een explosieve algengroei optreedt (eutrofiëring)<sup>35</sup>. Voor de afbraak van deze algen zijn grote hoeveelheden zuurstof nodig, hetgeen vissterfte en anaërobe gisting, gepaard gaande met rottingsverschijnselen en stank, tot gevolg heeft. Als antwoord op dit probleem verscheen in 1979 een fosfatennota<sup>23</sup> waarin bepaald werd dat in 1987 de fosfaten uit de wasmiddelen verdwenen moeten zijn.

Als alternatieven voor polyfosfaten komen onder andere EDTA (ethyleendiaminetetraazijnzuur), NTA (nitriloazijnzuur), citroenzuur en zeolieten in aanmerking, alsmede de eerder genoemde combinatie van glucaarzuur en boraat.

Het glucaarzuur kan gevormd worden door katalytische oxidatie van glucose in een slurryreaktor met zuurstof als oxidator. Deze oxidatiereactie verloopt via de tussenprodukten D-gluconzuur en L-guluronzuur. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een platina op kool katalysator. Rijk<sup>28</sup> en Schuurman<sup>31</sup> hebben de deaktivering van de Pt/C-katalysator, welke altijd optreedt in aanwezigheid van zuurstof, bestudeerd en getoetst aan een hiervoor afgeleid mathematisch model. In het onderzoek, zoals beschreven is in dit verslag, is dit werk voortgezet daar de katalysatordeaktivering, vanwege de hoge katalysatorkosten (f2500,- per kg) een belangrijk aspect van het oxidatieproces is.

## 2 THEORIE

### 2.1 KATALYTISCHE OXIDATIE VAN GLUCOSE EN GLUCONZUUR

#### 2.1.1 INLEIDING

Behalve langs biochemische weg, waarmee op industriële schaal bijvoorbeeld uitgaande van glucose gluconzuur wordt geproduceerd, is het ook mogelijk om koolhydraten katalytisch te oxideren. Gezien de geringe thermische stabiliteit van de meeste koolhydraten dient de gebruikte katalysator actief te zijn bij relatief lage temperaturen ( $< 80^{\circ}\text{C}$ ). Thans zijn, afgezien van enzymatische systemen, alleen de edelmetalen platina en palladium in staat gebleken aan deze eis te voldoen<sup>37</sup>. De activiteit van deze edelmetalen is een gevolg van het feit dat ze in staat zijn reeds bij kamertemperatuur zuurstof dissociatief te adsorberen.

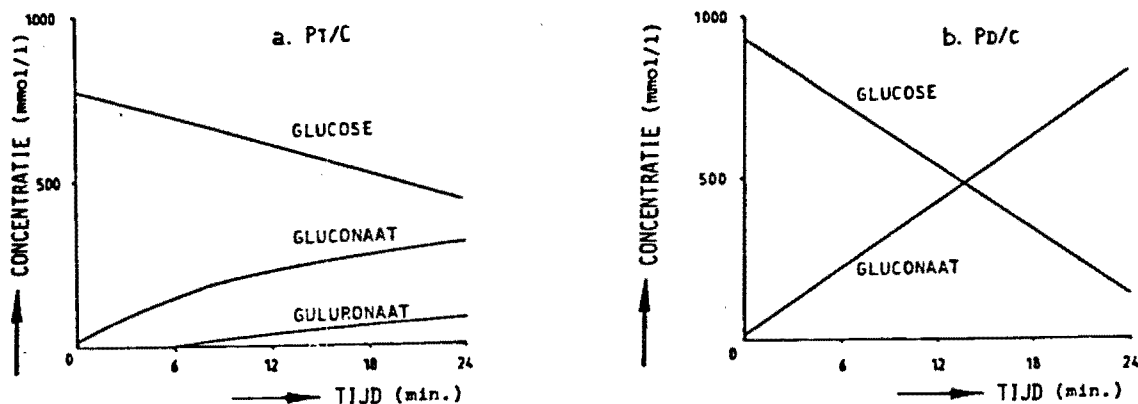
Acres en Budd<sup>1</sup> beschrijven een continu proces om met behulp van een trickle-bed reaktor, uitgaande van glucose, gluconzuur en glucaarzuur te produceren. Hierbij zijn zowel platina als palladium toegepast waarbij gebruik gemaakt is van actieve kool en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als dragermateriaal. Vanwege de grotere reaktiesnelheid en hogere selectiviteit wordt voor de vorming van gluconzuur een Pd/C-katalysator aanbevolen, terwijl voor de productie van glucaarzuur een Pt/C-katalysator te prefereren is. Bij temperaturen van  $40\text{-}60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}>8$  en glucoseconcentraties van 1-40 w/v % zijn conversies van 85 tot 100 % bereikt voor de reactie van glucose naar gluconzuur.

Müller<sup>24</sup> heeft de toepassing van Pd/C-katalysatoren onderzocht voor de bereiding van gluconzuur uit glucose/fructose mengsels. Het bleek mogelijk om bij oxidatie in alkalisch milieu ( $\text{pH}=9\text{-}10$ ) het fructose te behouden (90 %) en selectief het glucose om te zetten in gluconzuur (opbrengst 94 %). Door toevoeging van methanol aan het reaktiemengsel was het mogelijk het gluconzuur zuiver uit te laten kristalliseren.

Mehltretter et al<sup>22</sup> beschrijven een methode om door oxi-

datie van glucose met behulp van een Pt/C-katalysator glucaarzuur te bereiden. Als dragermateriaal bleek actieve kool te prefereren boven aluminiumoxide of asbest. Verder meldt Mehl-tretter dat door toepassing van kaliumhydroxide of -carbonaat als titrant, het glucaarzuur uit het reaktiemengsel te isoleren is. Het kaliumwaterstofglucaraat sloeg selectief neer bij aanzuren tot pH=3.8 en koelen tot 10°C.

De hiervoor vermelde resultaten zijn in overeenstemming met hetgeen door van der Wiele<sup>37</sup> werd gepubliceerd. Hij beschrijft de oxidatie van glucose in een slurryreactor met zuurstof als oxidator en de edelmetalen platina en palladium op actieve kool als katalysator. De oxidatie wordt uitgevoerd in alkalisch milieu (pH=8-9) bij temperaturen van 40-60°C. Voor de omzetting van glucose in gluconzuur, waarbij oxidatie van de hemi-acetaalgroep optreedt, blijken zowel Pt/C als Pd/C werkzame katalysatoren. Palladium is echter superieur in activiteit en selectiviteit (zie figuur 2.1a en b).



Figuur 2.1: concentratieprofielen bij de oxidatie van glucose  
 $[\text{glucose}]_{t=0} = 1 \text{ M}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9$ ,  $[\text{kat}] = 40 \text{ g/l}$ .  
 a. 5 % Pt/C-katalysator (Degussa F196 RA/W)  
 b. 5 % Pd/C-katalysator (Degussa E196 RA/W)

Voor verdere oxidatie van gluconzuur tot glucaarzuur, waarbij de selectiviteit naar glucaarzuur afhankelijk van de procescondities 50-70 % bedraagt, is een Pt/C-katalysator te prefereren vanwege de hogere activiteit.

Tot deze bevindingen kwam ook Kluts<sup>19</sup> bij het vergelijken van een Pt/C- en Pd/C-katalysator voor de oxidatie van glucon-

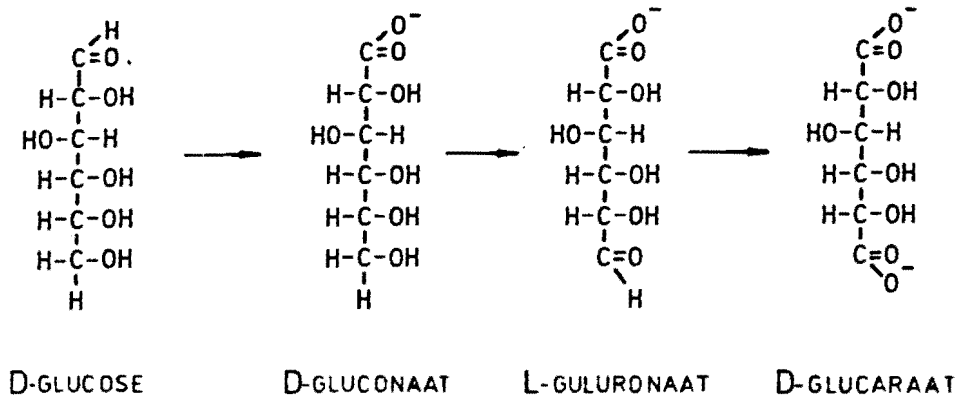


zuur tot glucaarzuur. Hij vond bovendien als extra voordeel dat de Pt/C-katalysator ten opzichte van de Pd/C-katalysator een minder snelle deaktivering onderging.

Op de katalysatordeaktivering, welke optreedt in aanwezigheid van zuurstof, zal in 2.2 nader worden ingegaan.

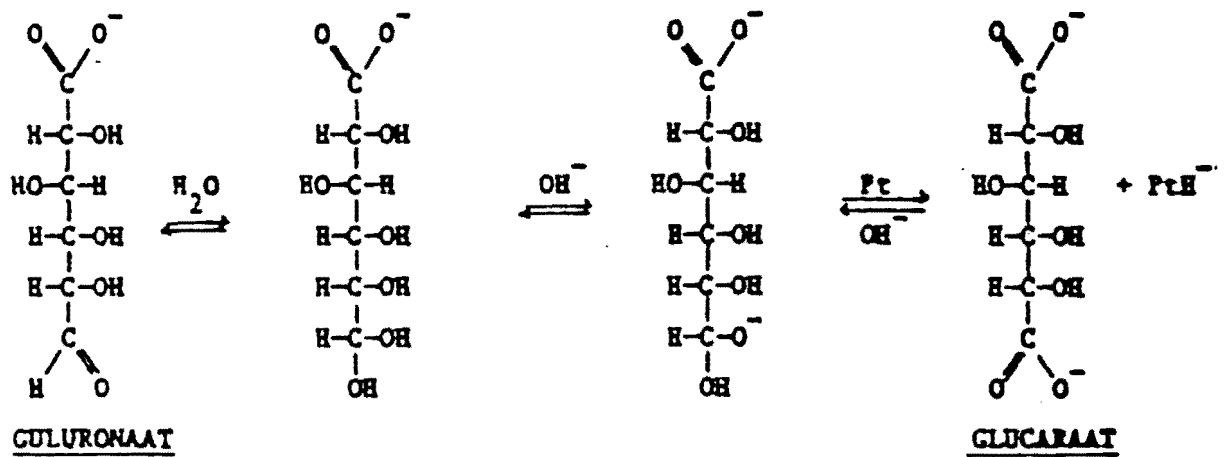
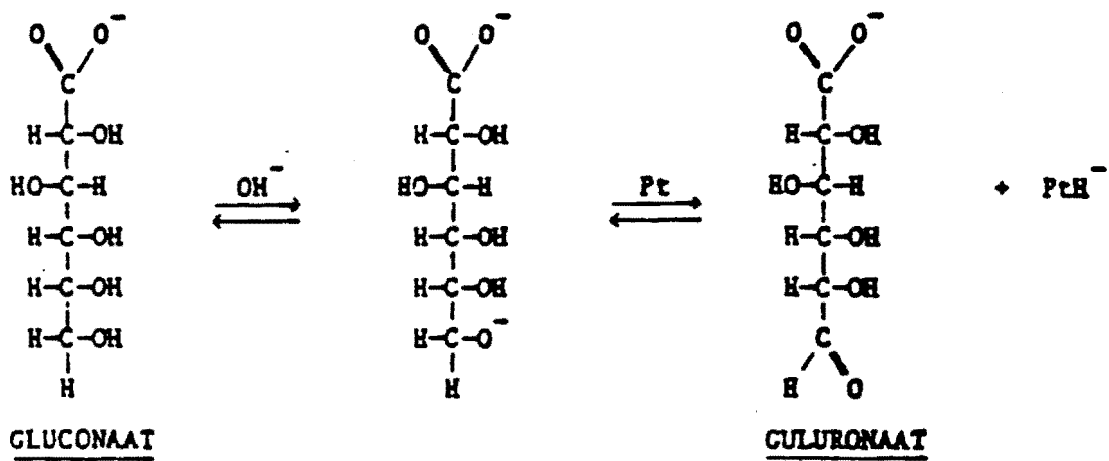
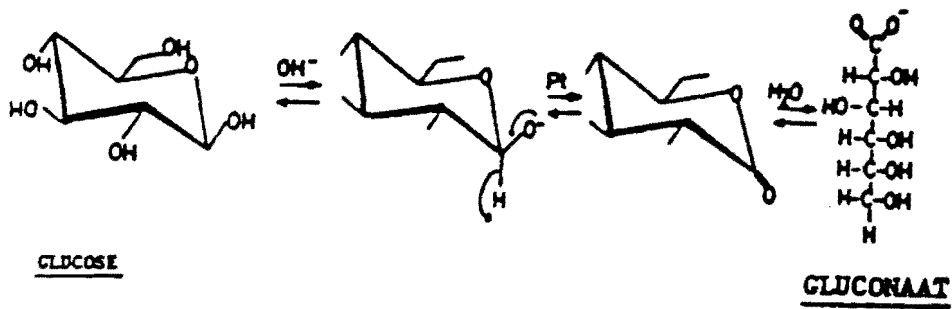
### 2.1.2 REAKTIEMECHANISME

In aanwezigheid van een edelmetalkatalysator vindt het oxidatieproces van glucose naar glucaarzuur plaats in drie verschillende stappen (figuur 2.2).



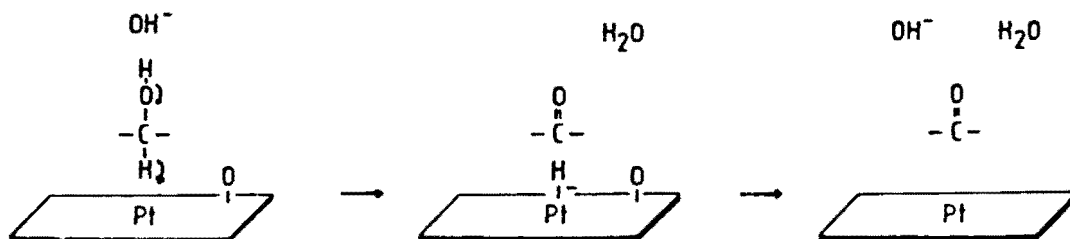
Figuur 2.2: reaktieschema voor de oxidatie van D-glucose tot D-glucaarzuur

Het reaktiemechanisme is weergegeven in figuur 2.3. In de eerste stap wordt het proton van de hydroxylgroep van het C<sub>1</sub>-atoom geabstraheerd door het OH<sup>-</sup>-ion. De snelheid van deze stap zal onder andere afhangen van de zuursterkte van de hydroxylgroep. In geval van D-glucose, dat zich voor het grootste deel in de hemiacetaalvorm bevindt, is de hydroxylgroep op C<sub>1</sub> relatief zuur. Dit komt onder andere naar voren in de vorm van een hoge reaktiesnelheid in vergelijking met bijvoorbeeld D-gluconaat. Bij verhoging van de pH wordt een toename in de reaktiesnelheid gevonden, hetgeen ook een bevestiging is voor de initiatie door OH<sup>-</sup>-ionen. Na protonabstractie wordt een hydride-ion van het C<sub>1</sub>-atoom overgedragen aan het platinaoppervlak. De aanwezigheid van een dehydrogeneringsstap in het oxidatie-mechanisme wordt bevestigd door de Wit<sup>39</sup> die de vorming van H<sub>2</sub> waarnam in een sterk alkalische (pH=13.5) waterige slurry van glucose en een Pt/C-katalysator. Het hydride-ion reageert met de dissociatief op het platinaoppervlak geadsorbeerde zuurstofatomen terug tot een OH<sup>-</sup>-ion. Behalve met heterogene katalyse door het platinaoppervlak hebben we dus ook te maken met een gekatalyseerde



Figuur 2.3: reaktiemechanisme voor de katalytische oxidatie van D-glucose tot D-glucaraat

stap door het hydroxide-ion wat aanwezig is in de vloeistoffase. Dit alles is schematisch weergegeven in figuur 2.4.



Figuur 2.4: verschillende vormen van katalyse tijdens de oxidatie van koolhydraten

Uitgaande van het D-gluconaat vindt eenzelfde proces plaats na protonabstractie van de primaire hydroxylgroep op C<sub>6</sub>. Hierbij wordt het L-guluronaat gevormd dat ook voor een groot deel in de hemi-acetaal vorm aanwezig is. De aldehyde-functie op C<sub>6</sub> kan in aanwezigheid van water op dezelfde wijze geoxideerd worden tot een carboxylgroep, waarbij het uiteindelijke produkt D-glucaraat wordt gevormd.

Uit het reactiemechanisme blijkt dat de zuurstofatomen welke in de oxidatieprodukten zijn opgenomen afkomstig zijn van water. Dit wordt bevestigd door zowel Rottenberg en Baertschi<sup>29</sup> als Thürkauf<sup>34</sup>, die de oxidatie van ethanol met zuurstof en een Pt/C-katalysator met behulp van O<sup>18</sup>-isotopentechnieken onderzochten. Beide konden aantonen dat het in het reactieprodukt aanwezige zuurstof afkomstig is van water. Tevens bleek dat oxidatie van aldehyde-functies in een watervrij milieu niet mogelijk is, hetgeen ook met bovenstaand mechanisme in overeenstemming is.

Behalve de produkten die ontstaan door het optreden van de eerder beschreven reacties, ontstaan er twee soorten bijprodukten.

- Bijprodukten die ontstaan door oxidatie van andere hydroxylgroepen dan die op C<sub>1</sub> of C<sub>6</sub> (bijvoorbeeld 2-keto-gluconzuur). Welke hydroxylgroep geoxideerd wordt hangt af van sterische en elektronische factoren. Voor het glucosemolekuul wordt

door Smits<sup>33</sup> de volgende voorkeursreeks gegeven:

hemi-acetaal > primaire hydroxyl C<sub>6</sub> > sekundaire hydroxyl C<sub>5</sub>,  
C<sub>2</sub> > sekundaire hydroxyl C<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>

- Bijprodukten die ontstaan door het optreden van ketenbreuk-  
reacties aan het katalysatoroppervlak. Bij de oxidatie van  
gluconzuur kunnen dan de volgende bijprodukten ontstaan:  
oxaalzuur, erythronzuur, tartronzuur, tartaarzuur, glycolzuur  
glycerinezuur en (bi)carbonaat.

De structuurformules van de genoemde verbindingen zijn weerge-  
geven in bijlage 1.

Uit eerder onderzoek van onder andere Duisters<sup>12</sup> is ge-  
bleken dat bij de normaal gebruikte reactiecondities de door  
bovenvermelde nevenreacties gevormde bijprodukten niet ontstaan  
in de eerste stap. De selektiviteit van deze reactie bedraagt  
nagenoeg 100 %. Bij de oxidatie van gluconzuur echter bleken  
bij alle toegepaste reactiecondities nevenreacties op te tre-  
den. Een maximale selektiviteit voor D-glucaraat van ca. 70 %  
werd bereikt bij een temperatuur van 55°C een pH van 8.5 en een  
natrium-D-gluconaatconcentratie van 0.5 M<sup>25</sup>.

## 2.2 KATALYSATORDEAKTIVERING

### 2.2.1 MECHANISME VAN DEAKTIVERING

Platinakatalysatoren worden vaak gebruikt voor oxidatieprocessen in zowel de gas- als vloeistoffase. In beide gevallen wordt over het algemeen een snelle deaktivering van de katalysator waargenomen. Dit werd onder andere gevonden door Sarkany et al<sup>30</sup> tijdens de oxidatie van koolmonoxide, door Ostermaier<sup>26</sup> tijdens de oxidatie van ammonia en door Amirnazmi<sup>9</sup> en Boudart<sup>2</sup> tijdens de katalytische ontleding van stikstofdioxide. Ook tijdens door edelmetaal gekatalyseerde oxidatieprocessen in de vloeistoffase wordt vaak een snelle deaktivering van de katalysator waargenomen. Dit is onder andere waargenomen door Khan et al<sup>20,21</sup> tijdens de oxidatie van ethyleenglycol en door Dirx<sup>9-11</sup> en Dijkgraaf<sup>5</sup> tijdens de oxidatie van natrium-D-gluconaat en D-glucose.

In het algemeen zijn verschillende oorzaken aan te geven die kunnen leiden tot katalysatordeaktivering. Zo kan deaktivering optreden door sintering van de platinakristallietjes, met als gevolg een afname van de dispersiegraad van het platina. Andere oorzaken kunnen zijn de adsorptie van (bij)produkten, de afzetting van dragermateriaal op het platinaoppervlak, slijtage van de katalysator en vergiftiging.

Duisters<sup>12</sup> heeft aangetoond dat de tijdens de oxidatie van glucose optredende deaktivering van de Pt/C-katalysator, niet verklaard kan worden door adsorptie van oxidatieprodukten of slijtage van de katalysator. Hij heeft de deaktiveringsnelheid gekarakteriseerd met een zogenaamde deaktiveringsconstante ( $K_D$ ), die bepaald is als functie van de zuurstofpartiaalspanning. Bij afnemende zuurstofpartiaalspanning nam ook de deaktiveringsconstante af en deze werd gelijk aan nul bij afwezigheid van zuurstof. Hij concludeerde dat de deaktivering van de platinakatalysator alleen toegeschreven kan worden aan de aanwezigheid van zuurstof op het platinaoppervlak.

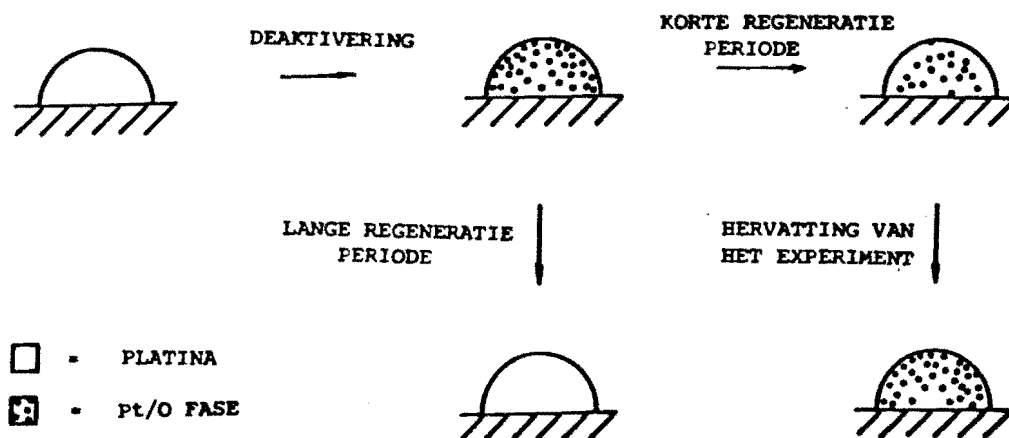
Ostermaier<sup>26</sup> en Dirx<sup>9-11</sup> verklaarden de afname van de katalysatoraktiviteit door de vorming van platinaoxiden. Zij

veronderstelden dat de bij de chemische reactie vrijkomende reaktiewarmte voldoende zou zijn om de vorming van platinaoxiden mogelijk te maken. De snelheid van deactivering zou dan ook gekoppeld zijn aan de snelheid van de optredende oxidatiereactie.

Dijkgraaf<sup>6</sup> echter vond dat de platinakatalysator ook deactiveerde in afwezigheid van reaktant, hetgeen betekent dat de deactivering niet chemisch gekoppeld is met de oxidatiereactie. Een andere aanwijzing hiervoor is onder andere het feit dat de oxidatiesnelheid toeneemt met toenemende pH terwijl de deactiveringssnelheid in het beschouwde gebied constant blijft.

Dijkgraaf<sup>5-7</sup> stelde een diffusiemodel voor om de deactivering van platinakatalysatoren te beschrijven. Na dissociatieve chemisorptie van zuurstof op het platinaoppervlak, zijn de zuurstofatomen in staat in het platinarooster te diffunderen. Hierbij wordt een platina/zuurstof-fase gevormd die de gewenste oxidatiereactie van natrium-D-gluconaat niet meer katalyseert.

In aanwezigheid van substraat is de gedeactiveerde Pt/C-katalysator tijdens doorleiden van stikstof te regenereren, waarbij de oorspronkelijke beginactiviteit verkregen wordt. Wordt met deze katalysator het oxidatie-experiment hervat, waarbij weer zuurstof aan het reactiemedium wordt toegevoegd, dan blijkt de katalysator zeer snel te deactiveren.



Figuur 2.5: schematische voorstelling van het deaktiverings/regeneratie-proces

Dit kan verklaard worden door aan te nemen dat tijdens de regeneratieperiode, alleen de zuurstofatomen in de buitenste lagen van een platinakristallietje verwijderd worden door reactie met substraat. Bij hervatting van het experiment wordt de gedeactiveerde toestand dan zeer snel bereikt omdat het inwendige van het platinakristallietje niet meer als buffer kan dienen voor de in de eerste lagen van het platinarooster gepenetreerde zuurstofatomen. De katalysator zal nu dus in relatief korte tijd een toestand bereiken waarin de platinakristallietjes verzadigd zijn met zuurstof. Een en ander is schematisch weergegeven in figuur 2.5.

Resumerend kunnen we tijdens de katalysatordeaktivering dus drie soorten interactie tussen zuurstof en platina onderscheiden:

- 1) dissociatieve chemisorptie van zuurstofmolekulen op het platinaoppervlak
- 2) penetratie van zuurstofatomen in de eerste laag van het platinarooster
- 3) verdere diffusie van zuurstofatomen in het inwendige van het platinarooster

Ook uit de elektrochemische literatuur<sup>13-16</sup> is het verschijnsel van penetratie van zuurstofatomen in het platinarooster (dermasorptie) bekend. Hoare<sup>15,16</sup> heeft aangetoond dat, door de aanwezigheid van zuurstof in het platinarooster, een elektrodemateriaal gegenereerd wordt met afwijkende katalytische- en elektronische eigenschappen in vergelijking tot het zuivere platina.



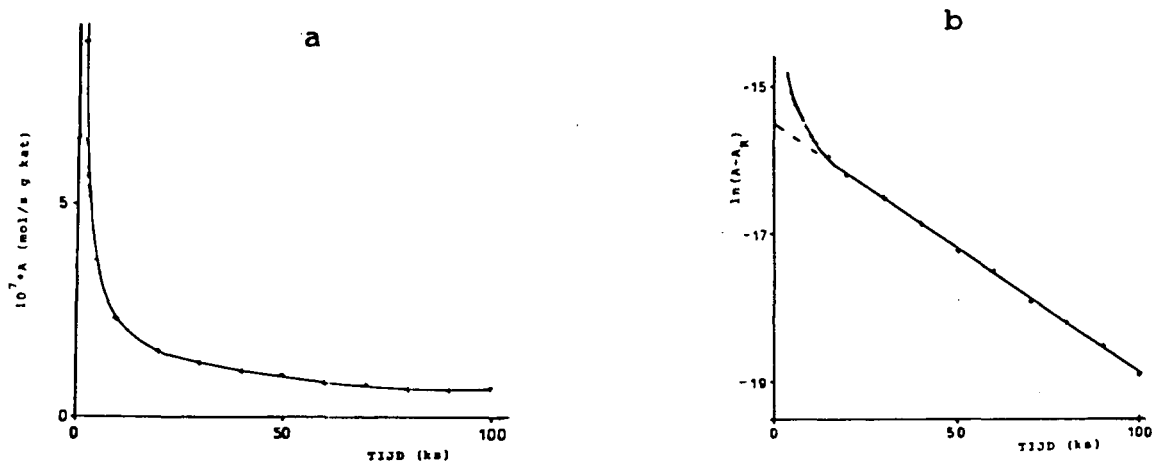
### 2.2.2 KINETIEK VAN DEAKTIVERING

Uit experimentele resultaten is gebleken dat het verloop van de katalysatoractiviteit tijdens de oxidatie van natrium-D-gluconaat beschreven kan worden door:

$$A_t - A_r = (A_0 - A_r) * \exp (-K_D * t) \quad [1]$$

waarin:  $A_t$ = katalysatoractiviteit ten tijde  $t$  [mol/g.s]  
 $A_r$ = restactiviteit [mol/g.s]  
 $A_0$ = initiële katalysatoractiviteit [mol/g.s]  
 $K_D$ = deaktiveringsconstante [1/s]  
 $t$  = tijd [s]

Een voorbeeld van een dergelijk activiteitsverloop is gegeven in figuur 2.6a. Zetten we de natuurlijke logaritme van  $A_t - A_r$  uit tegen de tijd, dan kunnen we uit de helling van de verkregen rechte de waarde voor de deaktiveringsconstante bepalen (figuur 2.6b).



Figuur 2.6: a. activiteit versus tijd voor de oxidatie van natrium-D-gluconaat ( $T=50^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=9$ ,  $p_{\text{O}_2}=1$  bar,  $[\text{GOZ}]=0.5$  M,  $[\text{kat}]=5$  g/l)  
 b.  $\ln (A_t - A_r)$  versus tijd voor dezelfde reactie

Onderzoek van Rijk<sup>28</sup> en Schuurman<sup>31</sup> heeft uitgewezen dat relatie [1] ook mathematisch afgeleid kan worden uitgaande van de drie processen die aan het katalysatoroppervlak plaatsvinden:

- 1) De oxidatiereactie: het verloop hiervan is beschreven in 2.1.2 van dit verslag.
- 2) De deaktiveringsreactie: het ontstaan van een platina/zuurstof-fase aan het oppervlak resulterend in de vorming van inactieve sites.
- 3) De regeneratiereactie: de reactie van een gechemisorbeerd substraatmolekuul met een zich in de eerste laag van het platinarooster bevindend zuurstofatoom. Hierbij worden inactieve sites geregenereerd.

Verder is de Langmuir-theorie toegepast voor de adsorptie-evenwichten aan het katalysatoroppervlak.

Zoals uit figuur 2.6 blijkt komen de experimentele gegevens goed overeen met het theoretisch gevonden aktiviteitsverloop. Alleen in het begin van een deaktiveringsexperiment deaktiveert de katalysator sneller dan overeenkomt met het theoretische model. Wellicht is dit toe te schrijven aan het feit dat het katalysatoroppervlak heterogeen is en bestaat uit een verzameling van sites die onderling in aktiviteit verschillen. Het is denkbaar dat bepaalde sites waarop de oxidatiereactie zeer snel verloopt ook het meest gevoelig zijn voor de invloed van zuurstof. Met andere woorden, dat op die sites waar de reactiesnelheid het grootst is ook de deaktiveringssnelheid het grootst is. Deze sites zullen dus bij de start van een experiment het eerst deaktiveren, met als gevolg een snellere daling van de totale katalysatoraktiviteit dan op grond van een homogene verdeling van gedeaktiveerde sites verwacht zou worden.

Voor de verschillende parameters die voorkomen in het model is het volgende gevonden<sup>7,31</sup>:

- de restaktiviteit is alleen een funktie van de natrium-D-gluconaatconcentratie en onafhankelijk van de zuurstofpar-

tiaalspanning

- de deaktiveringsconstante  $K_D$  is evenredig met de wortel van de zuurstofpartiaalspanning en omgekeerd evenredig met de concentratie van natrium-D-gluconaat
- de deaktiveringsconstante neemt af bij toenemende temperatuur
- de pH heeft geen invloed op de deaktiveringssnelheid van de katalysator

Deze bevindingen bevestigen de gedachte dat de deaktiveringssnelheid van de katalysator voornamelijk bepaald wordt door de fraktie van het platinaoppervlak dat bedekt wordt met zuurstof en factoren die de interactie tussen platina en zuurstof beïnvloeden. De competitieve adsorptie van zuurstof en substraat resulteert bijvoorbeeld in geval van een hoge substraatconcentratie, in een kleine fraktie van het platinaoppervlak dat bedekt wordt door zuurstof. Als gevolg hiervan wordt een lage deaktiveringssnelheid verwacht hetgeen experimenteel ook is vastgesteld<sup>31</sup>. Op identieke wijze is zo de invloed van de overige parameters te verklaren.

### 3 APPARATUUR

#### 3.1 OXIDATIE-OPSTELLING

##### 3.1.1 OPSTELLING VOOR BATCH-EXPERIMENTEN

Voor het verkrijgen van kinetische gegevens zijn batch-experimenten uitgevoerd met behulp van de opstelling zoals weergegeven in figuur 3.1. De reactieparameters worden geregeld door drie systemen.

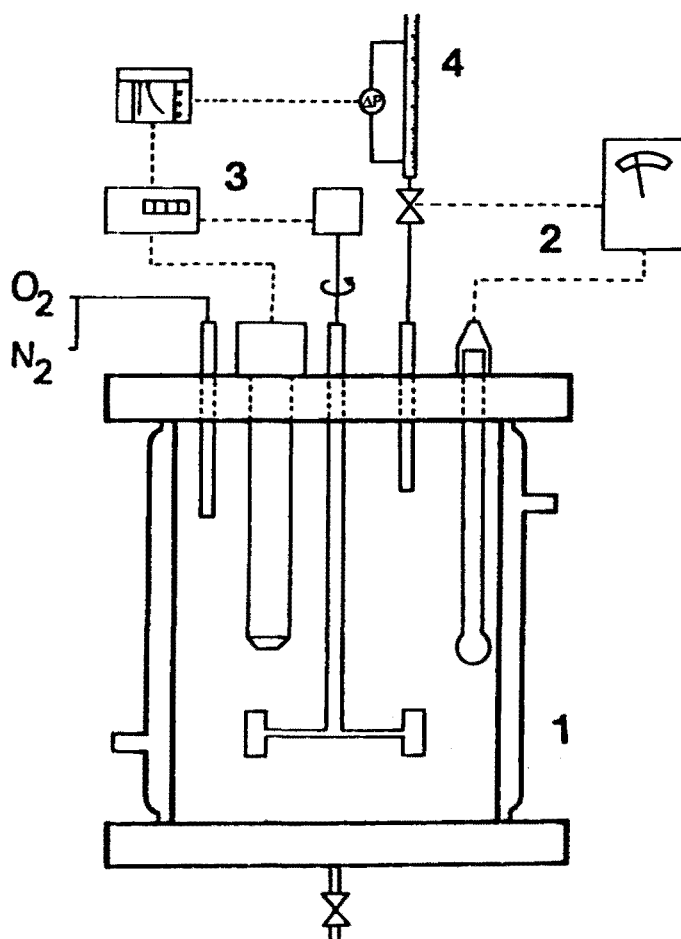
De temperatuur in de reaktor wordt op een tevoren ingestelde waarde gehouden, door middel van circulatie van water uit een thermostaatbad door de dubbele wand van de reaktor.

De pH van het reaktiemengsel wordt continu gemeten met behulp van een gecombineerde glas-referentie elektrode en een pH-meet/regelsysteem (Radiometer pHm82-TTT80). Om een constante pH te handhaven zullen de tijdens de oxidatie gevormde suikere-zuren geneutraliseerd moeten worden. Dit geschiedt door de gecontroleerde toevoeging van een waterige natriumhydroxide-oplossing vanuit een buret. De consumptie van natriumhydroxide wordt op een recorder (Kipp & Zonen BD41) geregistreerd.

De zuurstofpartiaalspanning in het reaktiemengsel wordt gemeten met een polarografische zuurstofelektrode (Ingold 533). Het signaal van deze elektrode wordt, na versterking, gevoed aan een PID-regelaar (Eurotherm 810) welke het toerental van de roerder regelt. Zodoende kan een constante zuurstofpartiaal-spanning in het reaktiemengsel bereikt worden door de zuurstof-overdrachtssnelheid aan te passen aan het zuurstofverbruik in de oplossing door reactie.

Tenzij anders vermeld, zijn de experimenten uitgevoerd via startprocedure B<sup>6</sup>. Hiertoe werd 0.5 mol substraat opgelost in 300 ml water, in de reaktor gebracht. Vervolgens werd de katalysator (zie 3.1.2) met het overige water (200 ml) toegevoegd. Na regeneratie van de katalysator, bewerkstelligd door gedurende 30 minuten stikstof door te leiden, is de reactie

gestart door het vervangen van stikstof door zuurstof. Om de samenstelling van het reactiemengsel in de tijd te kunnen volgen zijn er tijdens een experiment monsters genomen, die later met behulp van HPLC geanalyseerd werden (zie 3.2).



Figuur 3.1: opstelling voor batch-experimenten

1. reaktor
2. pH-meet/regelsysteem
3. zuursofpartiaalspanning-meet/regelsysteem
4. loog doseer/registratiesysteem

### 3.1.2 OPSTELLING VOOR CONTINU-EXPERIMENTEN

Om de katalysatordeaktivering goed te kunnen bestuderen is het noodzakelijk over een opstelling te beschikken waarmee alle reactiecondities als functie van de tijd constant gehouden kunnen worden. Er is daarom gebruik gemaakt van de opstelling als weergegeven in figuur 3.2. Hiermee is de continue oxidatie van natrium-D-gluconaat tijdens stationaire condities uitgevoerd.

De opstelling is onderverdeeld in een reactie- en filtratiegedeelte. Het reactiegedeelte bestaat uit een geroerde tankreaktor, welke van hetzelfde type is als beschreven onder 3.1.1 met uitzondering van de pH-regeling. Om de conversiegraad, en daarmee de samenstelling van het reactiemengsel, constant te houden wordt gelijktijdig met het loog substraat toegevoegd aan de reaktor. De verhouding van concentraties en debieten van de beide oplossingen bepaalt de bereikte conversie. De afname van de katalysatoraktiviteit kan bepaald worden door registratie van het loogverbruik als functie van de tijd.

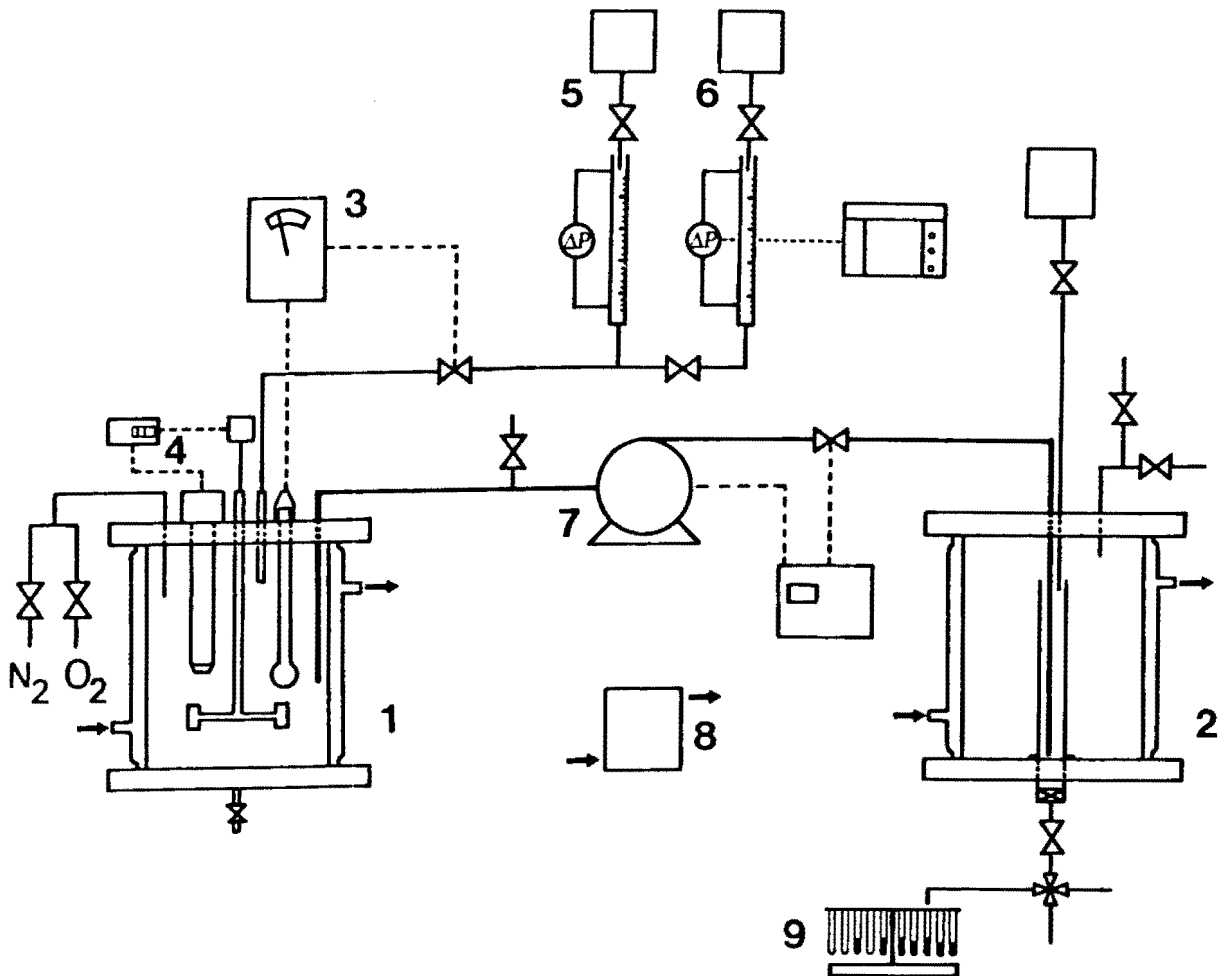
Op deze manier worden alle reactiecondities constant gehouden, met uitzondering van de katalysatorconcentratie die langzaam zal afnemen door titratie met loog- en substraatoplossing. Om ook de katalysatorconcentratie constant te houden wordt er periodiek een volume van ongeveer 5 % van het reactiemengsel naar het filtratievat gepompt. Onder overdruk van stikstof wordt het reactiemengsel afgefiltreerd waarna het filtraat opgevangen kan worden met behulp van een monstercarrousel voor nadere analyse. De katalysator welke achterblijft op het filter kan worden gewassen met water of eventueel met een reducerend middel worden behandeld. Vervolgens wordt een tweede fractie van het reactiemengsel naar het filtratievat gepompt waarin de katalysator door doorblazen van stikstof gedispergeerd wordt. De filtratiecyclus wordt beëindigd door het terugpompen van de slurry naar de reaktor. Het gehele proces wordt gestuurd met behulp van een Programmable Logic Controller (Hitachi Hizac D-64), waarvan het programma gegeven is in het verslag van Rijk<sup>28</sup>.

Alle experimenten zijn uitgevoerd bij een temperatuur van 50°C, een pH van 9, een katalysatorconcentratie van 5 g/l, een natrium-D-gluconaatconcentratie van 0.5 M en een zuurstofpartiaalspanning van 1 bar. Onder deze omstandigheden is het activiteitsverloop van verschillende katalysatoren met elkaar vergeleken. De conversie van natrium-D-gluconaat in de reaktor werd op 5 % gehouden om de eventuele invloed van (bij)produkten op de katalysatordeaktivering te voorkomen.

De eigenschappen van de gebruikte Pt/C-katalysator zijn samengevat in tabel 3.1.

Tabel 3.1: eigenschappen Pt/C-katalysator

type	Degussa F 196 RA/W schaalkatalysator
platinagehalte	5 w/w %
dragermateriaal	aktieve kool
oppervlak drager	850 m <sup>2</sup>
deeltjesgrootteverdeling	1-50 micron
gemiddelde deeltjesgrootte	20 micron
dipersiegraad	0.59 (via CO-pulsmethode)



Figuur 3.2: opstelling voor continue oxidatie

1. reaktievat
2. filtratievat
3. pH-meet/regelsysteem
4. zuursofpartiaalspanning-meet/regelsysteem
5. substraat doseersysteem
6. loog doseer/registratiesysteem
7. pomp
8. thermostaat
9. monstercarrousel



### 3.2 ANALYSE VAN ALDON- EN ALDAARZUREN

Het bij de oxidatie van glucose of gluconzuur verkregen produktenpakket bestaat uit een mengsel van aldon- en aldaarzuren. Dijkgraaf<sup>8</sup> heeft een vloeistofchromatografische scheidingsmethode ontwikkeld waarmee de verkregen reaktiemengsels geanalyseerd kunnen worden. De methode is gebaseerd op anionwisselingschromatografie waarbij een NaCl/MgCl<sub>2</sub>-oplossing als eluens wordt gebruikt.

Een overzicht van de gebruikte analyseapparatuur en -omstandigheden is gegeven in tabel 3.2.

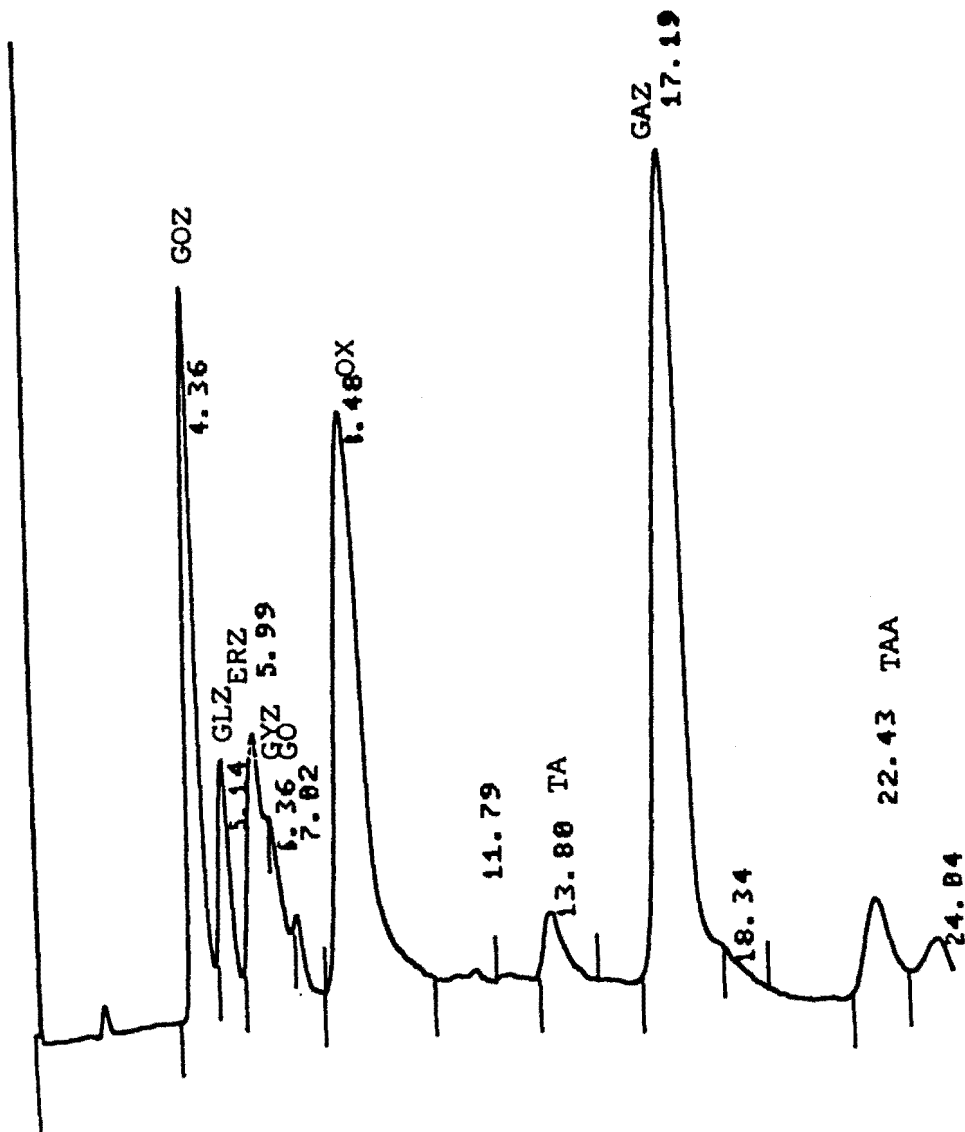
Tabel 3.2: analyseapparatuur en -omstandigheden

---

vloeistofchromatograaf	Spectra Phisics SP8100
detektor	UV/VIS SP8400
detektiegolflengte	212 nm
scheidingskolom	250 x 4.6 mm
stationaire fase	Aminex 27 anionwisselaar
mobiele fase	0.16 M NaCl/0.02 M MgCl <sub>2</sub>
kolomtemperatuur	85°C

---

Een voorbeeld van een op deze wijze verkregen chromatogram, is gegeven in figuur 3.3.



Figuur 3.3: chromatogram van de analyse van een glucombinaat-monster

#### 4 DEAKTIVERINGS-EXPERIMENTEN

Om de invloed van bepaalde katalysator karakteristieken op de deaktiveringssnelheid te bepalen is van zes verschillende platinakatalysatoren (Johnson Matthey) het activiteitsverloop bepaald tijdens de oxidatie van natrium-D-gluconaat. De katalysatoren bevatten allen 5 % platina op drager, maar verschilden onder andere in dispersiegraad, dragermateriaal, en de verdeling van het platina over de katalysatordeeltjes.

In tabel 4.1 is een samenvatting gegeven van de belangrijkste gegevens van de gebruikte katalysatoren zoals die opgegeven werden door de fabrikant.

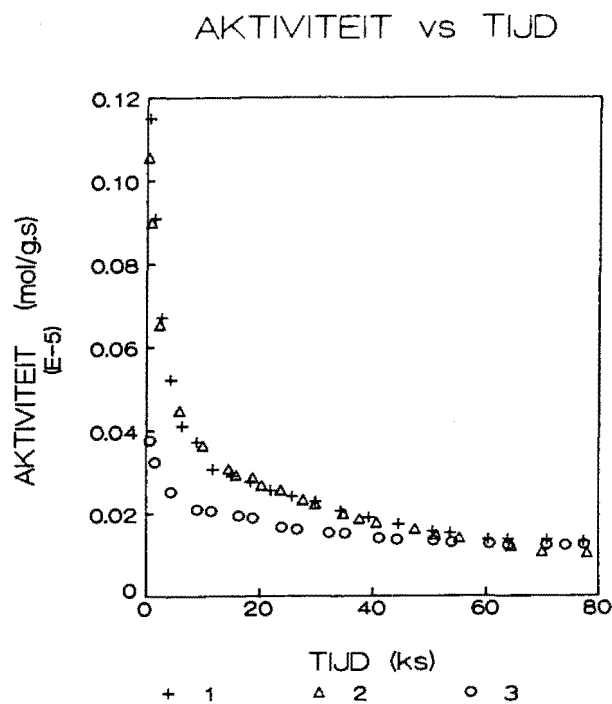
Tabel 4.1: karakteristieken gebruikte platinakatalysatoren

katalysator	drageropp. (m <sup>2</sup> /g)	gem. d <sub>p</sub> (10 <sup>-6</sup> m)	metaalopp. (m <sup>2</sup> /g <sub>kat</sub> ) (m <sup>2</sup> /g <sub>Pt</sub> )	
Pt/charcoal	955	19.0	9.9	200
Pt/charcoal(ext)	955	19.0	8.7	179
Pt/graphite(HSA)	166	11.5	3.0	61
Pt/graphite(LSA)	14	10.5	2.7	55
Pt/carbon black	237	2.1	7.6	144
Pt/alumina	121	12.1	5.9	118

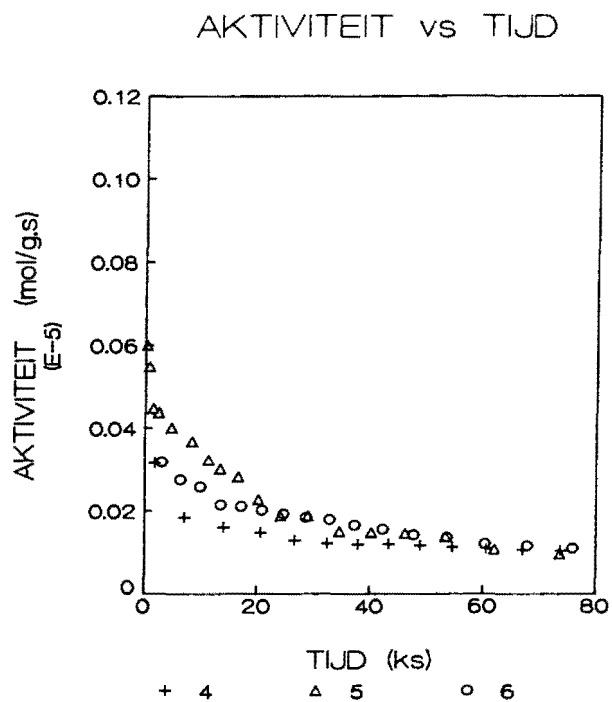
Bestudering van de katalysatoren met behulp van elektronenmicroscopie leerde dat bij Pt/charcoal(ext) en Pt/graphite(LSA) de platinakristallietjes aan de buitenkant van het katalysatordeeltje waren gelokaliseerd. Bij de overige katalysatoren werd een uniforme verdeling van de platinakristallietjes over het dragermateriaal aangetroffen.

Van alle katalysatoren is het activiteitsverloop bepaald tijdens de continue oxidatie van natrium-D-gluconaat onder de condities als vermeld in 3.1.2. De resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in de figuren 4.1a en 4.1b.

a.



b.



Figuur 4.1: aktiviteitsverloop van verschillende katalysatoren

a. 1= Pt/charcoal, 2= Pt/charcoal(ext),  
3= Pt/graphite(LSA)

b. 4= Pt/graphite(HSA), 5= Pt/carbon black,  
6= Pt/alumina

Uit het verloop van de katalysatoraktiviteit tegen de tijd kan de deaktiveringsconstante ( $K_D$ ) bepaald worden met de in 2.2.2 besproken methode. Tabel 4.2 geeft een overzicht van de gevonden deaktiveringsconstanten, alsmede de initiële- en restaktiviteiten van de onderzochte katalysatoren.

Tabel 4.2: deaktiveringsparameters platinakatalysatoren

katalysator	$10^6 * K_D$ (1/s)	$10^7 * A_0$ (mol/g <sub>kat</sub> .s)	$10^7 * A_r$ (mol/g <sub>kat</sub> .s)
Pt/charcoal	34	12	1.0
Pt/charcoal(ext)	33	10	0.8
Pt/graphite(HSA)	15	4	1.0
Pt/graphite(LSA)	15	3	0.9
Pt/carbon black	30	5	0.5
Pt/alumina	21	3	0.5

Vergelijken we de in tabel 4.1 en 4.2 vermelde gegevens, dan komen we tot de volgende bevindingen:

- Het verschil in beide Pt/charcoal-katalysatoren, namelijk de verdeling van de platinakristallietjes over het katalysatordeeltje, komt niet tot uiting in de geleverde prestaties. Beide katalysatoren vertonen een vergelijkbaar aktiviteitsverloop. De wat lagere aktiviteit van de Pt/charcoal(ext)-katalysator kan verklaard worden door het kleinere platinaoppervlak van de betreffende katalysator. Het feit dat de verdeling van de platinakristallietjes geen invloed uitoefent op de totale katalysatoraktiviteit, is een aanwijzing voor de afwezigheid van poriediffusielimitering. Dit is in overeenstemming met de resultaten van van den Nieuwelaar<sup>25</sup> die, tijdens de (veel snellere) oxidatie van glucose, tevens een volledige benutting van de katalysator vond.
- Beide Pt/graphite-katalysatoren hebben een vergelijkbaar aktiviteitsverloop. Het grote verschil in de grootte van het drageroppervlak lijkt geen invloed te hebben op de aktiviteit of deaktiveringssnelheid.

- De Pt/graphite-katalysatoren hebben ten opzichte van de Pt/charcoal-katalysatoren een lagere initiële activiteit en een lagere deaktiveringsconstante. Dit is te verklaren door de lagere dispersiegraad (grotere platinakristallietjes, kleiner platinaoppervlak per gram platina) in geval van de Pt/graphite-katalysatoren. Een dalende deaktiveringsconstante bij toenemende kristallietgrootte, is in overeenstemming met hetgeen we op basis van het in 2.2.1 beschreven diffusiemodel verwachten. Bij een toenemende kristallietgrootte neemt namelijk het aantal roosterfouten af, waardoor het voor de zuurstofatomen moeilijker wordt in het platinarooster te penetreren. Tevens is er dan een grotere buffer aanwezig voor het opnemen van de zuurstofatomen die in de eerste lagen van het platinarooster zijn gepenetreerd.

In tegenstelling tot wat experimenteel is gevonden, verwachten we bij de Pt/graphite-katalysatoren ook een lagere restactiviteit. Wellicht heeft deze katalysator ook een lagere restactiviteit, maar was deze vanwege de lagere deaktiveringssnelheid bij het beëindigen van het experiment (na 160 ks) nog niet bereikt.

- Over de invloed van de zeer kleine deeltjesdiameter van de Pt/carbon black-katalysator is op grond van deze metingen geen uitsluitsel te geven. De activiteit van de katalysator is ongeveer hetgeen we op basis van het aanwezige platinaoppervlak verwachten.

- Het gebruik van alumina als dragermateriaal voor platinakatalysatoren, lijkt in eerste instantie een negatief effect op de initiële activiteit te hebben. Ondanks de aanwezigheid van een tweemaal zo groot platinaoppervlak in vergelijking met de Pt/graphite-katalysatoren, is de activiteit niet hoger. In de gevonden waarde voor de deaktiveringsconstante is weer de invloed van de platinakristallietgrootte terug te vinden.

De prestaties van de onderzochte platinakatalysatoren uitgedrukt in een waarde voor  $A_0$ ,  $A_r$  en  $K_D$ , lijken goed te verklaren met de door de fabrikant opgegeven gegevens omtrent het aanwezige platinaoppervlak. Hoe groter dit oppervlak per gram katalysator, hoe groter ook de activiteit. Daar een groot platinaoppervlak overeenkomt met een hoge dispersiegraad en dus

kleine platinakristallietjes, neemt ook de deaktiveringsconstante toe. Omdat met de voor ons beschikbare katalysatoren het dragermateriaal en de platinaverdeling niet onafhankelijk van elkaar gevariëerd konden worden, is het echter gevaarlijk de waargenomen verschillen in aktiviteit en deaktiveringssnelheid alleen aan de platinaverdeling toe te schrijven. Desondanks lijkt het er op dat de prestaties volledig door de platinaverdeling bepaald worden en dat het dragermateriaal slechts een sekundaire invloed heeft.

## 5      REGENERATIE-EXPERIMENTEN

### 5.1    INLEIDING

Zoals in 2.2.1 is beschreven, is het mogelijk om een gedeactiveerde katalysator met substraat tot de oorspronkelijke beginactiviteit te regenereren. Wordt deze geregenereerde katalysator in een deaktiverings-experiment gebruikt dan wordt een versnelde deaktivering waargenomen. Dit werd verklaard door aan te nemen dat tijdens de regeneratieperiode alleen de zuurstofatomen in de buitenste lagen van het platinakristallietje verwijderd worden door reactie met substraat. Bij hervatting van het experiment wordt de gedeactiveerde toestand dan zeer snel bereikt, omdat het inwendige van het platinakristallietje niet meer als buffer kan dienen voor de zuurstofatomen, die in de eerste lagen van het platinarooster zijn gepenetreerd (figuur 2.5). Om een volledige regeneratie van de katalysator te bewerkstelligen zullen de platinakristallietjes dus volledig zuurstofvrij gemaakt moeten worden.

Schuurman<sup>31</sup> heeft getracht door behandeling met sterkere reductiemiddelen (formaldehyde en waterstof) dit doel te bereiken. Na regeneratie werden de katalysatoren gebruikt voor de oxidatie van natrium-D-gluconaat om het effect van de regeneratie op het activiteitsverloop vast te stellen.

In geval van regeneratie met formaldehyde (gedurende 90 en 180 uur bij pH=9 en T=50°C) verkreeg hij een katalysator met een beginactiviteit die vergelijkbaar was met die van een verse katalysator. De deaktiveringssnelheid was weliswaar lager dan die van een met substraat geregenereerde katalysator, maar nog altijd beduidend hoger dan die van een verse katalysator. Ook Khan<sup>20,21</sup> vond dat een katalysator, gebruikt voor de oxidatie van ethyleenglycol, niet volledig te regenereren was met formaldehyde.

Regeneratie met waterstof leverde soortgelijke resultaten. De katalysator vertoonde een activiteitsverloop dat lag tussen dat van een verse katalysator en een met substraat geregenereerde katalysator. Bovendien bleek door regeneratie met



waterstof sintering van de platinakristallietjes op te treden, waardoor de dispersiegraad afnam. Wel was het mogelijk om een gedeeltelijk gedeactiveerde katalysator bij een temperatuur van 40°C volledig te regenereren.

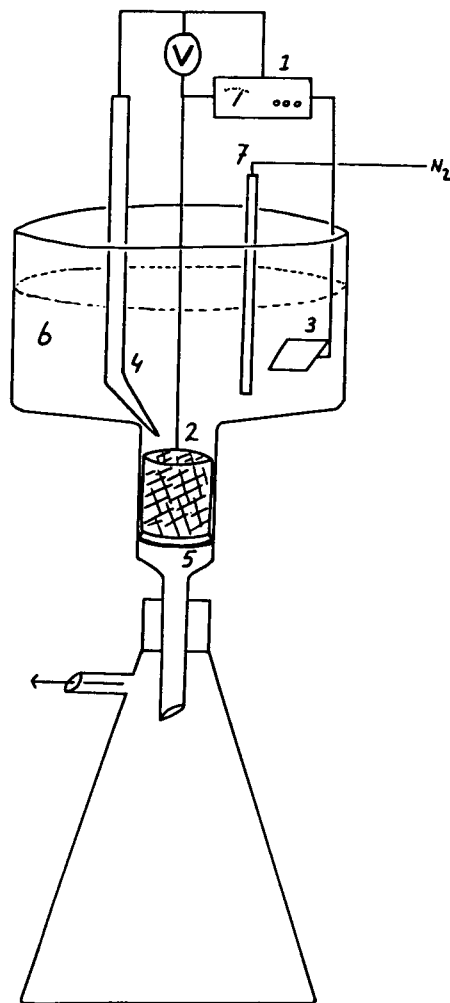
Het is dus niet mogelijk om een gedeactiveerde Pt/C-katalysator volledig te regenereren door formaldehyde of waterstof te gebruiken als reducerend middel. Blijkbaar is de drijvende kracht nodig voor het verwijderen van de zuurstofatomen uit het inwendige van het platinakristallietje zodanig, dat de voor regeneratiedoeleinden gangbare reducerende middelen te kort schieten. Een alternatief is de katalysator via elektrochemische weg te regenereren. In de volgende twee paragrafen zullen de resultaten die met deze methode bereikt zijn besproken worden.

## 5.2 ELEKTROCHEMISCHE REGENERATIE: THEORIE EN EXPERIMENTEEL

Uit elektrochemische literatuur<sup>14-18</sup> is bekend dat het mogelijk is om door middel van kathodische reductie zuurstof uit het platinarooster te verwijderen. Dit principe kan toegepast worden voor de regeneratie van gedeactiveerde platinakatalysatoren. Schuurman<sup>32</sup> heeft met dit onderzoek een begin gemaakt. Hij voerde regeneratie-experimenten uit in een geroerde katalysatorslurry met daarin een platina netelektrode als werkelektrode (kathode). In een apart compartiment, afgesloten van de slurry door een membraan, was een platina tegenelektrode geplaatst. Door middel van een potentiostaat werd de werkelektrode op een bepaalde negatieve potentiaal gehouden. Tijdens het botsen tegen de werkelektrode nemen de katalysatordeeltjes de kathodepotentiaal over. Door de geleidende eigenschappen van de drager (aktieve kool) ondervinden alle platinakristallietjes dezelfde spanning waardoor het in het platina aanwezige zuurstof aan de randen van de kristallietjes gereduceerd kan worden.

Omdat regeneratie in een slurry vrij inefficiënt is hebben wij gekozen voor een opstelling waarin de katalysator als gepakt bed aanwezig is (figuur 5.1). De opstelling bestaat uit een trechtervormig glazen geheel met onderin een glasfilter. Op het filter wordt de te regenereren katalysator als gepakt bed aangebracht. Een met platinadraad doorregen platina netelektrode is hierbij als werkelektrode in het katalysatorbed aanwezig. Het is de bedoeling dat het katalysatorbed als geheel de potentiaal van de werkelektrode overneemt. Bij een eerste versie van de opstelling is een spiraalvormige platinadraad als werkelektrode gebruikt. Het bleek echter dat het contact tussen de katalysatordeeltjes in het bed onvoldoende was voor de handhaving van een constante potentiaal in het gehele bed. Door toepassing van de doorregen netelektrode echter werd een goed contact tussen elektrode en katalysator verkregen. Boven het katalysatorbed wordt vervolgens een elektroliet-oplossing gebracht met daarin een platina tegenelektrode en een calomel referentie-elektrode. De potentiaal van de calomel elektrode

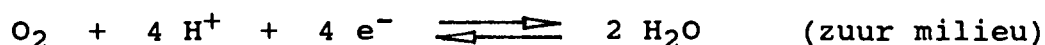
bedraagt +0.24 V ten opzichte van de normaal waterstofelektrode (NHE). Werkelektrode, tegenelektrode en referentie-elektrode worden aangesloten op een potentiostaat, waarbij de werkelektrode als kathode wordt geschakeld. Een potentiostaat is in principe een differentiële operationele versterker: de stroom in de cel tussen werkelektrode en tegenelektrode wordt zodanig gestuurd dat de potentiaal van de werkelektrode ten opzichte van de referentie-elektrode de opgelegde waarde aanneemt, ongeacht het elektrochemische proces in de cel.



Figuur 5.1: opstelling voor elektrochemische regeneratie.

- |                         |                    |
|-------------------------|--------------------|
| 1. potentiostaat        | 5. glasfilter      |
| 2. werkelektrode        | 6. elektrolyet     |
| 3. tegenelektrode       | 7. stikstof inlaat |
| 4. referentie-elektrode |                    |

Aan de kathode wordt het uit het platinarooster afkomstige zuurstof gereduceerd volgens:



Aan de anode wordt water geoxideerd, waarbij zuurstofontwikkeling plaatsvindt:

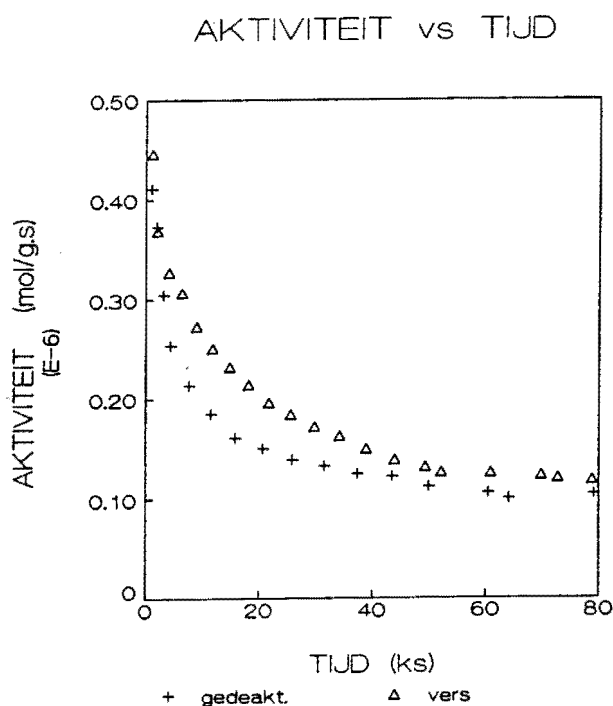


Door tijdens de regeneratie stikstof door het elektrolyet te leiden wordt voorkomen dat de aan de anode ontstane zuurstof bij de kathode komt.

Met behulp van de hiervoor beschreven opstelling is steeds een hoeveelheid van 10 gram van een gedeactiveerde katalysator onder verschillende omstandigheden geregenereerd. Als variabelen bij de elektrochemische regeneratie zijn de kathodepotentiaal, de regeneratieduur en de pH van het elektrolyet gebruikt. De geregenereerde katalysatoren zijn gebruikt voor de continue oxidatie van natrium-D-gluconaat onder standaardomstandigheden (3.1.2). Door het gevonden activiteitsverloop te vergelijken met dat van de verse en de gedeactiveerde katalysator, is het effect van de regeneratie vastgesteld.

### 5.3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

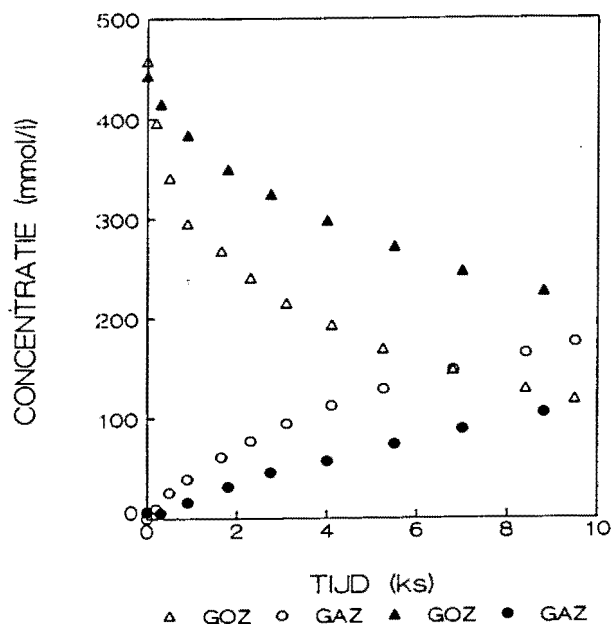
Als uitgangsmateriaal voor de regeneratie-experimenten is een gedeactiveerde platinakatalysator gebruikt, die bij de firma Amylum ±20 keer gebruikt was voor de batch-oxidatie van glucose. Het aktiviteitsverloop van deze katalysator tijdens de oxidatie van natrium-D-gluconaat onder standaardcondities is gegeven in figuur 5.2. Het aktiviteitsverloop van een verse katalysator is er als referentie bijgegeven. Duidelijk is de veel grotere deaktiveringssnelheid in geval van de gedeactiveerde katalysator.



Figuur 5.2: aktiviteitsverloop van respektievelijk een verse en gedeactiveerde katalysator

Ook in geval van een batch-experiment blijkt, zoals weergegeven is in figuur 5.3, dat deze katalysator sterk gedeactiveerd is.

CONCENTRATIE vs TIJD



Figuur 5.3: concentratieprofiel van GOZ en GAZ tijdens een batch-experiment onder standaardcondities

▲, ●: gedeactiveerde Pt/C-katalysator

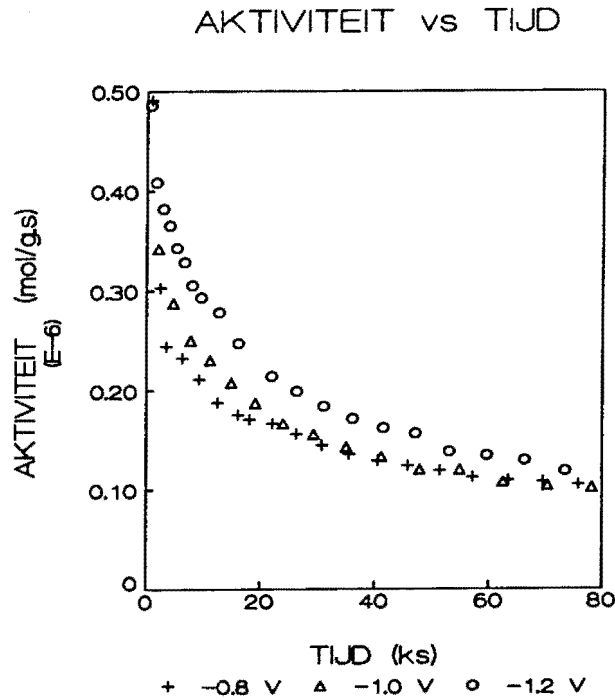
△, ○: verse Pt/C-katalysator

In eerste instantie werd de invloed van de kathodepotentiaal op het aktiviteitsverloop van de geregenereerde katalysatoren bekeken. De regeneratie is steeds uitgevoerd gedurende 20 uur waarbij als elektrolyet een waterige zwavelzuur-oplossing (pH=2) gebruikt werd. In tabel 5.1 zijn de regeneratiecondities zoals gebruikt tijdens de verschillende regeneratie-experimenten, vermeld.

Tabel 5.1: regeneratiecondities

exp.	regeneratieduur (uur)	pH-elektrolyet	kathodepotentiaal (mV t.o.v. SCE)
1	20	2	- 400
2	20	2	- 600
3	20	2	- 800
4	20	2	-1000
5	20	2	-1200
6	20	2	-1400

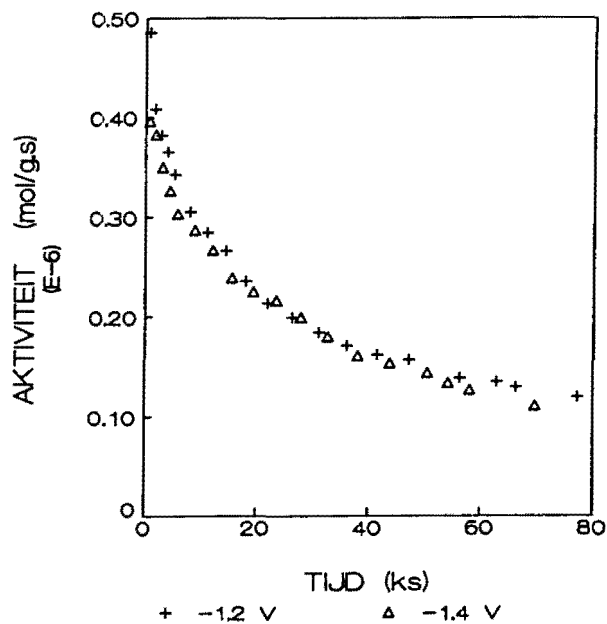
De resultaten van de experimenten 3, 4 en 5 zijn weergegeven in figuur 5.4.



Figuur 5.4: aktiviteitsverloop als functie van de kathodepotentiaal

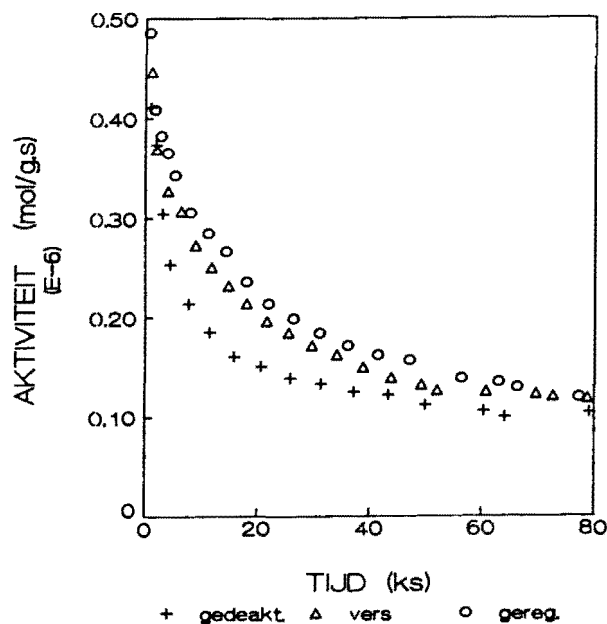
Is de kathodepotentiaal, waarbij de regeneratie plaatsvindt, hoger dan  $-800$  mV dan heeft dit geen effect op het bereikte aktiviteitsverloop. Uit figuur 5.4 blijkt dat door toepassen van een lagere potentiaal de prestaties van de katalysator toenemen: de aktiviteit neemt toe en de deaktiveringsnelheid af. In geval van toepassen van een nog lagere potentiaal dan  $-1200$  mV werd er geen verdere verbetering geconstateerd. Dit wordt geïllustreerd in figuur 5.5 waar het aktiviteitsverloop van de bij een potentiaal van  $-1200$  en  $-1400$  mV geregenereerde katalysatoren is weergegeven (exp. 5 en 6). Beide kurven vallen over elkaar hetgeen betekent dat de door regeneratie verkregen katalysatorstoestand in beide gevallen dezelfde is. Op grond van deze resultaten kunnen we dus stellen dat de voor regeneratie optimale kathodepotentiaal  $-1200$  mV ten opzichte van de calomel elektrode bedraagt. Vergelijken we nu de prestaties van de geregenereerde katalysator ( $-1200$  mV) ten opzichte van de verse en de gedeactiveerde katalysator, dan verkrijgen we het beeld als gegeven in figuur 5.6.

### AKTIVITEIT vs TIJD



Figuur 5.5: aktiviteitsverloop na regeneratie bij respectievelijk -1200 en -1400 mV

### AKTIVITEIT vs TIJD



Figuur 5.6: aktiviteitsverloop van respectievelijk de gedeactiveerde, verse en geregenereerde katalysator



Door toepassing van regeneratie langs elektrochemische weg zijn de prestaties van de gedeactiveerde katalysator zodanig verbeterd, dat de aktiviteit zelfs hoger wordt dan die van de verse katalysator. Dit kan verklaard worden door aan te nemen dat de verse katalysator al licht gedeactiveerd is door blootstelling aan de zuurstof uit de lucht

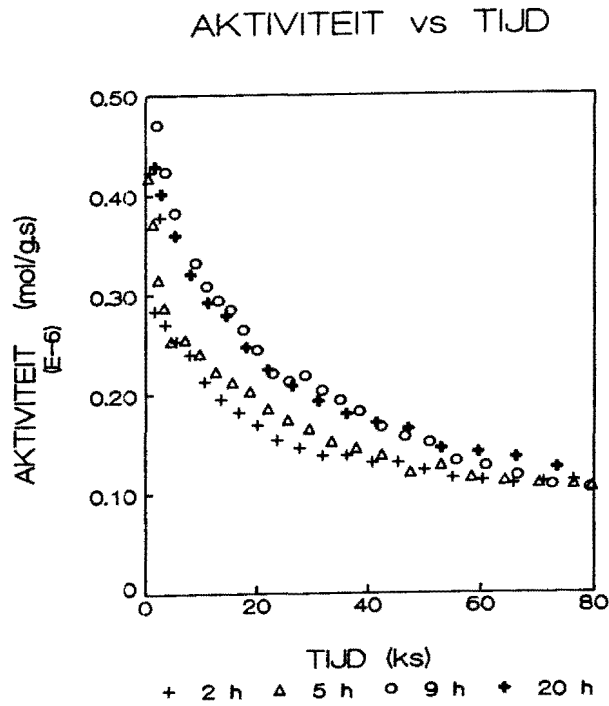
Wat door regeneratie met substraat, formaldehyde of waterstof niet lukte (5.1), lijkt door toepassen van de elektrochemische regeneratiemethode wel te lukken: het volledig zuurstofvrij maken van de platinakristallietjes waardoor de geregenereerde en de verse katalysator een gelijkwaardig aktiviteitsverloop vertonen.

Na de invloed van de kathodepotential is de invloed van respektievelijk de regeneratieduur en de pH op de effektiviteit van de regeneratie bekeken. In tabel 5.2 zijn de regeneratiecondities voor de verschillende experimenten gegeven.

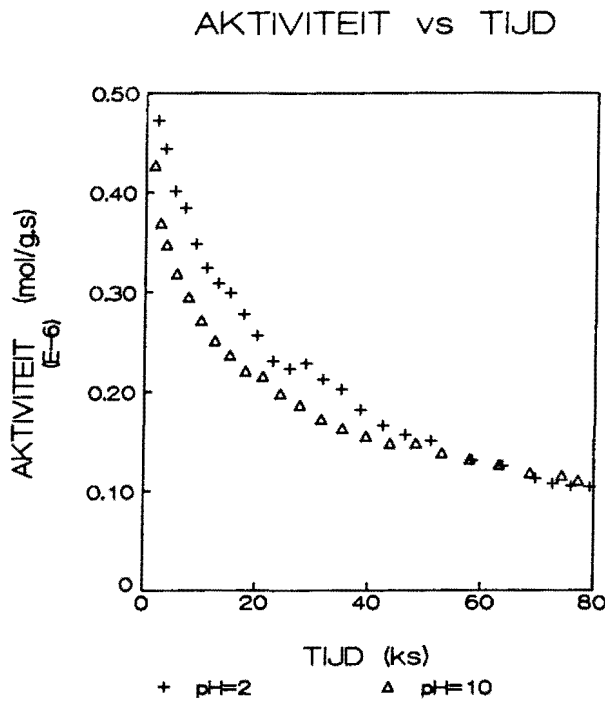
Tabel 5.2: regeneratiecondities

exp.	regeneratieduur (uur)	pH-elektroliet	kathodepotential (mV t.o.v. SCE)
7	2	2	-1200
8	5	2	-1200
9	9	2	-1200
10	20	2	-1200
11	9	10	-1200

Het aktiviteitsverloop van de in de experimenten 7 t/m 10 geregenereerde katalysatoren is weergegeven in figuur 5.7. Uit de figuur blijkt dat in geval van een katalysator die gedurende minder dan 5 uur geregenereerd is, nauwelijks een verhoging van de aktiviteit wordt waargenomen. Wordt de regeneratie langer dan 9 uur doorgezet dan treedt na dit tijdstip geen verbetering meer op in de katalysator-toestand. Uit energieoogpunt is de optimale regeneratieduur dus 9 uur bij  $E = -1200$  mV en  $pH = 2$ .



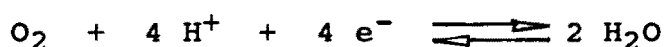
Figuur 5.7: aktiviteitsverloop als functie van de regeneratieduur



Figuur 5.8: aktiviteitsverloop als functie van de pH

Uit de resultaten van de experimenten 9 en 11 kan een indruk verkregen worden omtrent de invloed van de bij regeneratie gebruikte pH. Uit figuur 5.8 blijkt dat regeneratie bij een hogere pH een negatieve invloed op het aktiviteitsverloop van de geregenereerde katalysator heeft. Het feit dat de bij een pH van 10 geregenereerde katalysator een lagere aktiviteit heeft en bovendien sneller deaktiveert, betekent dat de platinakristallietjes nog niet volledig zuurstofvrij zijn. Wellicht kan door toepassen van een lagere potentiaal of langere regeneratieduur een volledig geregenereerde katalysator verkregen worden.

De negatieve invloed van een toenemende pH kan ook theoretisch worden afgeleid. Hiertoe beschouwen we nogmaals de halfreactie welke optreedt aan de kathode:



Voor de evenwichtspotentiaal, de potentiaal waarbij de snelheden van de oxidatie- en reductiereactie identiek zijn, geldt de wet van Nernst<sup>3</sup>:

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + (RT/4F) * \ln ([\text{O}_2] [\text{H}^+]^4)/([\text{H}_2\text{O}]^2) \quad [1]$$

waarin:  $E_{\text{eq}}$  = evenwichtspotentiaal [V]  
 $E^\circ$  = standaardpotentiaal [V]  
 $R$  = gasconstante = 8.314 [J/mol.K]  
 $T$  = temperatuur = 293 [K]  
 $F$  = constante van Faraday = 96485 [C/mol]

De anodische oxidatiereactie overheerst als  $E > E_{\text{eq}}$ , de kathodische reductiereactie als  $E < E_{\text{eq}}$ . In ons geval moeten we voor de kathode dus een potentiaal kiezen welke lager is dan de evenwichtspotentiaal om kathodische reductie mogelijk te maken. Zoals relatie [1] laat zien is  $E_{\text{eq}}$  afhankelijk van de pH.

$$d(E_{\text{eq}})/d(\text{pH}) = - (R * T * \ln 10)/F = - 60 \text{ mV} \quad [2]$$

Bij toenemende pH daalt de evenwichtspotentiaal dus met 60 mV

per pH-eenheid. Om bij toenemende pH dezelfde drijvende kracht voor de reductiereactie ( $E-E_{eq}$ ) te handhaven zal dus een lagere kathodepotentiaal gekozen moeten worden. Bij een stijging van de pH van 2 naar 10 betekent dit een daling van de evenwichtspotentiaal van  $8 \cdot 60 = 480$  mV. Dienovereenkomstig zou ook een kathodepotentiaal van  $-1200 - 480 = -1680$  mV gekozen moeten worden om hetzelfde resultaat te bereiken.

Tot besluit van deze paragraaf is een schatting gemaakt van het stroomrendement en de energiekosten van regeneratie per kilogram Pt/C-katalysator. Als uitgangspunt nemen we 10 gram Pt/C-katalysator wat gedurende 9 uur bij een potentiaal van  $-1200$  mV ten opzichte van SCE geregenereerd wordt (figuur 5.6). De gemiddelde stroomdoorvoer tijdens de regeneratie was 25 mA, de celspanning 4 V.

- Bepaling stroomrendement elektrochemische regeneratie:

Het stroomrendement definiëren we als:

$$r = Q_{theorie} / Q_{praktijk} * 100 \% \quad [3]$$

$Q_{theorie}$ : de theoretisch benodigde lading om 10 gram Pt/C-katalysator te regenereren. Voor de berekening hiervan gaan we er van uit dat een gedeactiveerde katalysator volledig uit een Pt/O-fase bestaat (verhouding Pt:O = 1:1). Er geldt dan:

$$Q_{theorie} = (m_{Pt/C} * x_{Pt}) / M_{Pt} * 2 * F \quad [4]$$

waarin:  $m_{Pt/C}$  = hoeveelheid Pt/C-katalysator = 10 [g]

$x_{Pt}$  = massafractie Pt = 0.05

$M_{Pt}$  = atoommassa Pt = 195.1 [g/mol]

$F$  = constante van Faraday = 96485 [C/mol]

Na substitutie in [4] vinden we:

$$Q_{theorie} = 495 \text{ C} \quad [5]$$

$Q_{\text{praktijk}}$ : de in de praktijk doorgevoerde hoeveelheid lading om 10 gram Pt/C-katalysator te regenereren.  
Er geldt:

$$Q_{\text{praktijk}} = t_r * I \quad [6]$$

waarin:  $t_r$  = regeneratieduur =  $9 * 3600$  [s]  
 $I$  = gemiddelde stroomsterkte = 25 [mA]

Ingevuld in [6] vinden we:

$$Q_{\text{praktijk}} = 810 \text{ C} \quad [7]$$

Na substitueren van [5] en [7] in [3] vinden we voor het stroomrendement:

$$r = 60 \%$$

opmerking:

Het hier berekende rendement hangt sterk af van de aangenomen verhouding van platina- en zuurstofatomen in het kristal-lietrooster van de gedeactiveerde katalysatoren.

- Bepaling van de energiekosten van de regeneratie per kilogram Pt/C-katalysator.

Het benodigde vermogen voor regeneratie van 10 gram Pt/C-katalysator:

$$P_1 = V_{\text{cel}} * I \quad [8]$$

waarin:  $V_{\text{cel}}$  = celspanning = 4 [V]  
 $I$  = gemiddelde stroomsterkte = 25 [mA]

Substitutie in [8] geeft:  $P_1 = 100 \text{ mW}$

Voor regeneratie van 1 kg Pt/c-katalysator zal dan een vermogen nodig zijn van:

$$P = 100 * P_1 = 10 \text{ W} \quad [9]$$

De benodigde energie is dan:

$$U = P * t_r \quad [10]$$

waarin:  $t_r$  = regeneratieduur = 9 uur

We vinden dan  $U = 90 \cdot 10^{-3}$  kWh

De energiekosten die dit met zich meebrengt zijn, in geval van een energieprijis van f0,25 per kWh<sup>36</sup>:

$$K = 90 \cdot 10^{-3} * f0,25 = f0,023 \text{ per kg Pt/C}$$

In verhouding tot de prijs van de katalysator (f2500,-/kg) zijn de energiekosten dus nihil. De regeneratiekosten zullen geheel bepaald worden door de benodigde investeringen in apparatuur en personeel.

## 6 CONCLUSIES

Er is onderzoek verricht naar de deaktivering van platinakatalysatoren tijdens de oxidatie van natrium-D-gluconaat. Uit de bepaling van de invloed van bepaalde katalysator karakteristieken (dragermateriaal, oppervlak drager, platinakristal- lietgrootte etc.) op de geleverde prestaties, is gebleken dat:

- Zowel de aktiviteit als de deaktiveringssnelheid primair afhankelijk zijn van het aanwezige platinaoppervlak en de dispersiegraad. Het dragermateriaal heeft slechts een sekun- daire invloed.
- Er bij een toenemende dispersiegraad sprake is van een hogere aktiviteit en hogere deaktiveringssnelheid.

Onderzoek naar de elektrochemische regeneratie van gede- aktiveerde Pt/C-katalysatoren leerde het volgende:

- Een gedeactiveerde Pt/C-katalysator kan bij een kathodepoten- tiaal  $< -1200$  mV ten opzichte van SCE en een pH van het elek- troliet van 2 volledig worden geregenereerd.
- De minimale regeneratieduur bij  $-1200$  mV en een pH van 2 is vastgesteld op 9 uur.
- Elektrochemische regeneratie van door zuurstof gedeactiveerde platinakatalysatoren verloopt beter naarmate er gebruik ge- maakt wordt van elektrolieten met een afnemende pH.
- De negatieve invloed van een toenemende pH op de effectivi- teit van regeneratie kan, uitgaande van de wet van Nernst, theoretisch worden verklaard.

## 7 LITERATUUR

1. Acres, G.J.K., Budd, A.E.R., U.K. Patent 1, 208, 101 maart 1966
2. Amirnazmi, A., Boudart, M., J. Catal., 39, 383 (1983)
3. Barendrecht, E., diktaat Elektrochemie no. 6712, Technische Universiteit Eindhoven (1986)
4. Biotechnol. and Bioeng., Symp. no. 5, 1-7 (1975)
5. Dijkgraaf, P.J.M., Duisters, H.A.M., de Nier, R.P.G.A., Kuster, B.F.M., van der Wiele, K., submitted J. Catal. (1985)
6. Dijkgraaf, P.J.M., Duisters, H.A.M., Kuster, B.F.M., van der Wiele, K., submitted J. Catal. (1985)
7. Dijkgraaf, P.J.M., Rijk, M.J.M., Meuldijk, J., van der Wiele, K., submitted J. Catal. (1985)
8. Dijkgraaf, P.J.M., Verhaar, L.A.Th, Groenland, W.P.T., van der Wiele, K., J. Chrom., 329, 3, 371 (1985)
9. Dirkx, J.M.H., van der Baan, H.S., J. Catal., 67, 1 (1981)
10. Dirkx, J.M.H., van der Baan, H.S., J. Catal., 67, 14 (1981)
11. Dirkx, J.M.H., van der Baan, H.S., van den Broek, J.M.A., Carbohydr. Res., 59, 63 (1977)
12. Duisters, H.A.M., afstudeerverslag Technische Hogeschool Eindhoven juli 1985
13. Folquer, M.E., Zerbino, J.O., de Tacconi, N.R., Arvia, A.J. J. Electrochem. Soc., 126, 4, 592 (1972)
14. Hoare, J.P., J. Electrochem. Soc., 116, 1390 (1969)
15. Hoare, J.P., J. Electrochem. Soc., 116, 612 (1969)
16. Hoare, J.P., Thacker, R., Wiese, C.R., J. Electroanal. Chem., 30, 15 (1971)
17. Hoare, J.P., J. Electrochimica Acta, 26, 225 (1981)
18. Hoare, J.P., J. Elektrochimica Acta, 27, 1751 (1982)
19. Kluts, E., afstudeerverslag Technische Universiteit Eindhoven juli 1986
20. Khan, M.I.A., Miwa, Y., Morita, S., Okada, J., Chem. Pharm. Bull., 31, 6, 1827 (1983)



21. Khan, M.I.A., Miwa, Y., Morita, S., Okada, J., Chem. Pharm. Bull., 31, 4, 1141 (1983)
22. Mehlretter, C.L., Rist, C.E., Alexander, B.H., U.S. Patent 2, 472, 168 oktober 1949
23. Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Fosfatennota 1979; maatregelen voor het terugdringen van de fosfaatbelasting van het Nederlandse oppervlaktewater, Tweede Kamerzitting 1978-1979, 15.640, 1-2
24. Müller, H.R., Keundig, W., Hedinger, A., Ger. Offenlegungsschrift 2, 903, 388 september 1979
25. Van den Nieuwelaar, S., afstudeerverslag Technische Universiteit Eindhoven augustus 1987
26. Ostermaier, J.J., Katzer, J.R., Manogue, W.H., J. Catal., 41, 277 (1976)
27. Rapport van de Club van Rome, Het Spectrum N.V. Utrecht, Aula Pocket 500 (1972)
28. Rijk, M.J.M., afstudeerverslag Technische Hogeschool Eindhoven juli 1986
29. Rottenberg, M., Baertschi, P., Helv. Chem. Acta., 39 (1956)
30. Sarkany, J., Gonzalez, R.D., Applied Catalysis, 5, 85 (1983)
31. Schuurman, Y.J.B.M., afstudeerverslag Technische Universiteit Eindhoven april 1987
32. Schuurman, Y.J.B.M., intern rapport Technische Universiteit Eindhoven mei 1987
33. Smits, P.C.C., proefschrift Technische Hogeschool Eindhoven april 1984
34. Thürkauf, M., Helv. Chem. Acta., 42 (1959)
35. Vollenweider, R.A., Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorous as factors in eutrophication, OECD Paris, DAS/CIS, 60.27 (1968)
36. Webci prijzenboekje, Nederlandse Stichting voor Kostentechniek december 1984
37. Van der Wiele, K., Koolhydraten in Nederland, 1, 9 (1986)
38. De Wilt, H.G.J., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 11, 370 (1972)
39. De Wit, G., de Vlieger, J.J., Kock-van Dalen, A.C., Heus, R., Laroy, R., van Hengstum, A.J., Kieboom, A.P.G., van Bekkum, H., Carbohydr. Res., 91, 125 (1981)

## GEBRUIKTE SYMBOLEN EN AFKORINGEN

### SYMBOLEN:

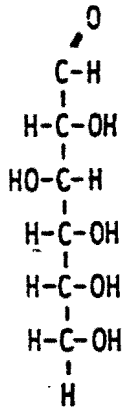
$A_0$	: initiële activiteit	[mol/g <sub>kat</sub> ·s]
$A_r$	: restactiviteit	[mol/g <sub>kat</sub> ·s]
$A_t$	: activiteit ten tijde t	[mol/g <sub>kat</sub> ·s]
$d_p$	: deeltjes diameter	[m]
$E$	: potentiaal	[V]
$E_{eq}$	: evenwichtspotentiaal	[V]
$E^\circ$	: standaardpotentiaal	[V]
$F$	: constante van Faraday	[C/mol]
$I$	: gemiddelde stroomsterkte	[A]
$K$	: energiekosten per kg Pt/C-katalysator	[Gld]
$K_D$	: deaktiveringsconstante	[1/s]
$M_{Pt}$	: atoommassa platina	[g/mol]
$m_{Pt/C}$	: hoeveelheid Pt/C-katalysator	[g]
$P$	: vermogen	[W]
$P_{O_2}$	: zuurstofpartiaalspanning	[bar]
$Q$	: lading	[C]
$r$	: stroomrendement	[%]
$R$	: gasconstante	[J/mol.K]
$t$	: tijd	[s]
$t_r$	: regeneratieduur	[s]
$T$	: temperatuur	[K]
$U$	: elektrische energie	[kWh]
$V_{cel}$	: celspanning	[V]
$x_{Pt}$	: massafractie platina in katalysator	[-]
[--]	: concentratie	[mol/l]

**AFKORTINGEN:**

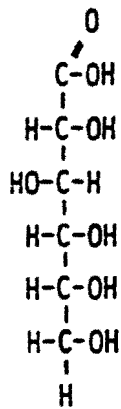
ERZ	: D-erythronzuur
G	: D-glucose
GAZ	: D-glucaarzuur
GLZ	: L-guluronzuur
GO	: glycolzuur
GOZ	: D-gluconzuur
GYZ	: glycerinezuur
OX	: oxaalzuur
TA	: tartronzuur
TAA	: tartaarzuur
NHE	: normaal waterstof elektrode
SCE	: verzadigde calomel elektrode

**BIJLAGE 1**

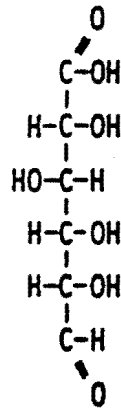
**Strukturformules van enkele componenten:**



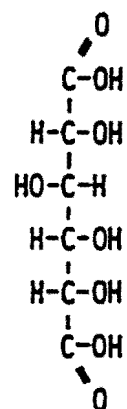
D-GLUCOSE



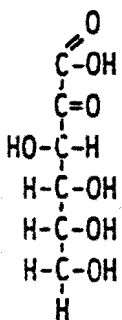
D-GLUCONZUUR



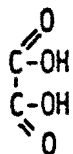
L-GULURONZUUR



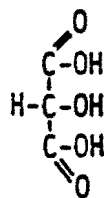
D-GLUCAARZUUR



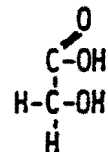
2 KETO-D-GLUCONZUUR



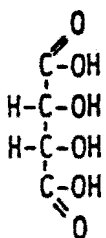
OXAAZUUR



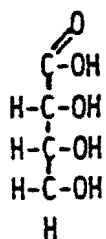
TARTRONZUUR



GLYCOLZUUR



TARTAARZUUR



ERYTRONZUUR