

# De geschiedenis van de scheikunde in Nederland 3

De ontwikkeling van de chemie  
van 1945 tot het begin van de jaren tachtig

*Redactie:*  
*Ernst Homburg en Lodewijk Palm*

Uitgegeven door Delft University Press in 2004  
(Copyright 2004 by Delft University Press)

Met toestemming van IOS Press, Amsterdam  
op de KNCV/CHG website geplaatst

Chemie in meervoud

Hoofdstuk 10

*Jos Scholten*

Heterogene katalyse: de moeizame weg naar wetenschappelijk inzicht

(Oorspronkelijke pagina's: 193-211. Noten: 362-365)

## 10. Heterogene katalyse: de moeizame weg naar wetenschappelijk inzicht

*Jos Scholten* \*

Veel katalyseonderzoek werd en wordt geïnspireerd door potentiële industriële toepassingen. Naast katalyseresearch direct gericht op industriële toepassing is er altijd, ook vóór 1945, sprake geweest van zuiver-wetenschappelijk katalyseonderzoek. Dit onderzoek werd aanvankelijk uitgevoerd op de industriële laboratoria, omdat tot ongeveer 1963 op de universiteiten vrijwel geen fundamenteel katalyseonderzoek plaatsvond. Vaak ging het bij dat onderzoek om het achteraf zoeken naar een wetenschappelijke verklaring van de werking van een succesvolle technische katalysator. Veel processen zijn immers wat de chemische technologie betreft zeer doordacht opgezet en geoptimaliseerd, maar de katalysator werd doorgaans gevonden via de weg van ‘trial and error’ en vervolgens verder verbeterd.

Aan technische katalysatoren worden zware eisen gesteld. De katalysator moet een hoge activiteit (of productiviteit) hebben. Is de activiteit laag dan betekent dit dat de met katalysator gevulde reactor groot moet zijn. De kapitaalkosten voor de constructie van de fabriek kunnen dan erg hoog worden, waardoor de kostprijs van het product te hoog wordt. Een goed voorbeeld is het Fischer-Tropsch-proces voor de bereiding van koolwaterstoffen uit een CO/H<sub>2</sub>-mengsel over een kobaltkatalysator, uitgevonden in 1925 en nu nog in Zuid-Afrika toegepast. Door de lage productiviteit moest hier met extreem grote reactoren worden gewerkt. Het proces voldoet maar net aan de economische eisen.<sup>1</sup>

De katalysator moet daarnaast zeer selectief zijn, dat wil zeggen dat hij de reactie moet sturen in de richting van het gewenste product. Er moeten weinig of geen bijproducten worden gevormd. Deze eis is altijd belangrijk geweest, maar is nu zeer actueel geworden tengevolge van de steeds strengere milieu-eisen. Onderdrukking van de vorming van bijproducten is bovendien energiebesparend.

Een industriële katalysator moet ook een grote stabiliteit (levensduur) hebben. Zowel de activiteit als de selectiviteit moeten zich gedurende langere tijd op hetzelfde peil kunnen handhaven. Een korte levensduur, bijvoorbeeld van minder dan twee jaar, veroorzaakt te veel bedrijfsstops en dus productieverlies. Bovendien is het stoppen en weer opstarten van een proces vaak een gevaarlijke operatie. Als de levensduur van de katalysator tegenvalt, dan moet deze bij voorkeur

---

\* De auteur is veel dank verschuldigd aan de heren S.T. Sie en P. Cossée voor hun aanvullingen met betrekking tot het onderzoek op het gebied van de heterogene katalyse bij Shell. Deze aanvullingen zijn grotendeels opgenomen in een aparte paragraaf en daarnaast op enkele plaatsen aangegeven door middel van een noot.

*in situ* regenererbaar zijn, bijvoorbeeld door deze te reduceren met waterstof. Bij katalytisch kraken van oliedestillaten over zeolieten wordt zelfs continue regeneratie toegepast.<sup>2</sup>

## KATALYTISCHE PROCESSEN VAN VÓÓR 1945

Een van de beroemdste katalytische processen van vóór de Tweede Wereldoorlog is het Haber-Bosch-proces voor de bereiding van ammoniak over een ijzerkatalysator. De katalytische productie van ammoniak ving in Duitsland reeds in 1913 aan (BASF) en in Nederland bij de Mekog in 1929 en bij Staatsmijnen en bij de Compagnie Néerlandaise de l'Azote in 1930. De procestechnologie en de noodzakelijke thermodynamische kennis voor de realisatie van het proces waren in Duitsland aanwezig, maar katalytische kennis was er nog niet of nauwelijks. Men ontwierp stalen reactoren die in aanwezigheid van waterstof bij zeer hoge temperatuur (500 tot 600 °C) en hoge druk (200 tot 250 atm.) konden functioneren, zonder aantasting van het staal dat normaal door waterstof bros wordt.<sup>3</sup>

De ontdekking van een geschikte katalysator berustte op louter empirisch laboratoriumonderzoek van honderden potentiële monsters. Er resteerden drie monsters: uraan werd afgewezen omdat het zeer giftige uraanhydride werd gevormd, osmium werd afgewezen wegens de hoge prijs, maar ijzer bleek zeer geschikt, mits het werd bereid door reductie van Zweeds magnetiet. Het was echter in het geheel niet duidelijk waarom het juist Zweeds magnetiet moest zijn!<sup>4</sup>

Een andere vroege ontwikkeling was de ontdekking in 1935 van de eerste volledig synthetische vezel, het nylon-6.6, door W.H. Carothers van Du Pont in de Verenigde Staten. In 1938 kwam nylon op de markt. Het product vond zeer snel een brede toepassing als vezel en garen voor kleding- en woningtextiel en voor technische toepassingen.<sup>5</sup>

Reeds in februari 1940 nam AKU het initiatief tot besprekingen met Staatsmijnen over de gezamenlijke vervaardiging van geheel synthetische vezels. Deze besprekingen werden op onregelmatige basis tot 1942 voortgezet, maar daarna gestaakt tot na de oorlog. In april 1946 nam Staatsmijnen weer contact op met AKU om de afgebroken samenwerking voort te zetten. Een licentie van Du Pont kon echter niet worden verkregen. Er was evenwel nog een andere mogelijkheid. In Duitsland had men in 1938 een nieuw type nylon ontdekt – het zogeheten 'Perlon', of nylon-6, bereid uit het monomeer caprolactam – dat veel overeenkomsten vertoonde met het nylon-6.6 van Du Pont. Aangezien de Duitse octrooien na de oorlog waren overgedragen aan de Nederlandse staat, was de belemmering die Du Pont had opgeworpen in dit geval afwezig. Voor de bereiding van caprolactam kon men bovendien uitgaan van benzeen of van fenol, grondstoffen die goed pasten in het productieschema van Staatsmijnen. Wél was de synthese van caprolactam uiterst complex: er waren maar liefst zes katalytische deelstappen noodzakelijk! De ontdekking van de bijbehorende katalysatoren berustte ook in dit geval grotendeels op empirisch onderzoek en op de toepassing van algemene ervaring met de werking van heterogene katalysatoren die Staatsmijnen inmiddels had door de toepassing van het Haber-Bosch-proces. Extra informatie werd verkregen door rapporten over de 'Perlon-route' die waren opgesteld door de geallieerde technische inlichtingendiensten en door een bezoek van chemici van Staatsmijnen aan de caprolactamfabriek in Ludwigshafen in juni 1947.<sup>6</sup> In de jaren na 1945 werd wereldwijd, ook bij Staatsmijnen (later DSM), een grote hoeveelheid organische katalyseresearch en procesontwikkeling uitgevoerd om de productie van caprolactam verder te vervolmaken en te verbeteren.<sup>7</sup>

Ook in de olie-industrie en de petrochemie kregen katalytische processen vóór 1945 een steeds grotere betekenis. Eén van de eerste belangrijke processen was de in de late jaren dertig uit het met een *fixed bed* werkende Houdry-proces ontwikkelde *fluid bed catalytic cracking* (FCC). Met behulp van dit proces kon een breed spectrum van oliedestillaten en zware oliefracties worden

omgezet in laag-moleculaire producten, waarbij onder andere benzine, lage olefinen en dieselolie worden gevormd.<sup>8</sup> Na de oorlog ging Ketjen (nu Akzo Chemie) in Amsterdam-Noord FCC-katalysator produceren en ontwikkelde Ketjen zich later tot een van de belangrijkste katalysatorproducenten ter wereld.<sup>9</sup>

Daarnaast was de ontwikkeling in de jaren veertig van het reformen (*catalytic reforming*) van groot belang, ook voor de Nederlandse olie-industrie. Reformen is het raffinageproces dat er op gericht is het zogenaamde ‘octaangetal’ van nafta te verhogen, waardoor verbranding in moderne motoren klopvrij kan verlopen. Tijdens het reformen ontstaan uit lineaire koolwaterstoffen vertakte koolwaterstoffen en aromaten door de nafta over een platina-op- $\gamma$ -alumina katalysator te leiden.<sup>10</sup>

Het voorgaande is slechts een greep uit de vele katalytische processen die reeds voor 1945 wereldwijd werden gerealiseerd. Een vrijwel volledig historisch overzicht is gepubliceerd door H. Heinemann. Ook deze auteur benadrukt dat de industriële katalyse zich slechts langzaam ontwikkelde van een kunst tot een wetenschap, en dat, ook vandaag nog, vele industriële processen meer gebaseerd zijn op ‘*enlightened empiricism*’ dan op volledig wetenschappelijk inzicht.<sup>11</sup>

## THEORIEVORMING OVER HETEROGENE KATALYSE TOT 1945

Ideeën over de aard van katalytische verschijnselen dateren reeds uit het begin van de negentiende eeuw. Voor de ‘substantie’ die chemische reacties beïnvloedt terwijl deze zelf niet wordt verbruikt, gebruikte de Zweed J.J. Berzelius in 1835 als eerste de term katalysator. Omstreeks datzelfde jaar ging de Engelse natuuronderzoeker M. Faraday ervan uit dat katalyse berust op normale fysische en chemische verschijnselen en krachten, waarbij bijvoorbeeld de reactie van waterstof met zuurstof in de aanwezigheid van platina zich afspeelt in de nabijheid van het platina-oppervlak.<sup>12</sup>

De Duitser W.F. Ostwald was de eerste onderzoeker die, omstreeks 1900, duidelijk onderscheid maakte tussen homogene, heterogene en enzymatische katalyse. Ook zag hij in dat een katalysator de heengaande en teruggaande reactie in gelijke mate moet versnellen. De katalysator heeft dus geen invloed op de ligging van het chemisch evenwicht. Kort daarna kwam de Franse chemicus P. Sabatier tot de conclusie dat er in de heterogene katalyse sprake moet zijn van de vorming van een reactie-intermediair: een chemische oppervlakteverbinding gevormd door reactie van de reactanten met het katalysatoroppervlak. Dit idee maakt tevens duidelijk waarom een katalysator niet wordt verbruikt: bij de snelle vorming en ontleding van het reactie-intermediair voldoet immers een kleine hoeveelheid katalysator. Op grond hiervan stelde Sabatier dat het intermediair niet te zwak aan de katalysator moet zijn gebonden, want dan is er geen reactie tussen de reactanten, maar evenmin te sterk, want dan verloopt de desorptie van het product te traag.<sup>13</sup>

Onder invloed van de publicaties van M. Polanyi, die omstreeks 1935 de reactiesnelheidstheorie van H. Eyring ging toepassen op heterogeen-katalytische reacties, is men zich gaan realiseren dat het mechanisme van een katalytisch versnelde reactie sterk afwijkt van het mechanisme van de niet-katalytische reactie.<sup>14</sup>

In het geval van de homogene gasfasereactie tussen waterstof en deuterium bijvoorbeeld, is de beslissende snelheidbepalende stap de dissociatie van de waterstof- en deuteriummoleculen. De activeringsenergie van die reactie is gelijk aan de dissociatie-energie van waterstof, 452 kJ/mol, hetgeen bijzonder hoog is. De H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-uitwisseling in de gasfase bereikt dan ook pas bij ongeveer 700 °C een enigszins meetbare omzettingssnelheid. De katalytische reactie daarentegen, die volgens het zogenaamde Langmuir-Hinshelwood-mechanisme verloopt op bijvoorbeeld het oppervlak van

palladium, heeft reeds bij ongeveer 70 °C een meetbare snelheid. De snelheidsbepalende stap is in dit geval de oppervlakte-migratie van de geadsorbeerde waterstof- en deuteriumatomen, welke slechts ongeveer 85 kJ/mol bedraagt. De gekatalyseerde reactie verloopt dus veel sneller en volgens een ander mechanisme.<sup>15</sup>

Mede op grond van het bovenstaande kunnen we constateren dat de heterogene katalyse omstreeks 1945 in de praktijk van de procestechnologie inmiddels een geaccepteerd fenomeen was geworden, dat bijvoorbeeld werd ingezet voor het maken van synthetische brandstoffen, de ammoniakproductie en het verbeteren van benzine door kraakprocessen. Het denken hierover gebeurde echter hoofdzakelijk door technologen en organisch chemici, die de processen beschreven met behulp van de thermodynamica en in termen van de orde van de reacties, waarbij zij wilden vaststellen of het anionische, kationische, dan wel radicaalreacties betrof. Theoretisch was voor de meesten op dit terrein de visie op de katalysator niet veel concreter dan die van een stof die tijdens de reactie niet verbruikt wordt en alleen een reactie versnelt, bij een andere temperatuur doet verlopen, of in een totaal andere richting stuurt. In Rusland heerste de zogeheten ‘halfgeleidertheorie’ om de activiteit van de katalysator te verklaren.<sup>16</sup>

Onderzoekers als Sabatier, Polanyi en de, nog niet genoemde, naar Amerika uitgeweken Rus V.N. Ipatieff hoorden toen nog tot de weinigen die het verschijnsel katalyse op een meer atomaire schaal gingen benaderen. Onder invloed van hun werk werd de katalysator na de Tweede Wereldoorlog, toen deze visie algemeen geaccepteerd raakte, een reactant die door middel van zijn ‘actieve sites’ volledig betrokken is bij het verloop van een serie reactiestappen die gezamenlijk de ‘overall reactie’ vormen.<sup>17</sup>

## DE GROEI VAN HET NEDERLANDSE KATALYSE-ONDERZOEK NA 1945

Na de Tweede Wereldoorlog vond een snelle wederopbouw van het wetenschappelijk onderzoek aan de Nederlandse universiteiten plaats, en tevens een grote vernieuwing en uitbreiding van de chemische industrie.<sup>18</sup> Een aantal internationaal opererende bedrijven, zoals Shell, Unilever en AKU, maar ook Staatsmijnen, vestigde hun centrale researchlaboratoria in Nederland. Omdat katalyse een centrale rol speelt in vrijwel alle chemische processen, werd in die laboratoria intensief onderzoek op dit gebied opgezet, met zowel een fundamenteel als een toegepast karakter.

Aan de universiteiten werd aanvankelijk na 1945 nauwelijks aandacht besteed aan katalyse. Een uitzondering hierop vormt het werk van J.H. de Boer, die – na een carrière op het Natuurkundig Laboratorium van Philips en naast een researchfunctie bij Unilever – in 1946 werd benoemd als deeltijdhoogleraar scheikundige technologie aan de Technische Hogeschool Delft. Hij koos de fysische adsorptie en de textuurbepaling van heterogene katalysatoren als zijn voornaamste werkterrein. In 1950 verruilde hij zijn functie bij Unilever voor die van wetenschappelijk adviseur van de directie van Staatsmijnen. Zijn deeltijdhoogleraarschap in Delft hield hij aan, tot zijn emeritaat in 1969.<sup>19</sup>

Na 1960 veranderde de situatie aan de universiteiten geleidelijk door de benoeming van meerdere deeltijdhoogleraren katalyse, die begrijpelijkerwijs, net als De Boer, allen uit de industrie kwamen. Zo was W.M.H. Sachtler, in 1963 benoemd aan de RU Leiden, werkzaam bij Shell, was J.W.E. Coenen, in 1966 benoemd aan de KU Nijmegen, verbonden aan Unilever, en werkte J.J.F. Scholten, in 1970 benoemd aan de TH Delft, bij DSM.

Ook werden er gewone hoogleraren benoemd: G.C.A. Schuit, afkomstig van Shell, in 1961 aan de TH Eindhoven, en P. Mars, afkomstig van DSM, in 1966 aan de TH Twente. In 1971 volgde nog de benoeming van de van DSM afkomstige J.W. Geus tot hoogleraar anorganische scheikunde en katalyse aan de RU Utrecht.

Van het vele werk dat in de periode 1945-1980 werd verricht, kan slechts een deel worden behandeld. Wij hebben er voor gekozen de meest karakteristieke aspecten naar voren te laten komen, waarbij we in de navolgende paragrafen eerst vooral voorbeelden van het werk bij Staatsmijnen/ DSM, de TH Delft en de RU Leiden behandelen. De belangrijkste ontwikkelingen bij Shell worden vervolgens in een aparte paragraaf samengevat.<sup>20</sup>

## BEPALING VAN DE TEXTUUR VAN KATALYSATOREN

Terwijl de term structuur slaat op de kristallografische opbouw van de ‘bulk’ van een katalysator, zoals die bepaald kan worden door röntgenanalyse, verstaan wij onder textuur de uitgebreidheid van het in- en uitwendig oppervlak en de vorm en afmetingen van de poriën in de vaak zeer poreuze katalysator. Textuuronderzoek speelt een rol bij het vaststellen van de ‘doodoorzaak’, of van de oorzaak van sterke achteruitgang van de katalysator, maar ook bij de beoordeling van het diffusievermogen van het monster en bij de vergelijking van verschillende fabrikaten en de controle van de reproduceerbaarheid van nieuwe charges.

Textuuronderzoek wordt uitgevoerd door gebruik te maken van fysische adsorptie van meestal stikstof, die optreedt onder invloed van de Van der Waalskrachten, en door meting van de capillaircondensatie van de stikstof. Maar ook wordt chemisorptie gebruikt (dat is adsorptie die ontstaat door de werking van de normale chemische interactiekrachten) teneinde de uitgebreidheid van het metallische deel van het oppervlak te kunnen bepalen.

### *Fysische adsorptie en oppervlaktebepaling*

In Nederland werd door De Boer en zijn leerlingen belangrijk werk verricht op het gebied van fysische adsorptie en capillaircondensatie, vooral na 1953.<sup>21</sup> Het oppervlak van katalysatoren wordt traditioneel bepaald volgens een methode die in 1938 is ingevoerd door S. Brunauer, P.H. Emmett en E. Teller.<sup>22</sup> Hoewel de veronderstellingen die aan de ‘BET-methode’ ten grondslag liggen zeer wankel zijn, geeft de methode toch uitkomsten die in goede overeenstemming zijn met door andere methodieken verkregen resultaten. De door De Boer en zijn medewerkers ingevoerde zogeheten ‘t-methode’ heeft ook zijn beperkingen, maar biedt tegelijkertijd een aanzienlijke verfijning en levert een veel beter inzicht.

De ontwikkeling van de ‘t-methode’ begon met de ontdekking dat er een standaardisotherm bestaat, de zogenaamde *common t-curve*. Deze stikstofadsorptie-isotherm bleek gelijk te zijn voor een groot aantal adsorbentia, zoals voor verschillende soorten silica, voor  $\alpha$ - en  $\gamma$ -alumina en voor titaanoxide, magnesiumoxide en zirkoonoxide, en ook voor verschillende soorten actieve kool. Al deze stoffen worden veelvuldig gebruikt als dragermateriaal voor metallische katalysatoren. Ook is deze standaardisotherm geldig voor oxiden en mengoxiden die worden toegepast bij de katalytische oxidatie van olefinen en aromaten, zoals tinoxide, antimoonoxide, molybdeenoxide en bismutoxide.

In de *common t-curve*, die geldig is voor een vlak en porievrij oppervlak, wordt het volume geadsorbeerde stikstof  $V_a$ , in  $\text{cm}^3$  per vierkante meter oppervlak, uitgezet als functie van de relatieve stikstofdruk  $p'/p^\circ$ . Hierin is  $p'$  de stikstofdruk (boven een vlak oppervlak!) en  $p^\circ$  is de verzadigingsdruk van stikstof bij  $-196^\circ\text{C}$ . Uitgaande van gegevens over de (gemiddelde) diameter van een stikstofmolecuul van 0,354 nm en van het (gemiddelde) oppervlak van  $0,162 \text{ nm}^2$  dat door een stikstofmolecuul wordt bezet, kan men de volgende relatie opstellen tussen het oppervlak  $S$  van de stof (in  $\text{m}^2/\text{g}$ ), de gemiddelde dikte  $t$  van de multimoleculair geadsorbeerde stikstoflaag (in nm), en het gemeten volume  $V_a$ :

$$S(\text{m}^2/\text{g}) = 1,54 \times V_a / t$$

Deze formule wordt nu toegepast door van een stof met onbekend oppervlak de isotherm bij  $-196^\circ\text{C}$  te meten. Vervolgens wordt  $V_a$  uitgezet als functie van  $p'/p^\circ$ , en wordt bij iedere waarde van  $p'/p^\circ$  de bijbehorende waarde van  $t$  opgezocht zoals die volgt uit de common t-curve. Uitzetten van  $V_a$  tegen  $t$  levert dan de zogenaamde *t-plot*. De richtingscoëfficiënt  $\alpha$  van deze *t-plot* levert na vermenigvuldiging met 1,54 het oppervlak van de betreffende stof in  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Voor dragermaterialen die veelvuldig in de heterogene katalyse worden gebruikt werden zo de volgende oppervlakken gevonden:

silica	200 tot 700 $\text{m}^2/\text{g}$
$\gamma$ -alumina	200 tot 500 $\text{m}^2/\text{g}$
$\alpha$ -alumina	0,1 tot 20 $\text{m}^2/\text{g}$
actieve kool	800 tot 1200 $\text{m}^2/\text{g}$

### *Capillaircondensatie en poriedistributies*

J.C.P. Broekhoff, een leerling van De Boer, heeft na zijn werk aan de ‘t-methode’ zijn studie voortgezet met uiterst interessante metingen en beschouwingen over capillaircondensatie van stikstof en andere gassen in poriën van zeer verschillende vorm, zoals die voorkomen in dragermaterialen. De ‘t-methode’ speelde daarbij weer een belangrijke rol.

Er is altijd sprake van capillaircondensatie wanneer wij te maken hebben met concaaf gebogen oppervlakken. Broekhoff vond dat het proces van capillaircondensatie in buisvormige poriën in twee stadia verloopt. Eerst wordt tegen de binnenwand van de buis een geadsorbeerde laag gevormd, totdat een kritische laagdikte is bereikt waarbij de situatie thermodynamisch instabiel wordt. De buis loopt nu momentaan vol met vloeibare stikstof en er worden twee halve-bolvormige meniscussen gevormd. De kromming van het raakvlak  $\text{N}_2(\text{vloeibaar}) / \text{N}_2(\text{gas})$  wordt hierdoor veel groter, waardoor het leeglopen van de buis bij drukvermindering bij een lagere druk verloopt dan bij het vollopen. Leeglopen vindt plaats in de richting van de hartlijn van de buis, maar vollopen geschiedt in de richting van de straal van de buis. Het gevolg is dat de adsorptie-isotherm hysteresis vertoont.

Uitgaande van metingen van adsorptie- en desorptie-isothermen is het mogelijk de distributie te berekenen van het porievolume als functie van de poriestraal. In katalysatoren zijn poriën aanwezig van zeer verschillende diameters. Vaak blijkt dat een katalysator macroporiën (diameters groter dan 50 nm), mesoporiën (diameters tussen 20 en 50 nm) en microporiën (diameters kleiner dan 20 nm) bevat.

Het voorgaande geeft slechts een eerste indruk van het type onderzoek dat door Broekhoff werd uitgevoerd. Het gehele gebied van oppervlakte- en poriedistributiemetingen is door hem thermodynamisch behandeld, ook voor poriën met een andere dan buisvormige geometrie.<sup>23</sup>

Broekhoff kwam tot het inzicht dat de meniscus bij poriën met een diameter kleiner dan ongeveer 100 nm afwijkt van de gebruikelijke holle half-bolvormige vorm doordat de Van der Waals-krachten de meniscus naar de wand trekken. Hierdoor is de evenwichtsdruk boven de meniscus kleiner dan de in eerste instantie verwachte waarde, zodat een te kleine poriediameter uit de metingen berekend wordt indien men met dit effect geen rekening houdt.

Dit theoretisch beredeneerde effect kon later experimenteel worden geverifieerd door metingen van de capillaircondensatie in de holle naalden waaruit het mineraal Chrysotiel is opgebouwd, en waarvan de poriestralen bekend waren op grond van waarnemingen met behulp van een geijkte elektronenmicroscop.<sup>24</sup> In katalysatormonsters hebben wij echter niet te maken met zulke keurig naast elkaar liggende buisvormige poriën, maar met een stelsel van onderling verweven ‘hoofdstraten, zijstraten, sloppen en stegen’. Voor de invloed van deze ‘interconnectivity’ op de meetresultaten bestaat nog geen goede theorie.

### *Bepaling van het metallische deel van het oppervlak*

Er zijn ook speciale methoden ontwikkeld voor de bepaling van het metallische deel van het oppervlak van katalysatoren.<sup>25</sup> Veel katalysatoren zijn opgebouwd uit een poreus dragermateriaal waarin kleine metaalkristallieten in de poriën zijn aangebracht. Veelal zijn dat metalen uit groep acht van het periodiek systeem.

IJzerkatalysatoren, bijvoorbeeld, die onder meer worden gebruikt voor de ammoniaksynthese, hebben een oppervlak dat gedeeltelijk bestaat uit ‘promotoren’ zoals alumina en kaliumoxide. Het ijzergedeelte van het oppervlak (het ‘vrij-ijzer oppervlak’) kan worden bepaald uit de adsorptie-isotherm van koolmonoxide bij  $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ . De adsorptie bestaat dan uit een gechemisorbeerde laag CO waar overheen een fysisch gebonden laag aanwezig is. De fysisch gebonden laag wordt bij  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gedesorbeerd en de resterende chemisch gebonden laag is dan een maat voor het ‘vrij-ijzer oppervlak’.

Ook voor de bepaling van ‘vrij-koper-’ en ‘vrij-zilver oppervlakken’ werden op het Centraal Laboratorium van DSM elegante methoden ontwikkeld. Koperkatalysatoren worden gebruikt voor de methanolsynthese en voor dehydrogeneringsreacties, terwijl zilverkatalysatoren geschikt zijn voor bijvoorbeeld de epoxidatie van etheen.

De methode berust op de adsorptieve ontleding van lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Hierbij wordt, bij keuze van de juiste temperatuur en druk, het oppervlak bedekt met een monolaag zuurstofatomen, terwijl voor ieder geadsorbeerd zuurstofatoom juist één stikstofmolecuul ontwijkt. De stikstofverrijking in het lachgas kan gemakkelijk massaspectrometrisch worden bepaald. Het aantal chemisch gebonden zuurstofatomen en daarmee het ‘vrij-metaal oppervlak’ is vervolgens eenvoudig te berekenen.<sup>26</sup>

Naast deze ‘klassieke’ methoden gebaseerd op de adsorptie en reactiviteit van gassen kwamen er vanaf de jaren vijftig nog andere methoden op, die veelvuldig werden toegepast voor de karakterisering van katalysatoren. Het gebruik van deze methoden paste in de hierboven gesignaleerde trend waarin het verschijnsel katalyse steeds meer op moleculaire en atomaire schaal werd benaderd.<sup>27</sup> Naast de researchlaboratoria van DSM, Unilever en andere bedrijven, was het bovenal het Amsterdamse laboratorium van Shell (KSLA) dat in de jaren vijftig en zestig een voortrekkersrol vervulde bij de introductie en vroegtijdige toepassing van een groot aantal instrumentele technieken voor oppervlakte-onderzoek, bijvoorbeeld de UV- en ‘X-ray photoelectron spectroscopy’ (UV-PS en XPS), de ‘Auger electron spectroscopy’ (AES), de ‘lage-energie elektrondiffractie’ (LEED), de ‘electron energy loss spectroscopy’, de ellipsometrie en de veldionisatiemicroscopie (FIM). Deze *surface science*-technieken konden het best worden toegepast op ‘schone’ éénkristaloppervlakken onder ultra-hoogvacuüm.<sup>28</sup>

LEED is geschikt voor de bestudering van de oppervlaktekristallografie, maar niet voor de bestudering van technische monsters. XPS en AES zijn geschikt voor semi-kwantitatieve oppervlakte-analyse. Bij de bestudering met XPS en AES van de oppervlaktesamenstelling van katalysatoren bestaande uit legeringen, blijkt de elementaire samenstelling van het oppervlak vaak af te wijken van die van het inwendige van de metaalkristallieten. Sachtler, die een centrale rol speelde in het katalyse-onderzoek op het KSLA, introduceerde deze spectroscopische methoden voor oppervlakte-onderzoek ook aan de RU Leiden, waar hij buitengewoon hoogleraar was. Samen met zijn medewerkers V. Ponec en B.E. Nieuwenhuys ontplooidde hij een grote activiteit op dit terrein.<sup>29</sup>

Vanaf ongeveer 1970 werden tal van andere technieken op het KSLA en elders geïntroduceerd, die minder last hadden van de beperkingen van de eerdere technieken, gebaseerd op onderzoek van ‘schone’ kristalvlakken onder ultra-hoogvacuüm. Hierdoor werd onderzoek aan meer realistische heterogene katalysatoren mogelijk. Naast het beschikbaar komen van geautomatiseerde instrumenten en apparaten voor de reeds gangbare oppervlakte- en poriëntextuurbepalingen door stikstof ad- en desorptie, werden nu technieken toegepast als



(hoge resolutie) ‘transmissie elektronenmicroscopie’, ‘scanning elektronenmicroscopie’, ‘elektron microprobe-analyse’, ‘electron spin resonance’, (vaste-stof) ‘nuclear magnetic resonance’, ‘extended X-ray absorption fine structure’ (EXAFS) en ‘X-ray absorption near edge structure’ spectroscopie. Met deze technieken kon informatie worden verkregen over de aard van vaste fasen, de toestand van bepaalde atomen en hun directe omringing. Ook kwamen in deze periode technieken in zwang waarbij katalysatormonsters werden bestudeerd bij veranderende situaties. Naast de reeds gangbare technieken als thermogravimetrie en ‘differentiele scanning calorimetrie’ werden nu technieken ontwikkeld en toegepast zoals ‘temperatuur-geprogrammeerde ad- en desorptie, reductie of oxidatie’. Later, in het bijzonder in de jaren tachtig, kwamen er ook *in situ*-technieken beschikbaar die het in principe mogelijk maakten katalysatoren onder realistische reactiecondities te bestuderen, zoals onder meer de ‘Fourier transform-’ en ‘laser Raman spectroscopie’, de al genoemde ‘vaste-stof NMR’, Mössbauer-spectroscopie, ‘positron emissie tomografie’, ‘scanning tunneling-’ en ‘atomic force microscopy’.<sup>30</sup>

## NIEUWE TECHNIEKEN VOOR DE BEREIDING VAN KATALYSATOREN

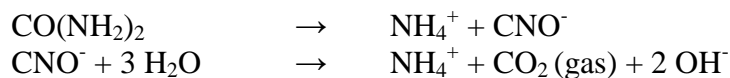
Interessant vernieuwend werk ter bereiding van, de meest gangbare, metaal-op-drager katalysatoren werd verricht door Geus, die dit werk tot 1971 uitvoerde bij DSM en daarna aan de RU Utrecht.

Bij technische toepassing van katalysatoren spelen zowel de textuur als de vormgeving een belangrijke rol. In eerste instantie lijkt het verstandig om katalysatoren zo te bereiden dat er een hoog inwendig oppervlak ontstaat. De activiteit zal immers evenredig zijn met dat oppervlak, terwijl een hoog drageroppervlak het mogelijk maakt zeer kleine metaalkristallieten in de poriën aan te brengen, zelfs tot diameters van slechts één nm. Toename van het inwendig oppervlak gaat echter gepaard met afnemende mechanische sterkte van de katalysator, en steeds kleiner wordende poriën zorgen ervoor dat het diffusietransport van de reactanten naar het oppervlak te traag kan worden en zelfs snelheidsbepalend. Er moet dus een balans gevonden worden tussen deze twee factoren. Katalysatorkorrels die gebruikt worden in vast-bedreactoren moeten meestal een diameter hebben van minstens één mm teneinde een te grote drukval over het bed te voorkomen. Maar in een *fluid bed*-reactor is een hoge slijtage weerstand een voorwaarde, zodat hier de deeltjesafmetingen van de orde van slechts 30 µm moeten zijn.

Vanwege deze technische vereisten is het aantrekkelijk om uit te gaan van dragermaterialen waarvan de textuur en vormgeving van te voren vaststaan.<sup>31</sup> Twee traditionele methoden om dat doel te bereiken zijn de ‘droge impregnatie’ en de ‘natte impregnatie’. De eerste methode houdt in dat men het dragermateriaal in contact brengt met een oplossing die het katalytisch actieve metaal als verbinding bevat, zodanig dat de hoeveelheid oplossing correspondeert met het porievolume van de drager. Na de impregnatie wordt de katalysator gedroogd, gecalcineerd en eventueel gereduceerd. Bij natte impregnatie gaat men uit van een overmaat van de oplossing van de actieve component. Het volume van de oplossing is dan veel groter dan het totale porievolume van de desbetreffende drager. In de meeste gevallen blijkt het diffusieproces van het metaalzout naar de poriënmonden van de dragerdeeltjes trager te verlopen dan de penetratie van de metaalzoutoplossing. Het metaalzout zet zich daardoor voornamelijk af in en nabij de poriënmonden, zodat na calcineren en reduceren een zogenaamde ‘mantelkatalysator’ wordt verkregen.

De door Geus geïntroduceerde ‘homogene depositie-precipitatie methode’ verloopt geheel anders. Wij geven hier als voorbeeld zijn werkwijze voor de bereiding van nikkel-op-silica katalysatoren, die bijvoorbeeld gebruikt kunnen worden voor de vetharding in de

margarinebereiding. Een geschikt gekozen poreus silicapoeder wordt door roeren continu gesuspenseerd in een oplossing van  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  waaraan ureum is toegevoegd. Al roerend wordt nu langzaam opgewarmd naar  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , en daarna naar  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Bij  $60\text{ }^\circ\text{C}$  komt de hydrolyse van ureum op gang:



Dit betekent dat homogeen door de gehele oplossing en op hetzelfde tijdstip, ook in de poriën van het dragermateriaal,  $\text{OH}^-$ -ionen ontstaan waarvan de concentratie geleidelijk toeneemt. Het blijkt nu, onder meer uit opnamen met de elektronenmicroscop, dat door de geleidelijke stijging van de pH de silicadeeltjes worden aangetast, en dat er zeer kleine nikkelhoudende deeltjes op worden afgezet. Dat die deeltjes klein zijn is onverwacht, want uit de analytische gravimetrie weten we dat precipitatie van  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  uit een  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -oplossing met behulp van een ureumoplossing juist aanleiding geeft tot een grofkristallijn neerslag. De aanwezigheid van het fijnverdeelde silica doet de precipitatie dus anders verlopen.

De methode van depositie-precipitatie heeft ruimere toepassing gevonden door onder andere homogene oxidatie, reductie en decomplexering uit te voeren. Ook de bereiding van ijzer- en koperop-silica katalysatoren is uitvoerig bestudeerd, en de verschillende toepassingen zijn in een groot aantal octrooien vastgelegd.<sup>32</sup> De werkwijze kan vele voordelen bieden in vergelijking met andere methodieken: een betere reproduceerbaarheid, hogere metaalbelading van de drager met behoud van kleine afmetingen van de metaalkristallieten en dus een hogere katalytische activiteit, en een hogere sinterbestendigheid van de metaalkristallieten door een goede fixatie aan het drageroppervlak.

## BESTUDERING VAN HET MECHANISME EN DE KINETIEK VAN KATALYTISCHE REACTIES

### *De ammoniaksynthese over ijzerkatalysatoren*

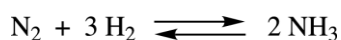
Op het Centraal Laboratorium van Staatsmijnen (DSM) is vanaf ongeveer 1950 fundamenteel onderzoek verricht naar de textuur, het mechanisme en de kinetiek van de ammoniaksynthese over een niet-gepromoteerde ijzerkatalysator.<sup>33</sup> Daarbij werd aangetoond dat  $\gamma$ -alumina, omdat het dezelfde kristallografische structuur heeft als  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetiet), goed in magnetiet in de vaste fase kan oplossen. Na reductie met waterstof tot ijzer resteert er daarom een ijl netwerk van  $\gamma$ -alumina waarin de ijzerkristallieten gefixeerd en tevens ruimtelijk gesepareerd aanwezig zijn. Dit verklaart de sinterbestendigheid van de katalysator, waardoor het ijzeroppervlak en dus ook de activiteit stabiel zijn. Het  $\gamma$ -alumina moet daarom worden gezien als een structuur-promotor, of beter gezegd, een thermostabilisator. Het werd nu ook duidelijk waarom BASF zoveel succes had met het Zweedse magnetiet als uitgangsoxide bij de katalysatorbereiding. Zweeds magnetiet bevat namelijk een kleine hoeveelheid  $\gamma$ -alumina.

De meeste ammoniakkatalysatoren bevatten als tweede toevoeging enige procenten kaliumhydroxide, waardoor de reactiesnelheid aanmerkelijk wordt vergroot. Dit noemt men een chemische promotor. Voor de werking hiervan werd pas na 1980 een plausibele verklaring gevonden.

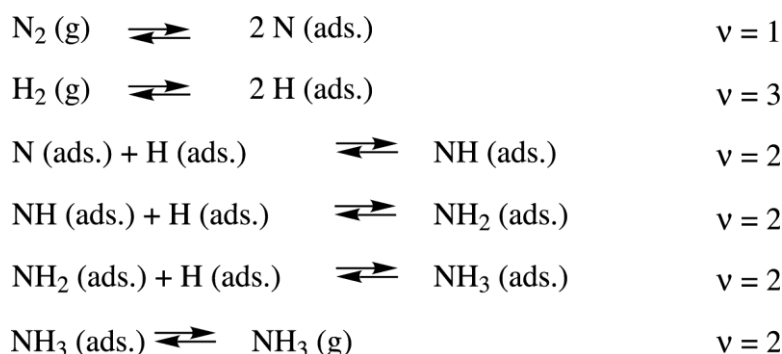
Door Scholten en P. Zwietering werd de kinetiek van de synthese en de ontleding van ammoniak over een ijzerkatalysator gravimetrisch in een vacuümbalans bestudeerd en tevens de kinetiek van de chemisorptie en de desorptie van stikstof. Uit deze studie volgde onder meer dat de chemisorptie en de desorptie van stikstof de snelheidsbepalende stappen zijn van respectievelijk de ammoniaksynthese en de ammoniakontleding. Dit resultaat was niet geheel onverwacht. De energie die moet worden opgebracht om stikstof dissociatief te splitsen in stikstofatomen,

bedraagt namelijk 945 kJ/mol, terwijl deze voor waterstof met 419 kJ/mol veel lager is.

Toen hij nog werkzaam was bij DSM is door Mars zeer origineel werk verricht over de bepaling van de snelheidsbepalende stap van de katalytische synthese van ammoniak. Hij ging er daarbij vanuit dat de ‘overall reactie’



zich voltrekt volgens het volgende reactieschema (waarbij  $v$  het zogeheten ‘stoichiometrisch getal’ is van de betreffende deelreactie, oftewel het aantal malen dat die deelreactie verloopt wanneer de ‘overall reactie’ éénmaal verloopt):



Dit door Mars veronderstelde reactiemechanisme werd veel later (1986) bestudeerd door H. Zhang en G.L. Schrader die met behulp van *in situ* laser-Ramanspectroscopie alle bovengenoemde geadsorbeerde tussenproducten hebben kunnen detecteren.<sup>34</sup>

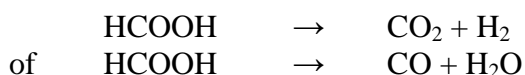
Door gebruik te maken van de stikstofisotopen  $\text{N}_2^{30}$  en  $\text{N}_2^{29}$  wist Mars, via een vrij ingewikkelde werkwijze, het stoichiometrisch getal van de ‘overall reactie’ te bepalen.<sup>35</sup> Het bleek daarbij dat dit getal één is, waaruit we kunnen concluderen dat alle elementaire reactiestappen gedurende de ammoniaksynthese (of ontleding) zeer dicht bij evenwicht zijn, behalve de eerste stap, de chemisorptie van stikstof. Dit is in overeenstemming met het genoemde werk van Scholten en Zwietering.

Een eenvoudiger manier om  $v$  te bepalen met behulp van de vervanging van waterstof door deuterium in de ammoniaksynthese is gepubliceerd door Scholten. Deze eenvoudige methode is evenwel nog niet toegepast.<sup>36</sup>

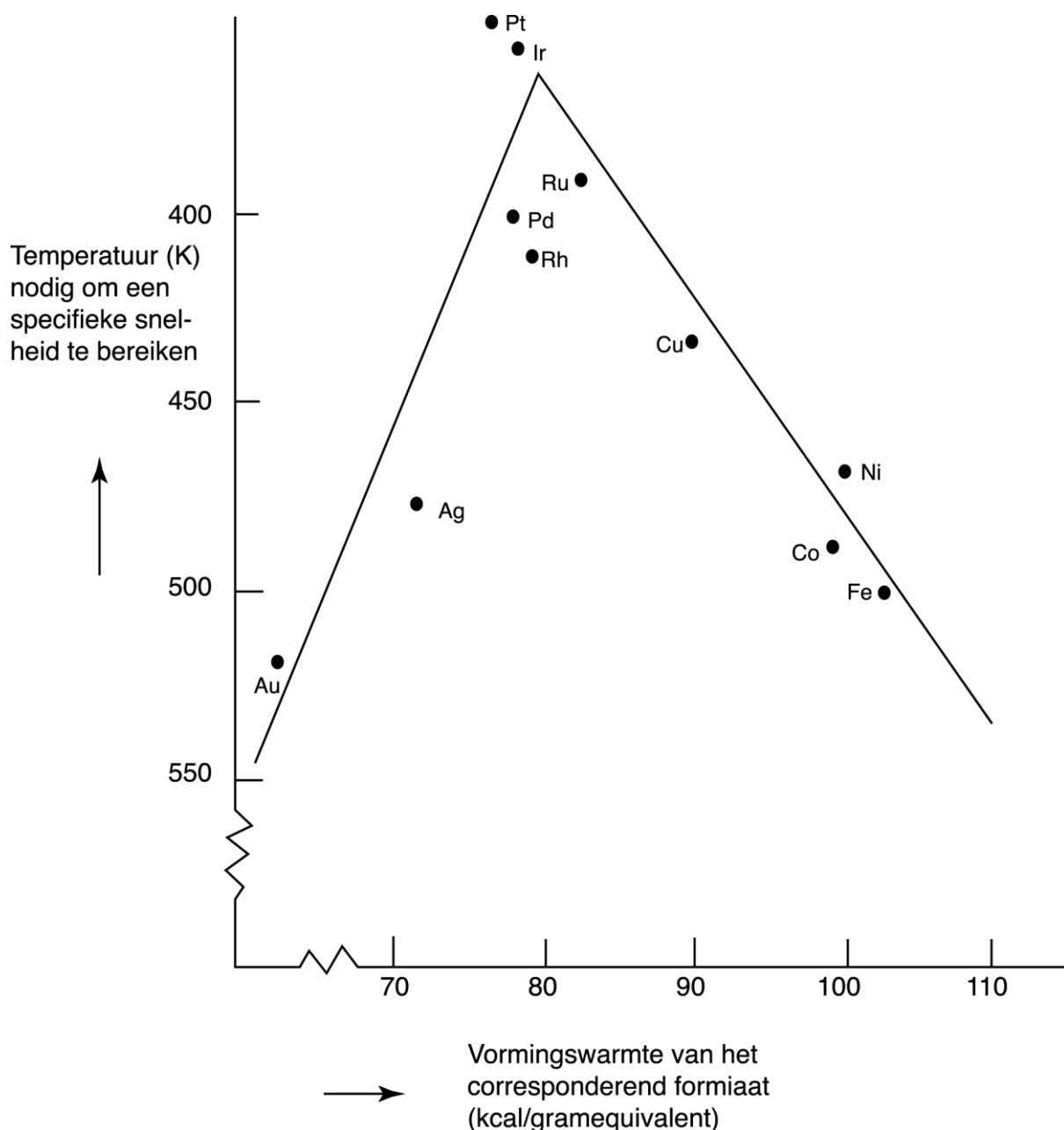
#### *Bestudering van de katalytische mierenzuurontleding over metalen en oxiden*

Omstreeks 1960 is zowel op het KSLA als op het Centraal Laboratorium van de Staatsmijnen een uitvoerige studie gemaakt van de katalytische ontleding van mierenzuur over metallische en oxidische katalysatoren.<sup>37</sup> Dit onderzoek levert een goed voorbeeld van fundamentele studies uitgevoerd op industriële laboratoria.

Veel onderzoekers hadden reeds gezocht naar correlaties tussen katalytische activiteit en goed gedefinieerde eigenschappen van vaste stoffen. Hiertoe is het wenselijk gebruik te maken van een eenvoudige, snelle en reproduceerbare testreactie. De ontleding van mierenzuurdamp volgens:



voldoet aan die eis. De reactiesnelheid kan eenvoudig bepaald worden door meting van drukverandering; er is slechts één reactant, de reactie wordt katalytisch versneld door de meeste zware metalen en oxiden, en het oppervlak wordt niet irreversibel vergiftigd door producten of door nevenreacties.



Figuur 10.1: Een zogeheten 'Volcano plot' voor de mierenzuurontleding over metalen, naar J. Fahrenfort, L.L. van Reijen en W.M.H. Sachtler, 'The decomposition of formic acid on metal catalysts', in: J.H. de Boer (red.), *The mechanism of heterogeneous catalysis: proceedings of the symposium, 12-13 November, 1959, Amsterdam (Amsterdam 1960)*.

Over het mechanisme van de reactie bestond voor 1960 een aantal hypothesen. Men zocht onder andere, in navolging van een in Rusland populaire theorie, een verband tussen het aantal elektronen in de geleidingsband van het metaal en de katalytische activiteit. Uit het onderzoek van J. Fahrenfort, L.L. van Reijen en Sachtler bij Shell kwam echter een geheel ander beeld naar voren. Zij maakten daarbij gebruik van het werk van de Amerikaan R.P. Eischens en zijn medewerkers, die in 1956 hadden aangetoonden dat het mogelijk is om chemisch geadsorbeerde moleculen te detecteren in het infrarood.<sup>38</sup> Hiertoe wordt een katalysatortablet, bestaande uit metaalkristallieten op een silicadrager, met een dikte van slechts 0,1 mm, geplaatst in een infraroodcel waarin tevens de snelheid van de katalytische reactie kan worden gemeten.

Uit het onderzoek op het KSLA bleek nu dat er zich op het oppervlak van het metaal tijdens de reactie negatieve formiaationen bevinden. De (spectro)kinetiek van het ontstaan en het verdwijnen van de infraroodbanden van deze ionen, bleek gelijk te zijn aan de chemische kinetiek van de chemisorptie, respectievelijk de katalytische ontleding van het mierenzuur.

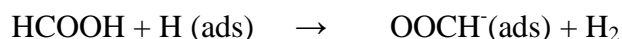
Kort weergegeven vond men voor de splitsing van mierenzuur over een nikkelkatalysator in koolstofdioxide en waterstof het volgende mechanisme. Bij een lage bezettingsgraad verloopt de chemisorptie volgens:



Bij een hoge bezettingsgraad echter volgens:

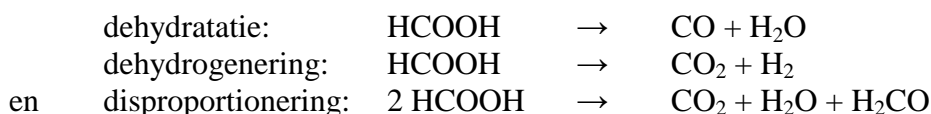


Terwijl op een met waterstof bezet oppervlak wordt gevonden:



In dit onderzoek werd ook de bekende 'volcano-curve' gevonden bij de bestudering van verschillende metalen die allen de mierenzuurontleding katalyseren.<sup>39</sup>

De ontleding van mierenzuur over oxiden, die door Mars, Scholten en Zwietering bij Staatsmijnen werd onderzocht, levert een veel gecompliceerder beeld op dan de ontleding over metalen. Zij kan verlopen in drie richtingen:



De vorming van formaldehyde (stap 3) is echter meestal verwaarloosbaar klein. Aangetoond werd dat de dehydratatie verloopt via protonadditie van de hydroxylgroepen op het oppervlak naar het substraat. De dehydrogenering, die tegelijk met de dehydroxylering kan optreden, is gerelateerd aan de aanwezigheid van oppervlaktestructuren die ontstaan door dehydratatie van twee nabijgelegen hydroxylgroepen op het oppervlak door verhitting.

Een oxide dat voornamelijk dehydrateert kan door verhitting op hoge temperatuur, bijvoorbeeld boven 900 °C, tevens gaan dehydrogeneren. Die hoogverhitte structuren zijn ook in staat om waterstof dissociatief te chemisorberen en kunnen ook de H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> uitwisselling katalyseren. Overigens is het mechanisme van de dehydrogenering van mierenzuur over oxiden nog niet duidelijk.

Door Mars werd een lineair verband gevonden tussen de selectiviteit voor de dehydrogenering van ethanol tot H<sub>2</sub> en CH<sub>3</sub>CHO en de selectiviteit voor de mierenzuurontleding, voor een grote reeks van oxiden.

Onderzoek naar mechanisme en kinetiek van katalytische reacties vond ook plaats in de groep van C. Boelhouwer aan de Universiteit van Amsterdam. In het geval van de metathese van gefunctionaliseerde olefinen werden interessante resultaten geboekt, met mengoxiden als katalysator.<sup>40</sup>

## HET KATALYSATOROPPERVLAK: TOPOLOGIE EN CHEMISCHE BINDING

Het grote belang van het onderzoek van Fahrenfort, Van Reijen en Sachtler bij Shell – en van ander vergelijkbaar onderzoek uit die tijd – is geweest dat het een periode inluidde van katalyseresearch waarbij men zich niet alleen meer baseerde op conclusies die volgden uit thermodynamische en kinetische overwegingen. Steeds meer ging men, zoals hierboven vermeld, spectroscopische en elektronenmicroscopische methoden toepassen die geschikt waren (of geschikt waren gemaakt) voor directe waarneming van geadsorbeerde reactanten en de structuur van oppervlakken. Concepten en technieken uit de vaste-stofchemie en de coördinatiechemie deden hun intrede in het katalytisch onderzoek. Om tot eenduidig interpreteerbare resultaten te komen was het van belang om experimenten te doen aan goed gedefinieerde en ‘schone’ oppervlakken, onder streng gecontroleerde omstandigheden. De topologie van kristaloppervlakken en theoretische inzichten op het gebied van de chemische bindingen gingen na 1960 een steeds grotere rol spelen in het onderzoek op het gebied van de heterogene katalyse.

### *De topologie*

Langs thermodynamische en kinetische weg, en tevens door infraroodanalyse, kan veel katalyse-kennis worden verkregen. Maar voor het verkrijgen van kennis over het katalysatoroppervlak, met name over de *actieve sites*, is meer nodig. Hoe staat het bovendien met de chemische binding aan oppervlakken, de chemisorptie, en kan men iets te weten komen over de oppervlaktetopologie, de kristallografie dus van het oppervlak?

Al vroeg kwam men tot het besef dat het antwoord op dit soort vragen een ingewikkeld beeld zou opleveren. Zo werd aanvankelijk algemeen verondersteld dat koper niet in staat zou zijn om waterstof te chemisorberen, totdat bleek dat de kristalvlakken met een zogeheten ‘hoge index’, zoals het (110)- en (113)-vlak, wel waterstof (dissociatief) adsorberen.

Ook werd gevonden, door berekening van de entropie van de geadsorbeerde laag, dat stikstof dissociatief chemisorbeert op ijzer tot een bezettingsgraad van ongeveer 30% procent, maar bij hogere bezettingsgraden is de stikstofbinding tweedimensionaal mobiel en moleculair.<sup>41</sup> De Amerikaanse onderzoeker G.A. Somorjai onderzocht, onder andere, separaat de ijzerkristalvlakken (111), (110) en (100) en vond een bevestiging van dit beeld.<sup>42</sup> Alleen de vlakken die ‘ruw zijn op atomaire schaal’, zoals in dit geval het (111)-vlak, kunnen stikstof dissociatief binden en geven dus een snelle ammoniaksynthese te zien. In 1988 toonde de Duitse onderzoeker G. Ertl en zijn team aan dat dicht met atomen bezette vlakken, zoals het (110)- en (100)-vlak, een moleculaire vorm van stikstof chemisorberen die te vergelijken is met de ligandveld-gebonden stikstof die bekend is uit de metaal-organische chemie.<sup>43</sup> Deze stikstof zou dan een ‘precursor’ zijn, zo was hun hypothese, die via het oppervlak migreert naar de sites die de stikstof dissociatief binden.

Onderzoekers van DSM konden aantonen dat metalen die niet in staat zijn om stikstof dissociatief te chemisorberen, toch een infraroodactieve vorm van stikstof kunnen adsorberen, onder voorwaarde dat de diameter van de kristallieten zich bevindt tussen waarden van 1,5-2,0 nm en 4,0-5,0 nm.<sup>44</sup> Het bleek dat deze kristallieten, atomair gezien, ruwe vlakken exposeren die atomaire holten bevatten, de zogeheten ‘B5-plaatsen’. Stikstofmoleculen worden in deze holten gepolariseerd gebonden en worden daardoor infraroodactief. Het gehele concept van vlakkenexpositie in afhankelijkheid van de kristallietgrootte werd theoretisch uitgewerkt door F. Hartog in samenwerking met R. van Hardeveld, zowel voor ‘face centered cubic’-, ‘body centered cubic’-, als ‘hexagonally close packed’-metaalkristallieten.<sup>45</sup>

Welke belangrijke consequenties heeft nu het voorgaande voor de heterogene katalyse? De atomen die een geëxposeerd kristalvlak vormen bezitten een zeker coördinatiegetal, dat gelijk is aan het aantal metaalatomen waarmee ze direct contact maken. Dit aantal kan in de verschillende

kristalvlakken aanmerkelijk verschillen, en dat betekent dat metaal-atomen in die vlakken sterk kunnen verschillen in hun chemische affiniteit voor moleculen of atomen die al dan niet kunnen chemisorberen. Zelfs in één en hetzelfde geëxposeerde kristalvlak kunnen atomen met verschillende coördinatiegetallen voorkomen! Er is dus een sterke variatie in de activiteit en selectiviteit van kristalvlak tot kristalvlak. Al deze aspecten maken een eenvoudige theorie van heterogene katalyse over metaaloppervlakken a priori uiterst onwaarschijnlijk.

### *Chemisorptie en adsorptie-sites*

De ervaring leert dat op oppervlakken zowel ionogene binding als covalente binding van atomen en moleculen kan voorkomen, net als in de 'driedimensionale chemie'. Wat is echter de aard van de adsorptie-sites? Hoeveel en welke sites spelen een rol bij die binding, en hoe verandert de binding van de sites aan de omringende atomen in het oppervlak tengevolge van chemisorptie? Vanaf 1967 hebben vooral Sachtler en Ponec, beiden werkzaam op het Gorlaeus Laboratorium van de RU Leiden, gepoogd op dit soort vragen een antwoord te vinden. Hiertoe hebben zij zowel metaaloppervlakken als de oppervlakken van legeringen bestudeerd.

In oudere denkbeelden over de katalyse werd verondersteld dat de 'bandentheorie' van metalen en halfgeleiders een belangrijke rol zou kunnen spelen bij de verklaring van chemisorptie en katalytische werking. Ook dacht men katalyse te kunnen verklaren uit ladingsoverdracht tussen reagerende moleculen op het oppervlak, waarbij dan de katalysator als 'bemiddelaar' optreedt. Zo werd bijvoorbeeld verondersteld dat in een katalysator die bestaat uit een nikkel-koper-legering de 4s-elektronen van koper gedoneerd kunnen worden aan de lege 3d-plaatsen van nikkel. In deze katalysator zou nikkel dus zijn 'identiteit' verliezen.

Sachtler kon zowel theoretisch als experimenteel de onjuistheid van deze theorieën aantonen.<sup>46</sup> Voor legeringen geldt dat het metaal met de laagste oppervlaktespanning accumuleert op het oppervlak. Voor een nikkel-koper-legering zal dus het koper accumuleren. Als het kopergehalte van die legering toeneemt, ontstaan op het oppervlak steeds kleinere nikkeleilandjes ('ensembles'). Omdat het koper zelf nauwelijks activiteit heeft, kon er worden nagegaan hoe het katalytisch gedrag van nikkel verandert als er steeds kleinere 'ensembles' ontstaan. Daarbij bleek dat het oppervlakte-nikkel bij verandering van de grootte van de 'ensemble' zijn katalytische identiteit volledig behield.

Sachtler vermoedde verder dat de zogeheten '*multiple exchange*' van koolwaterstoffen met deuterium, die verloopt via  $\alpha$ ,  $\beta$ -geadsorbeerde moleculen, een katalytisch 'ensemble' nodig zou hebben. Dit bleek echter niet het geval te zijn. Bij de hydrogenolytische splitsing van cyclopentaan met deuterium speelde dit wél een rol. Ponec toonde aan dat deze reactie duidelijk over een 'ensemble' moest beschikken.<sup>47</sup>

Na 1973 werd ook in Leiden tengevolge van de oliecrisis meer research ter hand genomen op het gebied van de katalytische synthese van brandstoffen uitgaande van synthesegas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Dit vormde tevens een goede gelegenheid om het fenomeen selectiviteit nader te bestuderen, onder andere met behulp van een nikkel-koper-legering. Er bleek dat koolmonoxide op het nikkeldeel van het oppervlak dissociatief chemisorbeert, terwijl CO op het kopergedeelte moleculair wordt gebonden. Op het nikkelgedeelte vindt daarna, net als bij polymerisatiereacties, door initiatie, propagatie en terminatie, de groei van koolwaterstofketens plaats. De op het kopergedeelte moleculair gebonden CO migreert naar het nikkeldeel, waar het door insertie alcoholen vormt.

Om de complexiteit van het onderzoek te verminderen waren er ook verschillende onderzoekers die steeds vaker gingen werken met chemisorptie en katalyse aan goed gedefinieerde éénkristalvlakken. Dit type onderzoek splitste zich geleidelijk af van de katalyse en valt tegenwoordig onder het begrip '*surface science*'.

Moderne karakteriseringstechnieken als 'thermal desorption spectroscopy' (TDS), 'field electron microscopy' (FEM), AES en XPS werden ter hand genomen. Omstreeks 1990 werd met dit

soort technieken een ‘schokkende’ ontdekking gedaan: bij contact van een ‘single crystal catalyst’ met reactanten als synthegas, bij vrij hoge druk en temperatuur, kan volledige herstructurering van het oppervlak plaatsvinden: de kristalvlakexpositie verandert dus onder invloed van de reactie. Dit soort verschijnselen verhoogt de moeilijkheidsgraad van een fundamentele studie van de heterogene katalyse in een aanzienlijke mate.

## ONDERZOEK NAAR HETEROGENE KATALYSE BIJ SHELL

(*Tiong Sie en Piet Cossée*)

Verschillende van de hierboven geschetste ontwikkelingen zijn goed zichtbaar in de geschiedenis van de katalyse bij Shell. Na de Tweede Wereldoorlog werd op het Koninklijke/ Shell Laboratorium, Amsterdam een speciale afdeling katalyseresearch gevormd. Vanaf dat moment werd het onderzoek naar katalyse in toenemende mate multidisciplinair aangepakt. Ook anorganisch chemici – zoals leerlingen van de Leidse hoogleraar A.E. van Arkel: Schuit, P. Cossée, H.W. Kouwenhoven en K. Vrieze – gingen zich er nu mee bemoeien.<sup>48</sup> Schuit zette zijn belangrijke werk op het gebied van de oxidatiekatalyse over gemengde oxidische katalysatoren later voort aan de TH Eindhoven.<sup>49</sup>

Op zoek naar ‘actieve plaatsen’ werden spectroscopische en magnetische methoden ingevoerd. Structuurchemie, röntgenonderzoek en elektronendiffractie werden belangrijk en de aandacht werd steeds meer gevestigd op het oppervlak van de vaste stof. Het inzicht brak door dat in het grensvlak de structuur (door onvolledige omringing) anders is dan in het binnenste van de stof. Hierdoor kunnen atomen en ionen ter plekke andere eigenschappen bezitten en zodoende meedoen als reactant in de reactie, met effecten die uit de bulkchemie niet bekend zijn. Het grote internationale katalysecongres van 1960 in Parijs was in zekere zin een mijlpaal. Bovenstaande denkbeelden werden meer en meer geaccepteerd en ook in Rusland waren er voldoende dissidenten om de collectief-aangehangen ‘halfgeleidertheorie’ ten grave te dragen. Het hierboven beschreven onderzoek van Sachtler, die zowel bij Shell als in Leiden werkzaam was, droeg hier ook aan bij.

In de jaren zestig kreeg de katalyse, zowel op het KSLA als daarbuiten, een steeds sterker multidisciplinair karakter. De volgende zaken speelden daarbij een rol: (1) De coördinatie- en organometaalchemie deed zijn intrede en denkbeelden hieruit werden toegepast op de interactie van reagerende moleculen met de eerder genoemde ‘actieve sites’ van de katalysator. (2) Chemici gingen zich bezighouden met de kwantummechanica (tot dan het domein van de fysici) en concepten als de ‘ligand-veldtheorie’ werden gebruikt in theoretische beschouwingen over katalysatoren en reactiemechanismen. Heterogene en homogene katalyse kwamen daardoor veel dichterbij elkaar te staan. (3) In de vaste-stofchemie verschenen de zogeheten zeolieten. Deze structuren van alumino-silicaten gingen de amorfe silica-alumina’s vervangen vanwege hun grote oppervlak en hun regelbare zuurgraad. Gebruikt als dragers voor metalen en metaalverbindingen werden ze populair vanwege de selectiviteit die zij mogelijk maakten door hun welgedefinieerde interne kanalsysteem. (4) Onder invloed van katalytische processen in de chemie traden naast de traditionele oxiden, metalen en sulfiden andere verbindingen op de voorgrond. De plaatstructuren van bijvoorbeeld halogeniden bleken interessant voor stereospecifieke syntheses (polypropyleen). (5) Tot slot leidden de studies op atomaire schaal tot het inzicht dat de omstandigheden waaronder de katalysator wordt gemaakt van essentieel belang zijn. Hierdoor werd het katalysatorbereidingsproces een wetenschap op zichzelf.

De participatie van het KSLA in die ontwikkelingen was in deze periode zeer intensief, soms toonaangevend en zeker internationaal erkend.

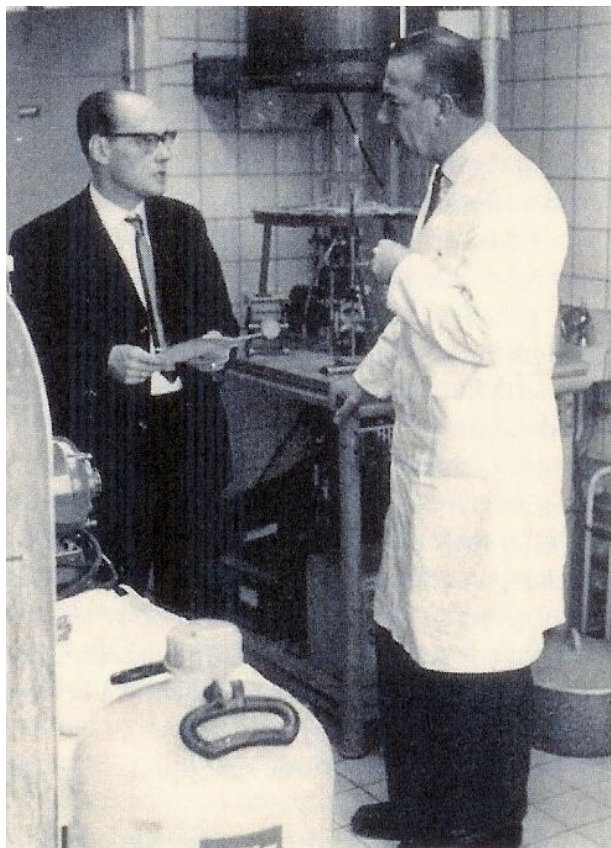
Naast de leidende rol bij de introductie van vele nieuwe technieken voor oppervlakte-



onderzoek hoorde het KSLA ook tot de eerste laboratoria die, met het ter beschikking komen van steeds krachtiger computers, moleculaire modelleringstechnieken gingen gebruiken, vooral ná de hier aan de orde zijnde periode. Moleculaire grafica ter visualisering van atomaire constellaties, Monte Carlo-berekeningen en andere rekentechnieken voor de kwantificering van atomaire interacties, zoals in adsorptie, werden na 1980 in toenemende mate toegepast. Met krachtige computers konden niet alleen statische, maar ook dynamische processen worden gesimuleerd.<sup>50</sup> Met ‘moleculaire dynamica-simulaties’ konden bijvoorbeeld de beweeglijkheid van moleculen in specifieke poriegeometrieën, in het bijzonder bij zeolieten, worden bestudeerd. Met de geavanceerde rekenfaciliteiten konden kwantumchemische berekeningen, zelfs *ab-initio*-berekeningen, worden verricht aan relatief complexe systemen en werd het mogelijk om een brug te leggen tussen theorie en experimentele resultaten (R.A. van Santen en later G.J. Kramer).

Het fundamentele katalyse-onderzoek leidde tot belangrijke nieuwe concepten en inzichten, zoals de concepten ‘ensemble’ en ‘ligand-effect’ bij katalyse met legeringen (Sachtler). Ook kon voor een aantal industrieel belangrijke reacties het katalytische mechanisme tot in detail worden opgehelderd en de ‘actieve site’ worden gedefinieerd, bijvoorbeeld bij het mechanisme van de skeletisomerisatie van paraffinen met superzuren (D.M. Brouwer) of bij de Ziegler-Natta-polymerisatie van propaan (Cossée).<sup>51</sup>

Hoewel deze en soortgelijke succesvolle resultaten de juistheid van de atomaire benadering van het fenomeen katalyse bevestigden en via de coördinatie- en organometaalchemie een sterke stimulans vormen voor de ontwikkeling van de homogene katalyse en daarop gebaseerde nieuwe processen, heeft het fundamentele onderzoek, met name dat uit de jaren vijftig en zestig, voor de industriële heterogene katalyse toch slechts beperkte betekenis gehad. De aanvankelijke belofte van het oppervlakte-onderzoek – *catalyst site by design* – kon veelal niet worden waargemaakt en veel van het werk heeft niet of nauwelijks direct geleid tot nieuwe of betere katalytische processen.<sup>52</sup>



*Figuur 10.2: W.M.H. Sachtler (links) in gesprek met G.J.H. Dorgelo op het Koninklijke/ Shell Laboratorium, Amsterdam. Na zijn studie aan de TH Braunschweig werkte Sachtler vanaf 1952 als researchchemicus, later afdelingschef, op het KSLA. Hij ontwikkelde zich tot een toonaangevende onderzoeker op het gebied van de heterogene katalyse en de oppervlaktechemie en was van 1963 tot 1984 als buitengewoon, later bijzonder, hoogleraar verbonden aan de RU Leiden. Sachtler kreeg meerdere internationale prijzen voor zijn werk.*

Een reden hiervoor is onder meer dat de omstandigheden van de *surface science*-studies (éénkristalvlakken, ultra-hoogvacuüm) te sterk afwijken van de complexe praktijk. Zo er al duidelijkheid bestaat over de topologie van de *active site*, blijkt het nauwelijks mogelijk om deze in een zuivere vorm te realiseren binnen de beperkingen van een praktische katalysatorfabricage. De sterke wisselwerking tussen reactant- en oppervlakte-atomen, die in vele gevallen tot herstructurering van het oppervlak aanleiding geeft, doet verder in sterke mate afbreuk aan de relevantie van de resultaten van de *surface science*.

In de jaren zeventig trad er derhalve in de industriële heterogene katalyse een aandachtsverschuiving op van *surface science* naar een meer wetenschappelijke benadering van de tot dan toe sterk empirische katalysatorbereiding. Via een gedetailleerd inzicht in bijvoorbeeld de vaak complexe chemie van impregnatie-oplossingen en katalysatordragers – zoals dat hierboven ook bij het werk van Geus aan de orde kwam – alsmede via een procestechnologische benadering van de verschillende stappen in katalysatorbereiding, bleek het, in combinatie met de toepassing van snelle katalysator-testtechnieken, niet alleen mogelijk de factoren te identificeren die tot betere katalysatorprestaties leiden, maar ook het hoe en waarom min of meer te begrijpen. Hierdoor kan nu in vele gevallen bewust worden aangestuurd op een gewenste katalysatorverbetering, ook zonder over gedetailleerde kennis van de *actieve site* te beschikken. Voor een betere beheersing van de katalysatorbereiding komen ook minder conventionele technieken in aanmerking, zoals ‘competitieve adsorptie’, ‘vapour phase deposition’, en de in de paragraaf over katalysatorbereiding reeds genoemde ‘depositie precipitatie’.

Een andere belangrijke verschuiving in de heterogene katalyse bij Shell in de jaren zeventig is die van min of meer zuivere chemie naar een combinatie van chemie en *chemical engineering*. *Chemical engineering* of reactorkunde was al eerder, naast chemie of katalyse, een belangrijke discipline voor industriële processen, met name voor de grootschalige processen van de olie-industrie. Nieuwe reactoren in combinatie met bestaande katalysatortypen waren reeds eerder de basis voor nieuwe processen, zoals het *fluid bed*-katalytisch kraken (FCC). Een in de jaren vijftig ontwikkelde nieuwe procestechnologie voor het hydrogenerend ontzwavelen van gasolie, het ‘Shell Trickle Flow HDS-proces’ (H. Hoog) is een voorbeeld van een succesvolle bijdrage van dit type van het Amsterdamse Shell laboratorium. Dit proces, dat gebaseerd is op een bestaande katalysator in een nieuw type reactor wordt in honderden installaties over de gehele wereld toegepast. In de chemische sector werd onder meer het ‘Shell chloor-proces’ ontwikkeld (een sterk verbeterde versie van het oude Deacon-proces voor de oxidatie van zoutzuur naar chloor), gebaseerd op een nieuwe katalysator (W.F. Engel) en *fluid bed*-technologie.<sup>53</sup> Een commerciële fabriek werd in de jaren zestig in Pernis in gebruik genomen, maar niet lang daarna – mede vanwege corrosieproblemen – weer uit bedrijf genomen toen Akzo haar grote monovinylchloridefabriek in de Botlek bouwde, die zoutzuur van Shell ging verwerken.<sup>54</sup>

In recente ontwikkelingen krijgen beschouwingswijzen gebaseerd op *chemical engineering* (tot dan toe als ‘reactorkunde’ hoofdzakelijk beperkt tot de reactor) meer en meer een plaats in de katalyse zelf, die tot voor kort voornamelijk als chemisch fenomeen werd beschouwd.<sup>55</sup> Het belang hiervan blijkt in gevallen waarin de katalytische werking niet slechts wordt bepaald door de chemie van de katalysator, maar ook ingrijpend kan worden beïnvloed door doelbewuste beheersing van fysische transportverschijnselen in katalysatordeeltjes. Dit is bijvoorbeeld het geval bij de hydrogenerende ontzwaveling van metaalhoudende olieresiduen, waar de katalysatorwerking hoofdzakelijk wordt bepaald door de diepte van diffusie van de metaalhoudende verbindingen. Door de poriënstructuur van de katalysator te variëren kunnen daardoor verschillende typen katalysatoren worden bereid bij nagenoeg gelijke chemische samenstelling. Ook blijkt dat het voordelig is om dergelijke verschillende typen katalysatoren op een bepaalde wijze in een reactor te combineren, in plaats van, zoals gebruikelijk, een enkelvoudige katalysator toe te passen (S.T. Sie).

Op deze principes is het Shell Residu Hydro-ontzwavelingsproces gebaseerd, dat midden jaren zeventig voor het eerst succesvol op industriële schaal werd toegepast in Japan. Een verdere ontwikkeling leidde tot het Hycon-proces, waarvan in Pernis een commerciële installatie werd gebouwd, die in 1988 werd opgestart en die na enkele technische aanvangsproblemen volgens verwachting liep.<sup>56</sup>

Zeolieten, die als synthetisch bereide materialen in de jaren vijftig beschikbaar kwamen als droog- of absorptiemiddel, trokken in de jaren zestig in toenemende mate de aandacht in katalyse-onderzoek. De voornaamste redenen waren de intrinsiek hoge maar ook instelbare zuursterkte en de regelmatige poriëntextuur, die perspectieven bood voor vormselectieve katalyse. Bij vormselectieve katalyse spelen, evenals in bovenstaand voorbeeld, transportverschijnselen veelal een dominante rol. Ook op het Shell laboratorium in Amsterdam werd actief gewerkt aan de synthese en toepassing van zeolieten als katalysatoren. Een edelmetaal bevattende zeolietkatalysator (Kouwenhoven) vormt de basis voor het Hysomer-proces, dat door isomerisatie van n-pentaan en n-hexaan het octaangetal van lichte nafta verbeterde. Dit proces werd begin jaren zeventig voor het eerst in Italië commercieel toegepast en sindsdien zijn er van dit proces wereldwijd vele tientallen industriële installaties gebouwd.<sup>57</sup>

Het katalyse- en procesonderzoek bij Shell in Amsterdam leidde tot een groot aantal nieuwe of verbeterde processen. Uit de afgelopen 30 jaar zijn dat op het gebied van olieprocessen, naast de reeds genoemde, onder meer: het SFGD-proces (Shell Flue Gas Desulfurization) voor rookgasontzwaveling; het SCOT-proces (Shell Claus Offgas Treating) proces voor zwavelverwijdering uit het afgas van Claus-installaties; hydrokraking van vacuümdestillaten en ontasfalteerde oliën voor bereiding van middeldestillaten; hydrokraking van vacuümdestillaten en ontasfalteerde oliën voor bereiding van basisoliën voor smeerolie; hydro-isomerisatie van paraffinewas voor de bereiding XHVI-oliën, met een extra hoge viscositeitsindex; aromaatverwijdering uit kerosine door hydrogenering; bereiding van paraffine-olie door hydrogenering; het SMDH-proces (Shell Middle Distillate Hydrogenation) voor de bereiding van zwavel- en aromaatarme dieselolie (City Diesel); en het SMDS-proces (Shell Middle Distillate Synthesis) voor de omzetting van syntheseegas naar middeldestillaten van hoge zuiverheid.<sup>58</sup>

Ook op het gebied van de industriële chemicaliën werden door Shell in dezelfde periode een aantal nieuwe processen ontwikkeld, zoals onder meer: het EO-proces (Ethylene Oxide) voor de selectieve oxidatie van etheen tot ethyleenoxide; het SHOP-proces (Shell Higher Olefins); het SMPO-proces (Styrene Monomer and Propylene Oxide); de alkylatie van benzeen met hogere olefinen; het FEAST-proces, voor metathese van dicyclopentadien; en de isomerisatie van xylenen voor de bereiding van p- en o-xyleen.

Voor de uitvoering van bovenstaande processen op commerciële schaal zijn meer dan 200 fabrieken gebouwd. Meer dan 50 verschillende katalysatoren die tot industriële schaal werden ontwikkeld vonden hun toepassing in fabrieken van Shell en andere olie- en petrochemische bedrijven over de gehele wereld. Een deel van laatstgenoemde katalysatoren wordt gefabriceerd en op de markt gebracht door Criterion Catalyst Co., een gedeeltelijke dochtermaatschappij van Shell waar Shells katalysekennis werd ingebracht. Deze wereldwijd opererende onderneming is thans – naast Ketjen/Akzo Chemie – een van de leidende producenten van heterogene katalysatoren, met name voor de petroleumindustrie.

Bij het omvangrijke katalysator- en procesonderzoek van Shell in Amsterdam zijn in de loop van vele jaren tal van personen betrokken geweest. Dit geldt met name voor de ontwikkeling van katalytische processen, die veelal in teamverband werd uitgevoerd. Gezien hun aantal en ook omdat de bijdrage van individuele personen sterk verschilde, is het niet goed mogelijk om al deze personen hier op verantwoorde wijze te vermelden. Wel kunnen enkelen worden genoemd die zich langere tijd intensief met katalyse en katalytische processen bezig hielden, resulterend in een groot aantal (meer dan honderd) octrooien op ieders naam, te weten Engel (voornamelijk heterogene

katalysatoren voor chemische processen), Sie (in hoofdzaak heterogene katalysatoren voor de olie-industrie) en E. Drent (voornamelijk homogene katalyse).<sup>59</sup>

De uitstraling van het Amsterdamse laboratorium als katalytisch expertisecentrum naar de wetenschappelijke wereld komt verder tot uitdrukking door het grote aantal bij katalyse-onderzoek betrokken personen, dat tot hoogleraar aan Nederlandse en buitenlandse universiteiten werd benoemd (veelal met een leeropdracht in het gebied van de katalyse). Van de onderzoekers die vóór ongeveer 1980 bij Shell op dit terrein actief waren, kunnen worden genoemd: Schuit, Sachtler, Van Reyen, Vrieze, R. Prins, P. Biloen, Van Santen, P.W.N.M. van Leeuwen, Sie en Drent.

## TOT SLOT

In dit overzicht hebben wij ons moeten beperken tot een aantal onderwerpen die, in de visie van de auteur, beeldbepalend waren voor de researchperiode 1945-1980. De nadruk lag in die periode op heterogene katalyse met metalen-op-drager.

Na een periode van betrekkelijk empirisch katalytisch onderzoek dat voornamelijk verricht werd door organisch-chemici en technologen ontwikkelde de katalyse zich na de Tweede Wereldoorlog tot een zelfstandig multidisciplinair werkterrein. Door het gebruik van nieuwe instrumentele technieken en geavanceerde theoretische concepten lukte het een steeds dieper wetenschappelijk inzicht te krijgen in de chemische en fysische verschijnselen die zich tijdens een reactie aan het katalysatoroppervlak afspelen. De hooggespannen verwachtingen uit de jaren zestig dat het mogelijk zou zijn met behulp van deze theoretische inzichten als het ware ‘op commando’ industrieel-toepasbare katalysatoren te ontwerpen, kon evenwel niet worden waargemaakt. Vanaf 1970 valt er dan ook een ontwikkeling in een meer praktische en pragmatische richting waar te nemen, waarbij vooral de bereiding van katalysatoren en de verbindingen met de procestechnologie centraal kwamen te staan. Na 1980 heeft het katalyse-onderzoek een aanzienlijke uitbreiding ondergaan door toepassing van geheel nieuwe katalysatorsystemen, waaronder metaal-organische katalysatoren en zeolieten, al of niet beladen met metalen. Hierdoor is het industriële belang van de katalyseresearch enorm toegenomen.

# Noten

## HOOFDSTUK 10: HETEROGENE KATALYSE

<sup>1</sup> R. Pearce en W.R. Patterson (red.), *Catalysis and chemical processes* (Glasgow 1981), 166-174; P.H. Spitz, *Petrochemicals: The rise of an industry* (New York 1988), 38-42; B. Cornils, 'Die Fischer-Tropsch-Synthese von 1936 bis 1945: Treibstoffsynthese oder Basisreaktion für Chemierohstoffe?', *Technikgeschichte* 64 (1997), 205-ff.

<sup>2</sup> Pearce en Patterson (red.), *Catalysis and chemical processes*, 93-148.

<sup>3</sup> Pearce en Patterson (red.), *Catalysis and chemical processes*, 126-128; E. Homburg, J.S. Small en P.F.G. Vincken, 'Van carbo- naar petrochemie, 1910-1940', in: J.W. Schot e.a. (red.), *Techniek in Nederland in de twintigste eeuw*, deel 2 (Zutphen 2000), 332-357, aldaar 340-345.

<sup>4</sup> A. Mittasch, *Geschichte der Ammoniaksynthese* (Weinheim 1951).

<sup>5</sup> Y. Furukawa, *Inventing polymer science: Staudinger, Carothers, and the emergence of macromolecular chemistry* (Philadelphia 1998), aldaar 140-144, 152-161.

<sup>6</sup> T. van Helvoort en F. Veraart, 'Grondstoffen voor kunststoffen, 1945-1970', in: H. Lintsen (red.), *Research tussen vetkool en zoetstof. Zestig jaar DSM Research 1940-2000* (Zutphen 2000), 30-43, aldaar 37-39 (daar ook het reactieschema van het proces); E. Homburg en A. van Rooij, 'Die Vor- und Nachteile enger Nachbarschaft. Der Transfer deutscher chemischer Technologie in die Niederlande bis 1952', in: R. Petri (red.), *Technologietransfer aus der deutschen Chemieindustrie (1925-1960)* (Berlijn 2004), 183-226 (te verschijnen).

<sup>7</sup> De nieuwste ontwikkelingen op dit gebied zijn onlangs beschreven in: G. Bellusi en C. Perego, 'Industrial catalytic aspects of the synthesis of monomers for nylon production', *Cattech: Magazine of Catalysis Sciences, Technology, and Innovation* 4 (1) (jan. 2000), 4-16.

<sup>8</sup> Spitz, *Petrochemicals*, 123-138.

<sup>9</sup> Vgl. Ad. Leemans, *Zilver in platina. Vijfentwintig jaar Cyanamid-Ketjen katalysator* (Amersfoort 1983).

<sup>10</sup> Vgl. Spitz, *Petrochemicals*, 174-183.

- <sup>11</sup> H. Heinemann, 'Development of industrial catalysis', in: G. Ertl, H. Knözinger en J. Weitkamp (red.), *Handbook of heterogeneous catalysis* (Weinheim 1997), deel 1, 35-49. Vgl. <http://www.nacatsoc.org/history.asp>.
- <sup>12</sup> M. Boudart, 'Principles of heterogeneous catalysis', in: G. Ertl, H. Knözinger en J. Weitkamp (red.), *Handbook of heterogeneous catalysis* (Weinheim 1997), deel 1, 2-31. Zie ook: K.J. Laidler, 'The development of the theories of catalysis', *Archive for History of Exact Sciences* 35 (1986), 345-374.
- <sup>13</sup> P. Sabatier, aangehaald door Boudart, 'Principles of heterogeneous catalysis', 3; Spitz, *Petrochemicals*, 171-173; F. Aftalion, *A history of the international chemical industry* (Philadelphia 1991), 369-371; M.J. Nye, 'Paul Sabatier', in: L.K. James (red.), *Nobel laureates in chemistry 1901-1992* (Washington DC en Philadelphia 1993), 88-92.
- <sup>14</sup> M. Polanyi (1937), aangehaald door Boudart, 'Principles of heterogeneous catalysis', 21; M.J. Nye, 'At the boundaries: Michael Polanyi's work on surfaces and the solid state', in: C. Reinhardt (red.), *Chemical sciences in the 20th century: Bridging boundaries* (Weinheim 2001), 246-257; M.J. Nye, 'Michael Polanyi (1891-1976)', *Hyle: International Journal for Philosophy of Chemistry* 8 (2) (2002), 123-127.
- <sup>15</sup> R. Gomer, R. Wortman en R. Lundy, *Journal of Chemical Physics* 26 (1957), 1147-1164; R. Gomer en J.K. Hulm, *Journal of Chemical Physics* 27 (1957), 1363-1376; R. Gomer, *Discussions of the Faraday Society*, 28 (1959), 23-ff; J.J.F. Scholten en J.A. Konvalinka, 'Hydrogen-deuterium equilibration and parahydrogen and orthodeuterium conversion over paladium: kinetics and mechanism', *Journal of Catalysis* 5 (1966), 1-17. Vgl. ook: O.J. Kleppa, 'The Institute for the Study of Metals: the first fifteen years', *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society* 49 (1) (1997), 18-21.
- <sup>16</sup> P. Cossée, 'Heterogene katalyse. Belangrijke ontwikkelingen na 1945', notitie november 2003.
- <sup>17</sup> Spitz, *Petrochemicals*, 171-175; H. Pines, *Genesis and evolution of the Ipatieff Catalytic Laboratory at Northwestern University 1930-1970* (Evanston, Ill. 1992).
- <sup>18</sup> Zie ook hoofdstuk 4: Jan M.H. Fortuin, 'Procestechnologie en chemische industrie'.
- <sup>19</sup> G.C.A. Schuit, 'J.H. de Boer en de heterogene katalyse', *Chemisch Weekblad* 65 (27 juni 1969), 19-23; J.J. Steggerda, 'The Delft school of catalysis of J.H. de Boer (1946-1969)', in: J.J.F. Scholten (red.), *A short history of the Dutch school of catalysis* (Den Haag 1994), 83-86.
- <sup>20</sup> Voor een meer uitvoerige behandeling, zie: Scholten (red.), *A short history of the Dutch school of catalysis*; en H. van Bekkum en J.W. Geus, 'Roots and highlights of the Dutch school of catalysis', lezing Noordwijkerhout, maart 2003.
- <sup>21</sup> J.H. de Boer, *The dynamical character of adsorption* (Oxford 1953). Een zeer volledige samenvatting van het werk van zijn school na 1953 is te vinden in: B.G. Linsen (red.), *Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts: dedicated to J.H. de Boer on the occasion of his retirement from the Technological University, Delft, The Netherlands* (Londen en New York 1970), met name 1-59. Vgl. ook J.C.P. Broekhoff en B.C. Linsen, 'Miniatuur werelden: Hoe J.H. de Boer in poreuze materialen doordrong', in: H. van Bekkum en J. Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken. Uitvinders en uitvindingen in de eeuw na Van 't Hoff* (Amsterdam 2001), 56-57.
- <sup>22</sup> S. Brunauer, P.H. Emmett en E. Teller, 'Adsorption of gases in multimolecular layers', *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), 309-319.
- <sup>23</sup> Linsen (red.), *Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts*, 1-59.
- <sup>24</sup> L.A. de Wit en J.J.F. Scholten, 'Studies on pore structure of adsorbents and catalysts III. Comparison of pore size distributions determined in chrysotile and zirkonia samples by mercury porosimetry and nitrogen capillary condensation', *Journal of Catalysis* 36 (1975), 30 - 47.
- <sup>25</sup> J.J.F. Scholten, 'Metal surface area and metal dispersion in catalysts', in: B. Delmon (red.), *Preparation of catalysts II: scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts. Proceedings of the second international symposium, Louvain-la-Neuve, September 4-7, 1978* (Amsterdam 1979), 685-714.
- <sup>26</sup> J.J.F. Scholten en J.A. Konvalinka, 'Reaction of nitrous oxide with copper surfaces', *Transactions of the Faraday Society* 65 (1969), 2456-ff; J.J.F. Scholten, J.A. Konvalinka en F. Beekman, 'Reactions of nitrous oxide and oxygen with silver surfaces: Application to the determination of free-silver surface areas of catalysts', *Journal of Catalysis* 28 (1973), 209-220.
- <sup>27</sup> Een vergelijkbare ontwikkeling vond in die jaren plaats in het geneesmiddelenonderzoek, waarbij men aan het begrip 'receptor' een duidelijk invulling in atomaire en moleculaire termen probeerde te geven. Zie hoofdstuk 15: Henk Timmerman, 'Farmacochemie: het ontstaan van een nieuwe subdiscipline'.
- <sup>28</sup> S.T. Sie, 'Historisch overzicht katalyse bij Shell', notitie november 2003.

- <sup>29</sup> V. Ponec en B.E. Nieuwenhuys, 'Catalysis and surface chemistry in Leiden', in: Scholten (red.), *A short history of the Dutch school of catalysis*, 17-29. De Tsjech V. Ponec kwam in 1968 naar Leiden op invitatie van Sachtler en als gevolg van de Sovjetinvasie in Praag.
- <sup>30</sup> Sie, 'Historisch overzicht katalyse bij Shell'.
- <sup>31</sup> J.W. Geus, 'Production and pre-treatment of supported catalysts', in: G. Poncelet (red.), *Preparation of catalysts III : proceedings of the third International symposium, Louvain-la-Neuve, September 6-9, 1982* (Amsterdam 1983), 1-33.
- <sup>32</sup> Een samenvatting van de octrooi-aanvragen op dit gebied is te vinden in: K.P. de Jong en A.J. van Dillen (red.), *Heterogeneous catalysis* (Utrecht: Dept. of Inorganic Chemistry 1998), 265-274.
- <sup>33</sup> Voor een overzicht, zie: R. van Hardeveld en J.W. Geus, 'Catalysis at DSM Research: A review of fifty years of work, 1944 till 1994', in: Scholten (red.), *A short history of the Dutch school of catalysis*, 180-209, aldaar 181-186; C. Bokhoven, C. van Heerden, R. Westrik en P. Zwietering, 'Research on ammonia synthesis since 1940', in: P.H. Emmett (red.), *Catalysis*, deel 3 (New York 1955), 265-348; P. Mars, J.J.F. Scholten en P. Zwietering, 'The mechanism of the ammonia synthesis over iron catalysts', in: J.H. de Boer (red.), *The mechanism of heterogeneous catalysis: proceedings of the symposium, 12-13 November, 1959, Amsterdam* (Amsterdam 1960), 66-89.
- <sup>34</sup> H. Zhang en G.L. Schrader, 'Characterization of ammonia-iron catalytic systems by laser-raman spectroscopy', *Journal of Catalysis* 99 (1986), 461-ff.
- <sup>35</sup> Mars, Scholten en Zwietering, 'The mechanism of the ammonia synthesis over iron catalysts'.
- <sup>36</sup> J.J.F. Scholten, 'Stoichiometric number of a reaction and its determination from kinetic isotope effects', *Delft Progress Reports* 1 (1973), 1-ff.
- <sup>37</sup> J. Fahrenfort, L.L. van Reyen en W.M.H. Sachtler, 'The decomposition of formic acid on metal catalysts', in: De Boer (red.), *The mechanism of heterogeneous catalysis*, 23-46; P. Mars, 'The decomposition of formic acid on oxides', in: De Boer (red.), *idem*, 49-65. Vgl. P. Mars, J.J.F. Scholten en P. Zwietering, *Advances in catalysis* 14 (1963), 35-113.
- <sup>38</sup> R.P. Eischens, S.A. Francis en W.A. Pliskin, 'Infrared spectroscopy of chemisorbed molecules', *Journal of Physical Chemistry* 60 (1956), 194-204.
- <sup>39</sup> Fahrenfort, Van Reyen en Sachtler, 'The decomposition of formic acid on metal catalysts', 42.
- <sup>40</sup> C. Boelhouwer, J.C. Mol en J.A. Moulijn, 'Applied catalysis in the Department of Chemical Technology of the University of Amsterdam', in: Scholten (red.), *A short history of the Dutch school of catalysis*, 45-61; C. Boelhouwer, 'Chemische technologie van Delft naar Amsterdam: Herinneringen', in: *Werken aan scheikunde. 24 memoires van hen die de Nederlandse chemie deze eeuw groot hebben gemaakt* (Delft 1993), 353-375, aldaar 369-371; *C. Boelhouwer: 40 jaar chemisch technoloog* (Amsterdam 1987), 107-109, 119-146, 249-261.
- <sup>41</sup> J.J.F. Scholten en S. Kruyer, 'Some recent applications of the calculation of the entropy of the adsorped phase according to De Boer', in: Linsen (red.), *Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts*, 160-ff.
- <sup>42</sup> G.A. Somorjai, *Chemistry in two dimensions: Surfaces*, (Ithaca en Londen 1981).
- <sup>43</sup> R. Schlögl, R.C. Schoonmaker, M. Muhler and G. Ertl, 'Bridging the "material gap" between single crystal studies and real catalysis', *Catalysis Letters* 1 (1988), 237-242.
- <sup>44</sup> R. van Hardeveld en A. van Montfoort, *Surface Science* 4 (1966), 396-ff.
- <sup>45</sup> R. van Hardeveld en F. Hartog, 'The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals', *Surface Science* 15 (1969), 189-230.
- <sup>46</sup> P. van der Plank en W.H.M. Sachtler, *Surface Science* 18 (1969), 62-ff.
- <sup>47</sup> V. Ponec en W.H.M. Sachtler, 'The reactions between cyclopentane and deuterium on nickel and nickel-copper alloys', *Journal of Catalysis* 24 (1972), 250-261.
- <sup>48</sup> Zie de 'family trees' in Van Bekkum en Geus, 'Roots and highlights of the Dutch school of catalysis'.
- <sup>49</sup> Zie hiervoor: J.H.C. van Hooff, 'Catalysis at Eindhoven University of Technology (1961-1994)', in: Scholten (red.), *A short history of the Dutch school of catalysis*, 107-116; G.C.A. Schuit, 'Onderwijs en onderzoek in de vakgroep anorganische chemie en katalyse aan de Technische Universiteit in Eindhoven 1961 tot 1980', in: *Werken aan scheikunde*, 99-113.
- <sup>50</sup> Vgl. hoofdstuk 9: Herman J.C. Berendsen, 'Fysische chemie'.
- <sup>51</sup> K. Vrieze, 'Piet Cossée: polymeriseren met titaan', in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 48-49.

<sup>52</sup> Zie voor enigszins vergelijkbare problemen ten aanzien ‘drug design’ en het concept receptor bij – beweeglijke! – eiwitten: hoofdstuk 15: Timmerman, ‘Farmacochemie’.

<sup>53</sup> S. Polet, *Verkenning in het onbekende. Vijftig jaar Koninklijke Shell Laboratorium Amsterdam* (z.p., z.j. [Amsterdam 1964]).

<sup>54</sup> E. Homburg, A. van Selm en P. Vincken, ‘Industrialisatie en industrie-complexen: de chemische industrie tussen overheid, technologie en markt’, in Schot e.a. (red.), *Techniek in Nederland in de twintigste eeuw*, deel 2, 376-401, aldaar 389-390.

<sup>55</sup> S.T. Sie, *Een LAT-relatie tussen katalyse en reactorkunde*, afscheidsrede TU Delft, 17 januari 1997.

<sup>56</sup> J.M. Oelderik, ‘Het kraken van een harde noot’, in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 120-121.

<sup>57</sup> H.W. Kouwenhoven, ‘Van olie naar super met behulp van isomerisatie’, in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 82-83.

<sup>58</sup> S.T. Sie, ‘Diesel uit aardgas’, in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 110-111. Vgl. G.J. Kramer, ‘Een chemische fabriek in de auto’, in: *idem*, 136-137.

<sup>59</sup> E. Drent, ‘Foutje: een nieuwe familie kunststoffen’, in: Van Bekkum en Reedijk (red.), *Chemie achter de dijken*, 124-125.