

Werken aan scheikunde

*24 memoires van hen die de
Nederlandse Chemie
deze eeuw groot hebben gemaakt*

Uitgegeven door Delftse Universitaire Pers in 1993.
(Copyright 1993 by Delft University Pers).

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

Hoofdstuk

G.C.A. Schuit

Onderwijs en onderzoek in de vakgroep anorganische chemie en katalyse aan de
Technische Universiteit Eindhoven 1961 tot 1980
(Oorspronkelijke pagina's: 99-113)

Onderwijs en onderzoek in de vakgroep anorganische chemie en katalyse aan de Technische Universiteit Eindhoven 1961 tot 1980

G.C.A. Schuit



12 augustus 1910 geboren te Jogjakarta, Indonesië

1927 studie Rijksuniversiteit, Leiden

1930 kandidaatsexamen

1934 lid Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging

1935 doctoraalexamen

1938 promotie

1937 - 1961 KSLA, afdeling Chemische Industrie en Katalyse

1961 lid Hollandse Maatschappij van Wetenschappen Haarlem

1961 - 1977 gewoon hoogleraar Technische Hogeschool Eindhoven in de Anorganische Chemie en de Katalyse

1971 - 1972 sabbatical year University of Delaware, Newark (DEL) USA

1971 Catalysis Society National Lecturer

1972 Lid Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen Amsterdam

1977 - 1984 Research Professor, University of Delaware, Dept. of Chemical Engineering

1977 lid American Chemical Society

1977 Ridder in de Orde van de Nederlandse Leeuw

1977 Member of The Catalysis Society of Philadelphia Award

1992 Member of The New York Academy of Sciences; 'G.C.A. Schuit Seminars and Medal in Catalysis Science' at the University of Delaware; The 'Schuit

Institute' of Catalysis of the TU Eindhoven

1993

erelid Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging

Werkterrein: Heterogene Katalyse.

Inleiding

De Technische Hogeschool nu Technische Universiteit, Eindhoven werd in 1956 opgericht; onderwijs en onderzoek begonnen omstreeks 1957 en 1960. De vakgroep anorganische chemie werd vanaf 1960 geleid door G.C.A. Schuit; mijn onderwijs betrof de anorganische chemie en mijn onderzoek de studie van de heterogene katalyse. Een voorafgaande 23-jarige loopbaan bij het Koninklijke Shell Laboratorium in de katalytische afdelingen verklaart de voorkeur voor dit veld van onderzoek aan de nieuwe Hogeschool. Dat het vooral gericht zou worden op de studie van de -meestal anorganische- katalysatoren vindt zijn verklaring in mijn studie te Leiden bij Prof.dr. A.E. van Arkel. De goede relaties met het KSLA hebben bijzonder bijgedragen tot de snelle realisatie van onderwijs en onderzoek aan wat nu de Katalyse Afdeling is van de Technische Universiteit Eindhoven. Behalve mijn persoon kwamen ook mijn opvolgers na 1977, Prof. Dr. Roel Prins en Prof. Dr. Rutger van Santen, van het KSLA. Voor ons was dat een bron van interessante chemische problemen en het was collega Dr. L.J. Oosterhof, de latere hoogleraar in de theoretische chemie te Leiden, die onze aanvoerder was bij de pogingen tot ontraadseling van de katalytische problemen. Dat dit later tot interessante gevolgen zou leiden blijkt uit het feit dat de eerste twee promovendi, Dr. Ir. Pieter Ros en Dr. Ir. Ad van der Avoird, in Eindhoven niet lang daarna Prof. voor hun naam konden schrijven.

De transformatie van de Staatsmijnen tot het chemisch bedrijf DSM schiep een tweede aanwinst voor onze vakgroep; naast Shell was er nog een ander bedrijf dat geïnteresseerd was in katalyse en met name in de katalytische oxydatie van propeen tot acroleïne of acrylonitril, een nieuw proces van de Standard Oil Cy waarvan verteld werd dat DSM de rechten voor Nederland had verkregen. Het klimaat voor een academische research groep ter bestudering van katalytische processen voor reacties in de gasfase over vaste katalysatoren leek dus zeer gunstig.

De organisatie van het onderwijs was als volgt. Het onderwijs in de anorganische chemie begon in het tweede jaar en werd gegeven door Ir. R. Wyatt en Dr. Ir. later Prof. J.H.C. van Hooff. In het derde jaar kon men dan colleges volgen over de anorganische quantumchemie bij Dr. T.P.M. Beelen, of over reaktiekinetiek bij Dr. H.J. van der Beek, zulks in samenwerking met mij. Na het passeren van het kandidaatsexamen kon men een afstudeeronderwerp kiezen bij een van de docenten; zo'n studie duurde ongeveer zes maanden. De nominale studietijd was 5 jaar maar het gemiddeld verblijf aan de Hogeschool bedroeg 6.5 jaar; men was dan ingenieur. Sommige afgestudeerde ingenieurs verkozen een wetenschappelijke loopbaan wat via het behalen van de Dr. titel mogelijk

werd; zij bleven dan nog enige jaren bij ons werken en werden zodoende de basis van het onderzoek. Gedurende de periode 1960 tot 1977 studeerden er 134 ingenieurs bij ons af en werden er 22 dissertaties gepubliceerd; het aantal publicaties in die periode meestal in J. Catalysis, doch steeds in een buitenlands tijdschrift en in de Engelse taal, bedroeg 47. De titels van deze publicaties zijn te vinden in de bijgevoegde lijsten.

Het onderzoek werd in feite gedragen door de universitaire hoofdassistenten waarbij ook Dr. Ir. V.H.J. de Beer genoemd moet worden. Ten tijde van mijn pensionering waren er 4 permanente onderzoeksgroepen. Groep I, Heterogene katalytische oxydatie (Schuit, Batist [permanent] en Dr. B.C. Lippens, Van Hooff en Prof. Matsuura [tijdelijk]); Groep II, Hydrodesulfurizatie (De Beer [permanent], Prof. Amberg, Dr. Lo Jacono [tijdelijk]); Groep III, EPR (Dr. D.C. Koningsberger [permanent], P.F. Cornaz [tijdelijk]; Groep IV, Homogene oxydatie katalyse (Schuit, Beelen, J. Zwart [tijdelijk]).

Dr. Lippens (Gent), Prof. I. Matsuura (Kyoto), Prof. Carl. Amberg (Ottawa), Prof. P.T. Cornaz (Laussane) en dr. M. Lo Jacono (Rome) zijn geruime tijd gastonderzoeker geweest in onze groep. Een aanzienlijk deel van de kosten van deze onderzoeken zijn door SON bekostigd. Een lijst van promovendi is hier separaat bijgevoegd.

Omstreeks 1970 toen de wetenschappelijke activiteit van de vakgroep tot een maximum was gestegen, trad de eerste grote economische inzinking na de Tweede Wereldoorlog op die ook in Nederland een typisch anti-technologisch karakter had, mede door de afloop van de Vietnam oorlog. Het aantal eerste inschrijvingen aan de afdeling Scheikundige Technologie viel terug van 175 per jaar in 1970 tot 60 in 1973. Als gevolg daarvan daalde het aantal afstudeerders van 125 in 1965 tot 75 in 1980 (zie G.D. Rieck en J.J. Walraven, pag. 208 en 209, *Gedenkboek Technische Universiteit Eindhoven*, 1956-1991). Eenzelfde daling zij het op kleiner schaal deed zich voor in het verloop van het aantal afstudeerders in de vakgroep dat steeg van 1 tot 17 in 1962 tot 1970 om weer terug te vallen tot 9 in 1975, het jaar waarin ondergetekende verwacht werd met pensioen te gaan. Een uitnodiging om een paar jaar als research professor naar de University of Delaware te komen werd met vreugde aanvaard, ook al omdat ik het oneens was met de wijze waarop de regering Onderwijs en Onderzoek wenste te reorganiseren. Dus kwamen wij, Van Hooff, De Beer en mijn persoon, tot een afspraak waarbij het oxydatieonderzoek van het Eindhovens programma geschrapt werd. Van Hooff, die al met veel succes gepromoveerd was op het onderwerp 'Formation of Surface Peroxo compounds' verkoos om een tot nog toe voor hem nieuwe weg in te slaan in het onderzoek van zeolietische katalysatoren. De Beer tenslotte verkoos verder te gaan met het onderzoek van hydrogenerende ontzwaveling over CoMo-katalysatoren. Dit bood het vooruitzicht tot interessante discussies tussen Nederlandse en Deense theorieën over reaktiemechanisme en katalysator structuur van deze reactie. Bovendien kreeg opvolger Dr. Prins een ruim veld voor zijn eigen onderwerp van onderzoek. Helaas heeft Prins ons al spoedig weer verlaten om een aanbod uit de Eidgenössische Hochschule te accepteren om redenen vergelijkbaar met die van zijn voorganger.

Mijn twee laatste afstudeerders, Ir. F.J.T. van den Berk en Mej. Ir. Nicoline Spakman (beide 25 oktober 1975) vormden de hekkesluiters van het Eindhovense oxydatie

onderzoek. Het zal hen wellicht verheugen dat hun resultaten tezamen met die van latere onderzoeken in het 'Center for Catalytic Science and Technology', Department of Chemical Engineering and Chemistry, University of Delaware, Newark, Delaware 19716, USA hebben geleid tot een alleszins bevredigend model voor het reactiemechanisme van de selectieve oxydatie van 1-buteen tot butadieen over Bi_2MoO_6 .

Tenslotte de relaties met de collega's; die had niet beter kunnen zijn! Collega Rieck en medewerkers (fysische chemie) hebben met hun strukturbepaling van de Bi-molybdaten zeer veel bijgedragen tot het begrijpen van de reacties over deze katalysator. Zonder de analytische steun van de afdeling Instrumentele Analyse, Cramers en Everaerts, waren vele uitkomsten van ons onderzoek duister gebleven. Wat betreft de collega's in de vakgroep Chemische Technologie, Van der Baan en Slotboom: tezamen met hen waren wij de Afdeling Katalyse!.

De selectieve oxydatie van buteen over bismuthmolybdaten

De selectieve katalytische oxydatie van buteen tot butadieen, van propaan tot acroleïne en van propaan + NH_3 tot acrylonitril, (amoxidatie) over Bi-molybdaten was reeds bekend vanaf 1960 als een technisch uitgewerkt proces, zowel in fixed- als fluid-bed reaktoren. Een vergelijkbaar proces werd ongeveer in dezelfde tijd gecreëerd in Japan op basis van FeSbO_4 . De academische katalyse wereld in de VS heeft veel aandacht besteed aan zowel de engineering als de theorie van deze door patenten zwaar beschermde processen. In Nederland was de belangstelling behalve bij DSM en bij ons in Eindhoven, verwaarloosbaar klein. De beginnende Eindhovense groep, bestaande uit B.C. Lippens, Ph. Batist en J.H.C. van Hooff moest het onderzoek praktisch zonder enige voorkennis in 1960 van de grond af opbouwen. Oxydaties van organische stoffen hebben de reputatie explosief te kunnen verlopen zoals onder andere Van Hooff in zijn proefschrift vermeld heeft, maar de Bi_2MoO_6 katalysator gaf, althans voor de door ons gekozen oxydatie van buteen tot butadieen, weinig aanleiding tot vrees voor explosies. Boven 410°C was er een nulde orde reactie met een activeringsenergie van ongeveer 10 kcal/mol terwijl, zoals later door Burban werd bepaald, de activeringsenergie beneden 416°C tot 38.8 kcal/mol steeg: hierdoor trad dan inhibitie op bij lagere temperaturen. De reactie bleef vrijwel uitsluitend beperkt tot een omzetting van buteen tot butadieen.

In deze beginperiode hebben wij veel steun gehad van Rieck en zijn medewerkers van de vakgroep fysische chemie door hun bepaling van de kristalstructuren van Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en $\text{Bi}_2\text{MoO}_{12}$. De eerstgenoemde heeft de Koechliniet structuur, die van de laatste is afleidbaar van de Scheeliet structuur CaMoO_4 , door vervanging van 3Ca^{2+} door 2Bi^{3+} ; de structuur van Bi_2MoO_9 is een combinatie van de twee vorigen. Het activiteitsverloop als functie van de Bi/Mo verhouding zou als nulde benadering beschreven kunnen worden door Bi_2MoO_6 als actiefste fase te kiezen en MoO_3 als praktisch zonder activiteit terwijl de activiteit continu daalt met de Bi/Mo verhouding. Wij vonden echter steeds dat zuiver Bi_2MoO_6 inactief was maar $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + 0.02 \text{MoO}_3$ het

meest actief; op dit punt komen wij later terug.

De Koechliniet structuur is in wezen eenvoudig al is door Rieck en Van den Elzen later aangetoond dat het model van Zemmann te eenvoudig was. Zemmann's model voor de structuur is als volgt. De basis wordt gevormd door een blok van twee evenwijdige platen van zuurstofionen in een vlakke vierkantspakking. Een van de platen bevat alleen Mo^{6+} kationen waarbij slechts de helft van de potentieel beschikbare plaatsen bezet wordt; een verkorte notatie hiervoor is $[\text{Mo}\square\text{O}_2]_n$ waarbij $\square$ een lege plaats verbeeldt. Het andere vlak bevat naast zuurstof ionen alleen Bi^{3+} kationen en de bezetting is nu $[\text{Bi}_2\text{O}_2]_n$. De Bi^{3+} -cationen zijn te groot voor de openingen in de zuurstoflagen en zij zitten dus 'bovenop' of 'onderaan' de gaten in de zuurstofpakking. De Mo^{6+} kationen in hun laag bezitten bovendien nog een O^{2-} boven en beneden het Mo-vlak; Mo^{6+} is dus ten naastebij octaëdrisch omringd.

Deze apex zuurstof-ionen binden de horizontale vlakken tot een driedimensionaal netwerk. Daarbij worden dan plaatsen onbezet gelaten tussen de $[\text{Mo}\square\text{O}_2]_n$ en $[\text{Bi}_2\text{O}_2]_n$ vlakken waardoor Bi^{3+} -ionen dicht bij de lege Mo^{6+} -gaten gesitueerd zijn. De verfijning in het structuur model als voorgesteld door Van den Elzen en Rieck is dat twee opeenvolgende 'half-lege' spleten tussen de zuurstoflagen niet even breed zijn; er zijn beurtelings bredere en smallere spleten. Wij zullen dat bevestigd zien bij de kinetische analyse.

Na Lippens' vertrek naar Texaco en Matsuura's komst in Eindhoven veranderde de onderzoek-strategie; de nadruk werd nu gelegd op metingen van adsorptie snelheden en hoeveelheden, metingen die later van veel belang bleken te zijn. Matsuura vond twee soorten adsorptie; buteen adsorbeerde op het oppervlak van Koechliniet volgens een 'zwak' (B-type) adsorptie met een drukafhankelijkheid van $1/2$, een adsorptiewarmte van 12 kcal/mol en een oppervlak gelijk aan dat van twee O^{2-} ionen en een lege plaats. Butadien demonstreerde naast de zwakke adsorptie een 'sterke' adsorptie, (A-type, 1-punts, adsorptiewarmte 19 kcal/mol). Merk op dat de activeringsenergie voor de hoge temperatuur reactie zoals tevoren vermeld ongeveer 10 kcal was en dus vergelijkbaar met de desorptiewarmte gemeten door Matsuura. Bovendien vermeldden wij al eerder dat er een sterke inhibitie was bij lagere temperaturen: deze zou dus veroorzaakt kunnen zijn door een adsorptie van butadien.

Van Oeffelen onderzocht het elektrisch geleidingsvermogen van Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ en kon vroegere metingen uit de literatuur bevestigen dat een katalysator in operatie een halfgeleider is waarbij het geleidingsvermogen stijgt met de Bi/Mo verhouding volgens de formule:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - 5 \varepsilon^* 1000/T$$

waarbij σ is uitgedrukt in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ en ε in eV: ε van $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ = 1.5 en Bi_2MoO_6 boven 412°C = 0.5 dus het geleidingsvermogen stijgt met de Bi/Mo verhouding.

Omstreeks 1979 publiceerden J.D. Burrington en R.K. Grasselli van SOHIO een reaktieschema dat na enige aanpassing onzerzijds voor de buteen oxydatie er als volgt zou

uitzien.

Het olefine begint met abstractie van een proton in de Mo-laag waardoor ook een $C_4H_7^-$ ion gevormd, een reactie die omkeerbaar is en leidt tot dubbele band en cis-trans isomerisatie; deze reactie vindt al plaats omstreeks $100^\circ C$. Er is een nevenreactie waarbij het proton gevangen wordt door een apex-zuurstof; het p-allyl anion $C_4H_7^-$ gaat daarna bij hogere temperatuur reageren met Bi^{3+} onder vorming van $C_4H_6 + Bi^{1+} + H^+$. Wij zullen hier later op terugkomen.

Na aankomst in Delaware is onder Dr. Koch's (Dupont) en mijn leiding het kinetisch onderzoek van de oxydatie opnieuw opgevat onder meer stringent-isothermische condities; het was graduate student Peter Burban die hiermede zijn PhD zou behalen [1]. Ook hij vond de twee reacties. De temperatuursafhankelijkheid van de reactie boven $412^\circ C$ was:

$$\ln k = 7 - 4.8 * [1000/T] \quad \text{eq. 1}$$

en bij lagere temperaturen:

$$\ln k = 28 - 19.4 * [1000/T] \quad \text{eq. 2}$$

Voor $Bi_2Mo_3O_{12}$ werd een enkele vergelijking gevonden:

$$\ln k = 13.5 - 11.1 * [1000/T] \quad \text{eq. 3}$$

De overgang bij $412^\circ C$ ging gepaard met een aanzienlijke butadien ontwikkeling en een dissociatiewarmte van niet minder dan 90 kcal/mol. Er werd oorspronkelijk aangenomen dat er butadien polymeren gevormd werden in de poriën van de katalysator; ofschoon niet geheel onjuist bleek het mogelijk een beter model te formuleren op basis van experimenten verricht door Van der Berk en Nicoline Pasman, mijn laatste afstudeerders in Eindhoven.

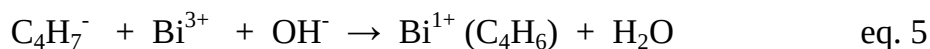
Om de vorming van deze 'polymeren' goed te kunnen waarnemen moesten experimenten uitgevoerd worden in de trant van adsorptie of absorptie; metingen katalysator en reactant moesten in vergelijkbare hoeveelheden aanwezig zijn: de moleculaire verhouding was hier $C_4H_8/Bi_2MoO_6 = 2.2$. Er werd geëxperimenteerd zonder en met zuurstof; in het laatste geval was de C_4H_8/O_2 verhouding gelijk aan 5/4. De katalysator lading was 2g. Bi_2MoO_6 met een totaal oppervlak van $13,5 \text{ m}^2$. Het gasmengsel werd door een pomp over de katalysator gecirculeerd en door een uitwendige oven verwarmd.

De adsorptie van buteen door de katalysator werd gemeten door de afname van de druk. Bij $100^\circ C$ werd een dubbele binding en cis-trans isomerisatie gemeten met het volgende resultaat.

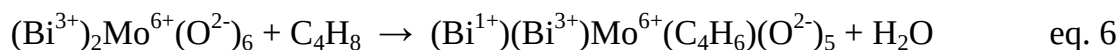
$$\ln k(\text{iso}) = 0.90 - 3.88 * [1000/T] \quad \text{eq. 4}$$

Vergeleken met de vorige vergelijkingen is de constante term erg klein. Eerder is vermeld dat de katalysator niet actief was zonder een kleine overmaat (2%) extra MoO₃; wellicht moet tenminste een op de vijftig [MoO₂] platen dubbel zijn, dus zonder een [Bi₂O₂] plaat er tussen, om buteen toe te laten tot het innerlijk. De isomerisatie die optreedt is C₄H₈ <-> C₄H₇⁻ + H⁺ waarbij het proton tijdelijk aan een O₂⁻ van de plaat geleend wordt om daarna weer terug te komen maar op een andere plaats in het buteen molecule.

Bij een iets hogere temperatuur maar nog beneden 200°C trad er een langzame daling op van buteen concentratie. Wij veronderstellen dat dit een verhuizing is van het proton naar een apex oxygen anion; twee OH-ionen leveren dan H₂O als eerste stap in de reductie van Bi₂MoO₆. De tweede, snelheidsbepalende stap van het Burrington-Crasselli model



treedt pas op bij 250°C. Bij afwezigheid van O₂ wordt de katalysator gereduceerd maar wordt tevens butadieen geadsorbeerd volgens de reactie:



Bij aanwezigheid van O₂ en bij een temperatuur van 300°C, *desorbeerde* 50% van eerder geadsorbeerd butadieen en raakte de katalysator gereoxydeerd. Direct hierna nam de katalysator bij 250°C en in aanwezigheid van O₂ weer 35% buteen op maar op een wijze die kinetisch volkomen analoog was aan die waargenomen in afwezigheid van O₂. Het toeval wil dat de hoeveelheid zuurstof-ionen *aan het oppervlak* van de katalysator ten naastenbij gelijk was aan dat van de 50% vulling tussen de platen. Het zou dus mogelijk en zelfs waarschijnlijk zijn dat butadieen desorptie en surface re-oxydatie hun oorsprong niet hadden in het innerlijk maar aan het oppervlak van de katalysator. De afhankelijkheid van ln k(ox) van de temperatuur was:

$$\ln k(\text{ox}) = 10.9 - 6.4 \cdot [1000/T] \quad \text{eq. 7}$$

Men zou hieruit de conclusie kunnen trekken dat voor deze katalysator de overgang van gasfase en vaste fase tamelijk vaag was.

Samenvattend kunnen nu de kinetische resultaten samengevat worden in de volgende formule:

$$\ln k(\text{ox}) = + q[\Delta S^\ddagger / R - (H^\ddagger / RT)] \quad \text{eq. 8}$$

waar q = 1 behoort bij 1 m² oppervlak van Bi₂MoO₆ boven 412°C, q = 2 bij de helft van het intern 'spleet oppervlak' van Bi₂MoO₆ en dat van Bi₂MoO₁₂ terwijl 4 geldt voor Bi₂MoO₆ beneden 412°C. Onder deze aannamen is ΔH[‡]/R = -4.9 en ΔS[‡]/R = 7.

Voor de chemische formules van de drie verbindingen schrijven wij nu: {Bi₂MoO₅(C₄H₆)}, {Bi₂Mo₃O₁₁(C₄H₆)} en {Bi₂MoO₄(C₄H₆)}. Het polymeer is niet

aanwezig in externe poriën doch als geadsorbeerde butadieen moleculen tussen de platen of aan het oppervlak.

De bindingssterkte van het butadieen is gemiddeld 20 kcal/mol. maar aan het oppervlak slechts 10 kcal. Niettemin blijkt dat in het laatste geval geadsorbeerd butadieen zelfs boven 400°C maar relatief langzaam desorbeert; het zit waarschijnlijk nog gebonden aan Bi^{1+} . Bovendien moeten er twee butadieen moleculen naast elkaar desorberen met O_2 de kans te geven voor een re-oxidatie van $(\text{Bi}^{1+})_2$.

Met dat al hebben de SOHIO (nu BP) chemici toentertijd een bijzonder interessante katalysator gevonden, een anorganische oxyde combinatie die bij lagere temperaturen een halfgeleider kan vormen met een organisch molecule en bij hogere temperaturen een 95% selectieve oxidatie.

Promoties Technische Hogeschool Eindhoven

L.L. van Reijen (16 juni 1964), *Elektron Spin Resonance studies of pentavalent and trivalent Chromium*.

Pieter Ros (13 oktober 1964), *Molecular Orbital Calculations on Copper chloride complexes*.

A.H. Boonstra (27 juni 1967), *Some investigations on Germanium and Silicon surfaces*.

J.W. Jurg (26 september 1967), *On the Mechanism of the generation of petroleum*.

J.L. Verbeek (5 maart 1968), *Ligand Hyperfine Structure in the ESR spectra of the ions MoOF_5^{2-} and CoOF_5^{2-}* .

A.A. van der Giessen (28 mei 1968), *Chemical and Physical Properties of Iron (III) hydroxide*.

J.M.J.G. Lipsch (4 juni 1968), *The $\text{CoO} - \text{MoO}_3 - \gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts*.

F.L.M.A.H. de Laat (5 november 1968), *Unrestricted Hartree-Fock Molecular Orbital Calculations on Transition Metal Complexes*.

J.H.C. van Hooff (1 oktober 1968), *Formation of Surface-Peroxo Compounds*.

A.H. van der Avoird (20 december 1968), *Perturbation Theory for intermolecular Forces. Application to some Adsorption Models*.

Th.H.M. van Sint Fiet (3 april 1974), *Hydrodesulfurization of Thiophene over catalysts of the type $\text{CoO} - \text{MoO}_3 - \gamma \text{Al}_2\text{O}_3$* .

F.P.J. Kuypers (9 april 1974), *Oxidation of Thiols by oxygen catalyzed by Copper (II) ions or Vitamin B_{12}* .

A.E.Th. Kuiper (14 mei 1974), *Adsorption and decomposition of Sarin on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$* .

J.J.G.M. van Bokhoven, (21 mei 1974), *Kinetics of a surface reaction studied with microcalorimetry*.

Chr. Groeneveld (28 mei 1974), *Polymerisation of Ethene over Chromiumoxide-Silica Catalysts*.

P.P.M.M. Wittgen (6 september 1974), *Hydrogenering van Olefinen over Chromoxide-Silicagel katalysatoren. Chromiumoxide - Silica catalysts*.

M.W.J. Wolfs (4 oktober 1974), *The Selective Oxidation of olefins over multicomponent*

molybdate Catalysts.

V.H.J. de Beer (31 januari 1975), *Some structural aspects of the CoO -MoO₃ - γ -Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst.*

Th.P.M. Beelen (16 september 1975), *Nitrogen Fixation by Systems consisting of Lithium, Naphtalene and Vanadiumtrichloride.*

J. Zwart (15 september 1978), *Catalytic oxidation of thiols on polymer attached cobalt phthalocyanine complexes.*

D.A.G. van Oeffelen (17 oktober 1978), *Selective oxidation of olefins on molybdate catalysts.*

C.G.M. van de Moesdijk (12 oktober 1979), *The catalytic reduction of nitrate and nitric oxide to hydroxylamine: kinetics and mechanism.*

Publikaties KSLA

G.C.A. Schuit, H. Hoog, J. Verheus, Investigations into the isomerization of aliphatic and alicyclic hydrocarbons, *Rec. Trav. Chim.*, **59** (1940) 794.

G.C.A. Schuit, The oxidation of normal butane, *Rec. Trav. Chim.*, **60** (1941), 29

G.W.A. Rijnders, G.C.A. Schuit, Adsorption of ammonia on surfaces of oxides, *Rec. Trav. Chim.*, **69** (1950), 668

H. Verschoor, G.C.A. Schuit, Heat transfer to fluids flowing through a bed of solids, *Applied Sci. Res.*, **A2** (1951), 97

G.C.A. Schuit, N.H. de Boer, Activated adsorption of H₂ on Ni catalysts, *Rec. Trav. Chim.*, **70** (1951), 12

G.C.A. Schuit, Adsorption of H₂ and D₂ on Ni-SiO₂ catalysts, *Proc. Int. Symp. React. of Solids Gothenburg* (1952)

G.W.A. Rijnders, G.C.A. Schuit, Carbonium Reactions on Catalyst Surfaces, *Proc. Conf. on Cationic Polymerization*, University of North Staffordshire (1952)

G.C.A. Schuit, N.H. de Boer, Heats of Adsorption of H₂ on Ni-SiO₂ catalysts, *Rec. Trav. Chim.*, **72** (1953), 9

G.C.A. Schuit, N.H. de Boer, Structure et Texture des Catalyseurs Nickel sur Silice, *J. Chim. Physique*, **51** (1954), 482

G.C.A. Schuit, N.H. de Boer, G.J.H. Dorgelo, L.L. van Reijen, The thermodynamics of the Adsorption of H₂ and the exchange reactions with D₂ over Metal catalysts, *Proceedings of a Symposium*, Keele North Staffordshire (July, 1956)

L.L. van Reijen, G.C.A. Schuit, Power Rate Law in Heterogeneous Catalysis and Absolute Rates of reactions, *Bull. Soc. Chim. Belge*, **67** (1958), 489

G.C.A. Schuit, L.L. van Reijen, Structure and Activity of Metal-on Silica Catalysts, *Advances in Catalysis*, **X** (1958), 242

G.C.A. Schuit, L.L. van Reijen, W.M.H. Sachtler, Regularities in the Catalytic Activities of Metals, *Proceedings of the Second International Symposium on Catalysis*, Paris (1960) paper 39

Papers Eindhoven

- G.C.A. Schuit, Heats of hydration of divalent cations Ca^{2+} - Zn^{2+} , *Rec. Trav. Chim.*, **81** (1962), 19
- G.C.A. Schuit, II Lattice energies of some compounds of divalent metals Ca-Zn, *Rec. Trav. Chim.*, **81** (1962), 481
- G.C.A. Schuit, III Heats of formation of some complexes of divalent metals Ca-Zn, *Rec. Trav. Chim.*, **83** (1964), 5
- A.C.A.M. Bleijenberg, E.C. Lippens, G.C.A. Schuit, Catalytic Oxidation of 1-Butene over Bismuth Molybdate Catalysts 1. The system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, *J. Catalysis*, **4** (1965), 581
- G.C.A. Schuit, A Summary of Opinions on Heterogeneous Catalysis, *Coloquio sobre Quimica Fisica de procesos superficies solidas*, Madrid (1965)
- Ph.A. Batist, B.C. Lippens, G.C.A. Schuit, Catalytic Oxidation of 1-butene over Bismuth molybdate catalysts II Dependence of activity and selectivity on catalyst composition, *J. Catalysis*, **5** (1966), 55
- P.F. Cornaz, J.H.C. van Hooff, F.J. Pluijm, G.C.A. Schuit, Surface coordination of O_2 on O-deficient TiO_2 and MoO_3 by ESR-measurements, *Discussions of the Faraday Soc.* (1966), no. 41
- P. Ros, G.C.A. Schuit, Molecular Orbital Calculations on copper chloride complexes, *Theor. Chimica Acta*, **4** (1966), 1
- Ph.A. Batist, C.J. Kapteijns, E.C. Lippens, G.C.A. Schuit, The Catalytic Oxidation of 1-butene over Bi-molybdate Catalysts III Reduction of Bi_2O_3 , MoO_3 , Bi_2MoO_6 and non-stoichiometric MoO-complexes, *J. Catalysis* **7** (1967), 33
- P. Ros, A. van der Avoird, G.C.A. Schuit, Molecular Orbital Calculations on Copper chloride complexes, *Coordin. Chem. Rev.*, **2** (1967), 77
- Th.G.J. Simons, E.J.M. Verheijen, Ph.A. Batist, G.C.A. Schuit, Oxidation on Metal Oxide Surfaces, *Advances in Chemistry Series*, number **76**, paper 45, p. 261-275 (1967)
- Ph.A. Batist, A.H.W.M. der Kinderen, Yvonne Leeuwenburgh, Francis A.M.G. Metz, G.C.A. Schuit, Catalytic Oxidation of 1-butene over Bi-molybdate Catalysts. IV Dependency of Activity on the structure of the catalyst, *J. Catalysis*, **12** (1968), 45
- G.C.A. Schuit, What makes an Oxidation Catalyst a selective catalyst?, *Paper presented at the 20th International Congress on Industrial Catalysis*, Milan (19 May 1969)
- K. Keizer, Ph. Batist, G.C.A. Schuit, The Catalytic Oxidation of 1-butene over Bi-molybdate Catalysts V Kinetics of the Oxidation: pulse reaction kinetics, *J. Catalysis*, **15** (1969), 256
- Ph.A. Batist, H.J. Prette, G.C.A. Schuit, The Catalytic Oxidation of 1-butene over Bi-molybdate Catalysts. V Experiments with continuous flow and recirculation, *J. Catalysis*, **15** (1969), 267
- J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, The $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst I Cobalt Molybdate and the $\text{CoO/MoO}_3\text{/Al}_2\text{O}_3$ system, *J. Catalysis*, **15** (1969), 163
- J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, II The structure of the $\text{CoO/MoO}_3\text{/Al}_2\text{O}_3$ catalyst, *J. Catalysis*, **15** (1969), 171

J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, III Catalytic properties of $\text{CoO}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, *J. Catalysis*, **15** (1969), 179

G.C.A. Schuit, Catalytic Oxidation A Survey, *Memoires Societé Royale des Sciences de Liege*, Tome I, p. Facs.4, 227-251 (1971)

I. Matsuura, G.C.A. Schuit, Adsorption equilibria and rates of reaction of adsorbed compounds on reduced and oxidized Bi-Mo catalysts, *J. Catalysis*, **20** (1971), 19

Ph.A. Batist, C.G.M. van de Moesdijk, I. Matsuura, G.C.A. Schuit, The catalytic oxidation of 1-butene over Bismuth Molybdates. Promoters for the $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{MoO}_3$ catalyst, *J. Catalysis*, **20** (1971), 40

W.G. Reman, A.H. Ali, G.C.A. Schuit, Alloy formation on zeolite Y, *J. Catalysis*, **20** (1971), 374

Ph.A. Batist, P.C.M. van der Heiden, G.C.A. Schuit, Isomerization of butenes on Bismuth Molybdate; recirculation and pulse reactions of Butenes on Koechlinite, *J. Catalysis*, **22** (1971), 111

Th.H. Simons, P.N. Houtman, G.C.A. Schuit, Oxidation of 1-butene over $\text{UO}_3/\text{Sb}_2\text{O}_5$, *J. Catalysis*, **23** (1971), 1

Ph.A. Batist, J.F.H. Bouwens, G.C.A. Schuit, Bismuth Molybdate Catalysts. Preparation, Charaterization, and Activity of Different Compounds in the Bi-Mo-O System, *J. Catalysis*, **25** (1972), 1

I. Matsuura, G.C.A. Schuit, Adsorption and Reaction of Adsorbed Species on Bi_2MoO_6 . Influence of Sintering and Temperature of Reduction, *J. Catalysis*, **25** (1972), 314

I. Matsuura, G.C.A. Schuit, Adsorption of Acrolein and NH_3 on Bi_2MoO_6 (American Chemical Society, Boston Meeting) April 9-14, 1972

V.H.J. de Beer, T.H.M. van Sint Fiet, J.F. Engelen, A.C. van Haandel, M.J. Wolfs, C.H. Amberg, G.C.A. Schuit, The $\text{CoO}-\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst IV Pulse and Continuous Flow Experiment and Catalyst Promotion by Cobalt, Nickel, Zinc and Manganese, *J. Catalysis*, **27** (1972), 357

G.C.A. Schuit, B.C. Gates, Chemistry and Engineering of Catalytic Hydro- desulfurization Citation Classic ISI March 12, 1984, *AIChE Journal*, May 1973

Mariano Lo Jacono, Allesandro Cimino, George C.A. Schuit, Magnetic and Spectroscopic Investigations of Cobalt-Alumina and Cobalt-Molybdenum-Alumina, *Gazetta Chimica Italiano*, **103** (1973)

M. LoJacono, J.L. Verbeek, G.C.A. Schuit, Magnetic and Spectroscopic Investigations on Cobalt-Alumina and Cobalt-Molybdena-Alumina. Electron Spin Resonance of the oxidized, sulfided and reduced catalysts, *J. Catalysis*, **29** (1973), 463

M. LoJacono, J.L. Verbeek, G.C.A. Schuit, ESR observations of Sulfur and Oxygen Species on Cobalt-Alumina and Moly-Cobalt-Alumina, Fifth Int. Congr. on Catalysis, Paper no. 103, Vol. 2, Miami Beach, FI. (1972)

G.C.A. Schuit, Bismuth Molybdates as Oxidation Catalysts, Climax First Int. Conf. University of Reading (Sept. 1973)

G.C.A. Schuit, Bismuth Molybdates as Oxidation Catalysts, *J. Less-Common Metals*, **36** (1974), 329 (1974)

V.H.J. de Beer, T.H.M. van Sint Fiet, G.C.A.M. van der Steen, A.C. Zwaga, G.C.A.

Schuit, The CoO-MoO₃- γ Al₂O₃ Catalyst V. Sulfide Catalysts promoted by Cobalt, Nickel and Zn, *J. Catalysis*, **35** (1974), 297

V.H.J. de Beer, G.C.A. Schuit, The CoO-MoO₃- γ Al₂O₃ Catalyst. Influence of the Support in *Preparation of Catalysts*, by B. Delmon, P.A. Jacobs and G. Poncelet, Elsevier Publ. Cy (1976), 344

V.J.H. de Beer, G.C.A. Schuit, Structure and Activity of Hydrodesulfurization Catalysts, *Annals of the N.Y. Acad. of Sciences*, Vol. **272** (1976), 61

V.H.J. de Beer, M.J.M. van der Aalst, C.J. Machiels, G.C.A. Schuit, The CoO-MoO₃-Al₂O₃ Cat. Influence of the Support, *J. Catalysis*, **43** (1976), 78

G.C.A. Schuit, Catalysis by Oxides and Sulfides, *Int. Journ. in Quantum chemistry*, Vol. **XII**, Suppl. 2 (1977), 41

J. Zwart, H.C. van der Weide, N. Broker, C. Rummens, G.C.A. Schuit, Autoxidation of Mercaptans promoted by a bifunctional Catalyst, *J. Molecular Catalysis*, **3** (1977), 151

A.J.A. Konings, A.M. van Dooren, D.C. Koningsberger, V.H.J. de Beer, A.L. Faragher, G.C.A. Schuit, ESR Studies on Hydrodesulfurization Catalysts: supported and unsupported Molybdenum and Tungsten Catalysts, *J. Catalysis*, **54** (1978), 12

C. Groeneveld, P.P.M.M. Wittgen, A.M. van Kersbergen, P.L.M. Mestrom, C.E. Nuyten, G.C.A. Schuit, Hydrogenation of Olefins and Polymerization of Ethene over Chromium Oxide/Silica catalysts I Preparation and Structure of the Catalysts, *J. Catalysis*, **59** (1979), 153

P.P.M.M. Wittgen, C. Groeneveld, J.H.G.J. Janssens, M.L.J.A. Wetzels, G.C.A. Schuit, Hydrogenation of Olefins and Polymerization of Ethene over Chromium Oxide/Silica Catalysts II Interaction with H₂, *J. Catalysis*, **59** (1979), 175

P.P.M.M. Wittgen, C. Groeneveld, P.J.C.M. Zwaans, H.J.B. Morgenstern, A.H. van Heugten, C.J.M. van Heumen, G.C.A. Schuit, Hydrogenation of Olefins and Polymerization of Ethene over Chromium Oxide/Silica Catalysts III Hydrogenation of Olefins and H/D Exchange, *J. Catalysis*, **77** (1982), 360

C. Groeneveld, P.P.M.M. Wittgen, P. Lavrijzen, G.C.A. Schuit, Hydrogenation of Olefins and Polymerization of ethene over Chromia/Silica Catalysts, *J. Catalysis*, **82** (1983), 77

C. Groeneveld, P.P.M.M. Wittgen, H.P. Swinnen, G.C.A. Schuit, Hydrogenation of Olefins and Polymerization of ethene over Chromia/Silica Catalysts, *J. Catalysis*, **83** (1983), 346

D.A.G. van Oeffelen, J.H.C. van Hooff, G.C.A. Schuit, In situ Measurements of the Electrical Conductivity of Bismuth Molybdate catalysts during operation for the oxidative dehydrogenation of 1-butene, *J. Catalysis*, **95** (1985), 84

D.L. Hanson, J.R. Katzer, B.C. Gates, H.F. Harnsberger, G.C.A. Schuit, Supported Metal Catalysts from Cation Exchange Resins, *J. Catalysis*, **32** (1974), 204

Vincent I. Magnotta, Bruce C. Gates, G.C.A. Schuit, A Super Acid Polymer Catal. AlCl₃ on Polystyrene sulphonic Acid, *J.C.S. Chem. Comm.*, (1976), 342

D.H. Broderick, G.C.A. Schuit, B.C. Gates, The Sulfided Co/MoO γ -Al₂O₃ Catalyst, *J. Catalysis*, **54** (1978), 91

H.R. Kilanowsski, H. Teeuwen, V.H.J. de Beer, B.C. Gates, G.C.A. Schuit, H. Kwart, Hydrodesulfurization of Thiophene Benzothiophene, Dibenzothiophene and related

Compounds by sulfide CoO-MoO₃/ γ -Al₂O₃: Low Pressure Reactivity Studies, *J. Catalysis*, **55** (1978), 129

J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, J.H.C. van Hooff, Paramagnetic Platinum and Oxygen Species on Supported Platinum, *J. Catalysis*, **59** (1979), 273

H. Kwart, G.C.A. Schuit, B.C. Gates, Hydrodesulfurization of Thiophene, *J. Catalysis*, **61** (1980), 128

D.H. Broderick, A.V. Sapre, G.C.A. Schuit, B.C. Gates, Hydrogenation of Aromatic compounds catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃/ γ -Al₂O₃, *J. Catalysis*, **73** (1982), 45

A. Takeuchi, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, Fischer-Tropsch Product distribution for Rh/TiO₂, *J. Catalysis*, **82** (1983), 477

M.W. Vogelzang, C-L. Li, G.C.A. Schuit, B.C.A. Gates, L. Petrakis, Hydrodeoxygenation of 1-naphtol: activities and stabilities of molybdena related catalysts, *J. Catalysis*, **84** (1983), 170

G.I. Straguzzi, K.R Bischoff, T.A. Koch, G.C.A. Schuit, Isostructural antimonates in olefin oxidative dehydrogenation, *Appl. Catal.*, **25**, Vol. 1-2 (1986)

G.I. Straguzzi, K.B. Bischoff, T.A. Koch, G.C.A. Schuit, Selective oxidation containing antimony catalysts I Preparation and Characterization, *J. Catal.*, **103** (1987), 357

G.I. Straguzzi, K.R Bischoff, T.A. Koch, G.C.A. Schuit, Selective oxidation catalysts containing antimony I Selective oxidation of 1-butene and CO, *J. Catal.*, **104** (1987), 47

J.S. Walker, G.I. Straguzzi, W.M. Manogue, G.C.A. Schuit, Carbon monoxide and propene oxidation by ironoxides of auto-emission control, *J. Catal.*, **110** (1988), 288

P.M. Burban, G.C.A. Schuit, T.A. Koch, K.R Bischoff, Kinetics and Characterization of Bismuth Molybdate Catalysts. I A gradientless Partial Oxidation Reactor, *J. Catal.*, **126** (1990), 117

R.M. Burban, G.C.A. Schuit, T.A. Koch, K.B. Bischoff, Kinetics and Characterization of Bismuth Molybdate Catalysts. II Reaction studies over various Biomolybdates, *J. Catal.*, **126** (1990)

Books

Proceedings of the Third International Congress on Catalysis, Amsterdam 1964. North-Holland Publishing Company (1965).

President: J.H. de Boer; editors: W.M.H. Sachtler, G.C.A. Schuit and P.M. Zwietering.

Chemistry of Catalytic Processes, Mc Graw-Hill (1979).

Bruce C. Gates, James R. Katzer and G.C.A. Schuit.

Russian and Japanese Editions 1981.

Proceedings of the NATO advanced Study Institute on Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes, Noordwijkerhout, the Netherlands Aug. 19-31, 1979, Sijthoff and Noordhoff (1980).

Editors: Roel Prins and G.C.A. Schuit.

15 april 1993