

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	433	Vergadering der Nederlandse Chemische Vereniging. — Examens voor Analyst. — Secties.	
Dr. Ir. H. Hoog, Keuze en ontwikkeling van katalysatoren in de industriële chemie.		Mededelingen van verwante verenigingen	446
Boekbesprekingen	441	Mededelingen van verschillende aard	447
Ontvangen boeken	443	Vraag en Aanbod	448
Korte economische berichten	443	Aangeboden betrekkingen.	448
Personalía	444	Gevraagde betrekkingen	448
Verenigingsnieuws	445	Verbetering	448
Mededelingen van het Secretariaat. — 102de Algemene		Agenda van Vergaderingen	448

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Keuze en ontwikkeling van katalysatoren in de industriële chemie

door H. Hoog *)

66.097

Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam

Whereas in principle a catalyst for a new reaction might be selected through "intuition based on knowledge", the requirements set for catalysts used in industrial practice generally are so severe as to make a typical catalyst-development unavoidable.

In this article in the first place an analysis is given of these technical requirements, the most important properties for contact-catalysts being: activity, selectivity, life or simple regenerability and mechanical properties. Special attention is given to the importance of selectivity, which has been elucidated by examples taken from the field of cat. cracking, of ammonia-oxidation over platinum-rhodium catalysts and of methanol-oxidation over copper- and silver-gauze catalysts.

In the second part a survey is given of the various techniques which can be used for obtaining a catalyst with the desired properties. The difference between active substance and catalyst-support is discussed and the effect which may be caused by the choice of a carrier material on activity and selectivity of the final catalyst is a.o. demonstrated by the case of a number of vanadium-oxide catalysts for phthalic anhydride production.

Finally, examples of promoters and their action are given and an interesting combination consisting of chromium-oxide as the active material, aluminium-oxide as the „activating carrier" and potassium oxide as the promotor is described to illustrate promotor-action in the aromatization of aliphatic hydrocarbons.

Inleiding.

Toen men mij vroeg over bovengenoemd onderwerp een lezing te houden moest ik denken aan de anecdote, die wil, dat, wanneer Prof. Ipatieff — de bekende hoge druk- en katalyse-specialist — werd geraadpleegd met betrekking tot een katalysator voor een nieuw procédé, hij naar de kast stapte, op karakteristieke wijze de ene fles na de andere pakte, en orakelde: „This good catalyst, this no good catalyst". Ik kan U verzekeren, dat het zo eenvoudig niet is; men kan een katalysator voor een nieuw procédé vrijwel nooit kiezen, men moet dit belangrijke materiaal vrijwel steeds ontwikkelen naar

de eisen, die de te realiseren chemische reactie en de werkwijze stellen.

Het is nu mijn bedoeling U aan de hand van een aantal zeer uiteenlopende gevallen te demonstreren welk een enorme rol de juiste ontwikkeling van de katalysator in het eindresultaat speelt. Het daartoe strekkend materiaal werd voor een deel aan de literatuur ontleend, maar ik heb het — waar tegen publicatie geen bezwaar bestond — aangevuld met gegevens uit de eigen ervaring van de Shell-groep.

Definitie van een katalysator; toepassingsgebieden.

Hoewel misschien ten overvloede wil ik beginnen met in herinnering te brengen, dat een katalysator een stof is, die een chemische reactie versnelt en die uiteindelijk weer in de oorspronkelijke hoeveelheid en — globaal gesproken — de oorspronkelijke hoedanigheid wordt aangetroffen.

*) Voordracht, gehouden voor de Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie van de Nederlandse Chemische Vereniging en de Afdeling voor Chemische Techniek van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs op 18 December 1948 te Amsterdam.

We kunnen twee gevallen van katalyse onderscheiden, nl.: „homogene katalyse”, waarbij de reagerende stoffen en de katalysator één fase vormen, en „heterogene katalyse”, waarbij de katalysator een afzonderlijke fase vormt. De laatste is van technisch standpunt uit verreweg het belangrijkste. Wanneer hierbij de katalysator een vaste stof is en de reagerende stoffen in dampfase aanwezig zijn spreekt men ter nadere precisering nog van „contact-katalyse”.

Hoewel Dr. Visser enkele jaren geleden in een lezing voor de Nederlandse Chemische Vereniging¹⁾ uitvoerig is ingegaan op het technische toepassingsgebied van katalysatoren, is het misschien toch verstandig nog even in de herinnering te roepen op welke gebieden de toepassing van katalyse reeds successen heeft geboekt.

Schematiserend is het zo, dat, nadat aanvankelijk de anorganische zware industrie het voornaamste toepassingsgebied was, waarbij wij slechts contact-zwavelzuur, salpeterzuur en ammoniak behoeven te noemen, vóór en omstreeks de eerste wereldoorlog de organische zware industrie met de vetharding, methanol en phtaalzuuranhydride is gevolgd. Daarop is door de tweede wereldoorlog een fantastische verdere uitbreiding op het gebied der organische producten veroorzaakt, zoals de butadien-synthese op basis van carbide en de productie van grondstoffen voor plastics (styreen, nylon bijv.). In deze derde periode zien wij bovendien de katalytische synthese van vloeibare brandstoffen en van butadien op basis van petroleum tot ongekende groei komen. Het valt nog niet te zeggen wat de toekomst zal laten zien, maar een belangrijke verdere uitbreiding van de productie van organische chemicaliën (met name van alcoholen op basis van olefinen en/of watergas) en mogelijk ook een nieuwe bloei van de synthese van vloeibare brandstoffen, lijkt al wel te voorspellen.

Bijzonder spectaculair is wel de ontwikkeling in de U.S.A. geweest:

	1940	1945
Phtaalzuuranhydride	26.000 t/jaar	56.000 t/jaar
Methanol	170.000 „	221.000 „
Kat. kraken	150.000 bbls/dag **)	1.000.000 bbls/dag
Alkylatie	10.000 „	140.000 „
Butadien	0	500.000 t/jaar

**) 1 barrel = 160 liter.

In de genoemde voorbeelden overwegen de gevallen der „contact-katalyse” en U zult het dus billijken, wanneer we ons bij het verdere betoog beperken tot dit type katalysatoren.

Analyse van de eisen te stellen aan een technische katalysator.

Wat zijn nu de eisen, die men aan een technische katalysator moet stellen?

Daar is in de eerste plaats, zoals vanzelf spreekt, de eis van *activiteit*; de katalysator moet werkzaam zijn onder condities, waarbij de thermodynamisch bepaalde evenwichtsligging gunstig is. Uiteraard kan het ook dan nog nodig zijn de natuur te helpen en zo ziet men dan ook, dat bij de ammoniak-synthese, de methanol-synthese en niet te vergeten de hydrering van koolwaterstoffen, technisch hoge drukken van tenminste enkele honderden atmosferen worden toegepast om het feit te compenseren, dat de gebruikte

katalysatoren eerst recht werkzaam zijn in een temperatuurgebied waar de evenwichtsligging (die bij hogere temperaturen steeds ongunstiger wordt) reeds zeer ongunstig zou zijn wanneer bij atmosferische druk werd gewerkt. Wanneer men evenwel een veel actievere katalysator kan vinden, die het mogelijk maakt bij lagere temperatuur te werken, kan ook de druk aanzienlijk gereduceerd worden.

Een typisch voorbeeld hiervan biedt de voor de bereiding van vliegbenzine wel op grote schaal toegepaste hydrering van sterk vertakte octenen tot iso-octaan, waarbij in sommige installaties (I.G.-ontwerp) met een Ni-W-S-combinatie bij 250—300° C en in andere met een Ni-majolica-katalysator bij 150—200° C (Shell Development-ontwerp) wordt gewerkt. De druk moet dan in het eerste geval ca. 100 at bedragen om volledige verzadiging te bewerkstelligen en kan in het tweede geval tot enkele atmosferen beperkt blijven.

Activiteit alleen is echter niet voldoende, want er zijn nog een drietal andere eisen, die van ten minste evenveel belang zijn, en waarvan de meest essentiële wel is: *selectiviteit*.

Het is toch meestal zo, dat men uitgaande van een gegeven grondstof verschillende eindproducten kan bereiken. En het is nu juist het wezen der katalytische chemie, dat men door het gebruik van de juiste katalysator dat reactieverloop selecteert, dat het gestelde doel het best benadert.

Een zeer sprekend voorbeeld vindt men in de studie die Dr. Greensfelder (Shell Development Company) gemaakt heeft van het katalytische kraken. Hij heeft aangetoond, dat verschillende materialen, die alle een zeer hoog toegankelijk oppervlak („surface area” van enkele honderden m²/g) bezitten, een bijzonder grote versnelling van het kraken van koolwaterstoffen teweeg brengen, zodat de reactiesnelheid vele tientallen malen zo groot als bij thermische kalking bij dezelfde temperatuur en druk kan zijn.

Rate of cracking of cetane.

500° C
Atmospheric Pressure

Catalyst	Relative space velocity for a given conversion
No (Quartz)	1
Activated Alumina	50
Silica-Alumina-Zirconia	150
Activated Carbon	600

Greensfelder, Voge and Good
Shell Development Company

Het reactiebeeld is bij de gebruikte stoffen, actieve kool, aluminiumoxyde en een aluminiumoxyde—zirconoxyde—siliciumoxyde-combinatie echter volkomen verschillend (fig. 1).

Terwijl over actieve kool *n*-hexadecaan omgezet wordt in een compleet gamma van brokstukken, waarbij men voor geen enkele molecuulgrootte een bijzondere voorkeur waarneemt, heeft men bij de silica „meng-katalysator” een opvallend hoge productie aan C₃ en C₄ en is ook de hoeveelheid C₅ en C₆ nog relatief groot.

Het aluminiumoxyde staat daar tussen in. Voorts is steeds de productie-distributie volkomen afwijkend

van die bij de zuiver thermische kalking, waar overwegend CH_4 en C_2 worden gevormd! Wanneer men meer in detail op de product-samenstelling ingaat, blijken er bovendien nog vele andere verschillen te zijn, bijv. wat betreft de onverzadigdheid.

Het is nu deze „richtende werking”, die een katalysator belangrijk maakt, en in de praktijk spreken we technisch alleen van *katalytisch kraken* wanneer

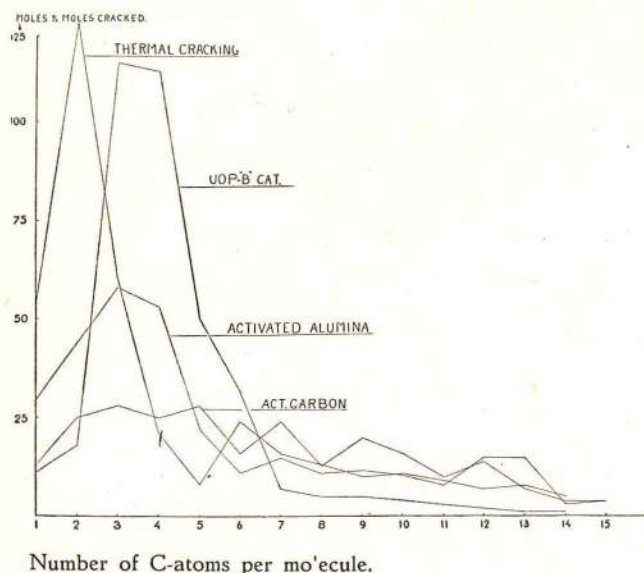


Fig. 1. Product distribution in cracking of cetane.

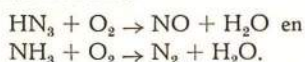
500° C. Atmospheric pressure
Abt. 65% conversion for all catalyst's
32% conversion for thermal cracking.

Greensfelder, Voge and Good.
Shell Development Company

men het reactiebeeld van de aluminium—zirconium—siliciumoxyde-katalysator bereikt. Dit is het beeld, waarbij een maximum rendement aan hoogwaardige benzine-koolwaterstoffen wordt verkregen.

Om nu niet alleen dicht bij huis te blijven, wil ik ook nog een voorbeeld van selectiviteit geven op een geheel ander gebied. *Handforth en Tilley* van de Dupont de Nemours Company hebben in een zeer fraaie publicatie²⁾ laten zien hoe men bij de oxydatie van NH_3 tot NO het rendement van de reactie kan verhogen door niet van zuiver platina als katalysator gebruik te maken, maar door het platina te allieren met andere metalen. Rhodium is als zodanig het beste en de gunstigste resultaten, wat mechanische en chemische eigenschappen aangaat, worden bereikt met een combinatie van 90% platina en 10% rhodium.

Bij toenemend Rh-gehalte en overigens constante condities wordt een steeds hogere efficiency van de omzetting bereikt. Men heeft immers te maken met de concurrerende reacties



Blijkbaar wordt door het „inbouwen” van het rhodium de selectiviteit van de katalysator beïnvloed. Bovendien constateert men nog een ander effect: het verdampen of wegeroderen van de katalysator-gazen wordt door het gebruik van een rhodium-alliage aanzienlijk verminderd, zodat de bedoelde toevoeging ook in dit opzicht gunstig werkt.

Deze eis van selectiviteit is zo belangrijk, dat ik

met nog een derde voorbeeld wil laten zien hoe men soms reeds door een simpele keuze van het katalytische materiaal tot meer of minder goede resultaten kan komen. De oxydatie van methanol tot formaldehyde is evenals de zo juist besproken oxydatie van ammoniak een reactie, die men over metaal-katalysatoren kan uitvoeren. Bij de omzetting treedt ook ontleding van het formaldehyde onder vorming van CO en een totale oxydatie tot CO_2 op. Het is uiteraard zaak de laatste reacties zoveel mogelijk te onderdrukken en de partiële omzetting op de voorgrond te brengen. Terwijl nu zowel koper als zilver in de metaalvorm (dus zonder toevoegingen) katalysatoren voor deze reactie zijn, blijkt het zilver aanzienlijk selectiever te werken, zodat het uiteindelijke rendement van de reactie hoger is.

In het voorbijgaan wil ik U even wijzen op de overeenkomst tussen de oxydatie van ammoniak en die van methanol. Het zijn beide reacties, die zich met zeer grote snelheid afspelen, zodat de reactietijd in de orde van een honderdste seconde ligt. Dit heeft tot consequentie, dat er praktisch geen tijd beschikbaar is voor het naar binnen diffunderen in een poreuze katalysatormassa en dat daardoor uitsluitend het buitenste oppervlak van het contact werkzaam is.

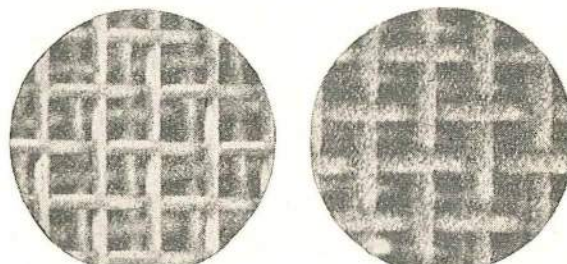


Fig. 2. Metal catalysts for oxidation.

$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$
850°—900° C
90 Pt—10 Rh alloy.
80 mesh 0.003" wire gauze
Rogers' Industrial Chemistry 1946.

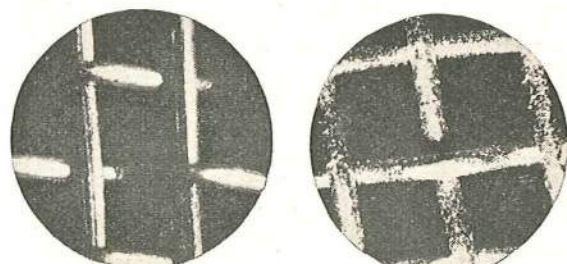


Fig. 3. Metal catalysts for oxidation

$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{O}} \text{HC}=\text{O}$
550—600° C
Ag
30 mesh 0.008" wire gauze
Keulemans and Visser, Bataafsche Petr. Mij.

Men ziet technisch dan ook af van het gebruik van poreuze massa's en werkt met metalen als zodanig in de vorm van gazen of een dunne laag korrelig materiaal. Dat overigens het katalyseren van een reactie aan zo een katalysator-oppervlak niet ongemerkt voorbijgaat, mogen de volgende foto's (fig. 2

en 3) illustreren, die zowel bij een platina-rhodium-gaas- als bij een zilvergaas-katalysator een merkwaaardige erosie van het oppervlak te zien geven. Het is niet ondenkbaar, dat ook bij dit type contactstof een alterneren van adsorptie van zuurstof, gevolgd door desorptie na botsen met het te oxyderen substraat, de oorzaak voor een langzame chemische corrosie van het oppervlak is.

Ook al is een katalysator actief en selectief, dan nog is niet voldaan aan de voorwaarden, die wij in de techniek moeten stellen.

De derde eis, die al weer van niet minder belang dan de vorige is, is dat het contact een behoorlijke „levensduur” moet bezitten. Bij een stof als platina spreekt deze eis vanzelf, maar ook bij relatief goedkope materialen kan men zich niet veroorloven de katalysator na korte tijd uit de reactie-ruimte te moeten verwijderen. Elke onderbeking van een continu proces — en de chemische industrie werkt nu eenmaal meestal het goedkoopst met continue processen — kost veel geld en het is reeds om die reden, dat de levensduur in tijd uitgedrukt voldoende lang moet zijn. Voor contactstoffen, die weliswaar geen zeldzame elementen bevatten, maar op grond van hun bereidingswijze toch nog altijd vrij duur zijn, is het om economische reden ook noodzakelijk, dat de levensduur per eenheid omgezette grondstof of per eenheid geproduceerd product voldoende lang zij.

Het is dan ook zo, dat de in de techniek gebruikelijke contacten of een levensduur van duizenden uren hebben (de phtaalzuuranhydride-katalysatoren van de I.G. Farben zijn na 10 jaar gebruik nog niet uitgewerkt; wij kennen hydreerkatalysatoren, die na tienduizenden bedrijfsuren onder zware belasting nog hun volle activiteit bezitten), of, indien men het in een andere maat wil uitdrukken, een zeer hoge productie aan reactie-product per eenheid katalysator veroorzaken (een synthetische ammoniak-katalysator kan duizenden malen zijn eigen gewicht produceren, een ammoniak-oxydatie-katalysator zelfs enige miljoenen malen zijn eigen gewicht aan ammoniak omzetten), dan wel op eenvoudige wijze ter plaatse geregenereerd kunnen worden, zodat de totale levensduur weer zeer groot wordt.

Wat dit laatste betreft, kennen wij in de olie-industrie verschillende processen, waarbij men afwisselend de chemische reactie uitvoert en de katalysator regenereert. Meestal gaat het daarbij om het verwijderen van koolstofachtig materiaal uit de katalysatorporiën en wordt de regeneratie uitgevoerd door afbranden met een zuurstofhoudend gas.

De vierde factor, van belang bij technische katalysatoren, is de *mechanische kwaliteit* van het contactmateriaal.

Wij hebben reeds gezien hoe men in het geval van zeer snelle reacties met gazen of dunne lagen van metaalkorrels kan werken, waarbij dus de vormgeving is vastgelegd. Meestal echter brengt men de contactmassa in reactoren met meer of minder hoge bedden en is het mogelijk, dat door de druk van de vulling de onderste lagen verpulveren. Dit brengt echter een sterke vergroting van de weerstand voor de doorstromende reagerende stoffen met zich mede, welk effect men meestal tot iedere prijs wil vermijden. Het wordt dan een zaak van de gegeven mogelijkheden of men de katalysator voldoende mechanische sterkte

kan geven om één hoog katalysatorbed mogelijk te maken, dan wel of men met een mindere sterkte der katalysatordeeltjes genoegen zal nemen en de reactor door het aanbrengen van roosters in meer bedden zal onderverdelen.

Het is moeilijk om cijfers te geven voor de minimale sterkte, die een technisch katalysator-tablet moet hebben; bovendien wijken de eisen onderling uiteen in verband met de juist genoemde verschillen in reactorbouw en zijn ook verschillende maatschappijen niet alle even streng. In het algemeen kan men zeggen, dat werkelijk sterke katalysator-tabletten een vergruizingskracht van ten minste 5—10 kg per tablet vereisen en dat zij bij een slijtageproef, waarbij men de katalysator in een soort kogelmolen roteert, niet meer dan enkele procenten stof mogen geven na een proef van 1 uur.

In verband met het boven opgemerkte over het gebruik van regeneratieve processen, wil ik niet nalaten nog even de aandacht te vestigen op de daardoor somtijds veroorzaakte speciale eis van vormgeving en sterkte. In de oorlog toch heeft men een uitvoeringsvorm tot ontwikkeling gebracht, waarbij de katalysator als een dichte stofwolk in het reactie-milieu verkeert, vervolgens min of meer bedekt met koolachtig materiaal naar een regeneratieruimte wordt getransporteerd en daar weer als een dichte stofwolk, nu in een lucht-milieu, wordt geregenereerd. Deze „fluid-technique”, die vooral bij de ontwikkeling van het katalytische kraak-procédé een belangrijke rol heeft gespeeld, vereist niet alleen, dat de katalysatordeeltjes in een bepaald korrelgroottegebied liggen, ongeveer overeenkomende met 20—120 μ , maar ook, dat de deeltjes bij voorkeur vrij sterk, en nog liever: rond en sterk zijn. U begrijpt, dat dit wel zeer speciale vormgevingseisen zijn, waaraan de industrie overigens heeft kunnen voldoen. Men is er zelfs in geslaagd om een materiaal bestaande uit microscopisch kleine bolletjes, de z.g. „micro-spheroidal catalyst” te bereiden.

Na het behandelen van de vier eisen, te stellen aan technische katalysatoren, zal het nu wel duidelijk zijn geworden, dat zij alle uiteindelijk hun betekenis krijgen in het licht van de centrale kwestie: Wat zijn de kosten van de katalytische werkwijze?

De activiteit bepaalt de grootte van de apparatuur, die voor een gegeven jaarproductie noodzakelijk is; de selectiviteit bepaalt de hoeveelheid grondstof, die door ongewenste reacties verloren gaat; de levensduur bepaalt de vervangingskosten aan verse katalysator, die voor een gegeven productie noodzakelijk is en de mechanische sterkte tenslotte is primair van betekenis voor het ontwerp van de te gebruiken apparatuur en kan van invloed zijn op de bouwkosten, en kan secundair zijn effect uitoefenen op de stromingsweerstand en daardoor op de vereiste pomp- en compressie-energieën.

Discussie van de praktische middelen, die bij de ontwikkeling van katalysatoren toepassing vinden.

Na deze analyse van de ons interesserende factoren kunnen wij overgaan tot de bespreking van het probleem gesteld in de titel van deze voordracht: Hoe komt men nu tot de keuze, dan wel hoe ontwikkelt men een katalysator, die aan de behandelde eisen voldoet?

Om het maar heel kort te zeggen: het is een kwestie van intuïtie en ervaring, aangevuld met theoretische kennis en uitgebreid met een gewoonlijk zeer grote dosis empirie.

Gemeenlijk kan men op grond van zijn en anderer vroegere ervaringen (zie bijv. de bijna 350 pag. verzameltabellen in *Egloff „Catalysis”*³⁾, voor een gegeven reactie wel aanwijzen welke materialen katalytisch actief zullen zijn; over de selectiviteit valt in het algemeen minder te zeggen, evenals over de levensduur. Over de mogelijkheden om een grote selectiviteit en een lange levensduur te bereiken leert de theorie der katalyse, door Visser in 1943 reeds zo uitvoerig behandeld, ons wel het een en ander, maar het „eind-ontwerp” kan toch pas verkregen worden door moeizaam variëren van bestanddelen en bereidingstechniek.

Technische katalysatoren bestaan in de regel niet uitsluitend uit het „actieve materiaal”, doch bevatten gewoonlijk meer componenten. Bij dergelijke „mengkatalysatoren” kan men nu weer verschillende gevallen onderscheiden.

In de eerste plaats is het mogelijk, dat een katalytisch zeer actief materiaal wordt gebruikt tezamen met een katalytisch inert materiaal. Dit laatste kan men dan met recht een „drager” noemen. De functie van de drager kan velerlei zijn. Zijn betekenis kan liggen in het feit, dat het actieve materiaal zeer duur is en dat men het met het oog op een gemakkelijker hanteren wel gaarne met een goedkope stof wil verdunnen; het is ook mogelijk, dat de drager om redenen van vormgeving noodzakelijk is.

Maar in het algemeen is het toch zo, dat de drager niet aan de geïdealiseerde definitie voldoet en wel degelijk een effect uitoefent op het gedrag van het eigenlijke actieve materiaal. Het gevolg hiervan kan dan zijn, dat men met aanzienlijk minder actieve stof toch eenzelfde totaal-effect kan bereiken, bijv. doordat de actieve substantie over een groot toegankelijk oppervlak wordt „uitgesmeerd”. Ook is het mogelijk, dat door toevoeging van de tweede component een grote verlenging van de levensduur wordt bereikt.

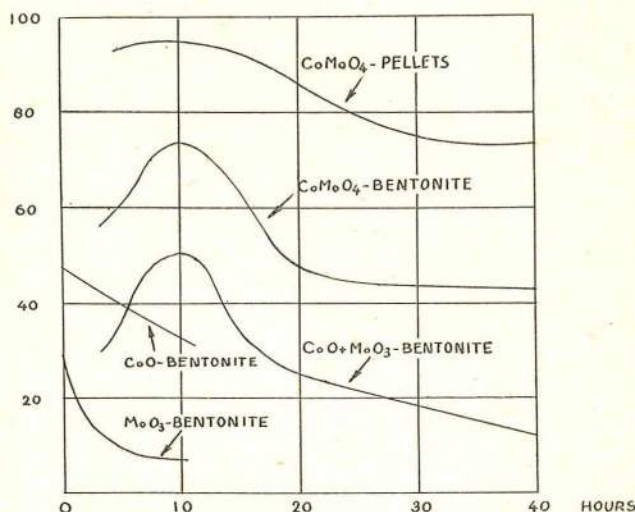
Hoezeer de geaardheid van de drager de totale activiteit bij gelijkblijvende globale samenstelling van de mengkatalysator kan beïnvloeden, hebben *Archibald* en *Greensfelder* (Shell Development Company) laten zien aan katalysatoren die Cr_2O_3 als actief materiaal in een concentratie van ca. 10 %, Ce en K als „promotoren” in een concentratie van enkele procenten en Al_2O_3 als drager bevatten. Door Al_2O_3 -hydraat vóór bereiding van de katalysator volkomen te ontwateren en om te zetten in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wordt een verhoging van de uiteindelijke katalysator-activiteit van zeker 30 % veroorzaakt, in vergelijking met bereiding op basis van het niet gecalcineerde hydraat.

Een mogelijk sprekender voorbeeld van het belang van de juiste katalysator-samenstelling troffen wij aan in het werk van de Union Oil Company of California, welke heeft laten zien (figuur 4), dat voor het hydreren van zwavel in zwavelhoudende benzines zowel CoO als MoO_3 actieve stoffen zijn, maar een combinatie actiever is, terwijl een top-effect wordt verkregen door niet met een fysisch samenbrengen van CoO met MoO_3 en de drager te volstaan, maar door met de chemische verbinding cobaltmolybdaat te werken. Wij kunnen deze wederzijdse beïnvloeding

van CoO en MoO_3 uit onze eigen ervaringen volkomen bevestigen⁴⁾.

Ik mag hier wel weer naar de lezing van Visser verwijzen om U de verklaring van een dergelijk verschijnsel via de vorming van mengkristallen of wellicht juist via de voorkoming van de vorming van mengkristallen in herinnering te roepen.

%SULPHUR REDUCTION.



A. C. Byrns, W. E. Bradley and M. W. Lee.
Union Oil Cy of California.

Fig. 4. Hydrodesulphurization of Santa Maria Valley. P.D,

650 ° F
1 atm
0.5 L.H.S.V.
400 H_2 L/KG
3.0 % S in feed 200—300 ° F

In de derde plaats kan het gebruik van een tweede of van meer componenten ook een belangrijke invloed op de selectiviteit van het reactie-verloop uitoefenen, zodat wederom per eenheid actief materiaal meer gewenst product wordt geproduceerd.

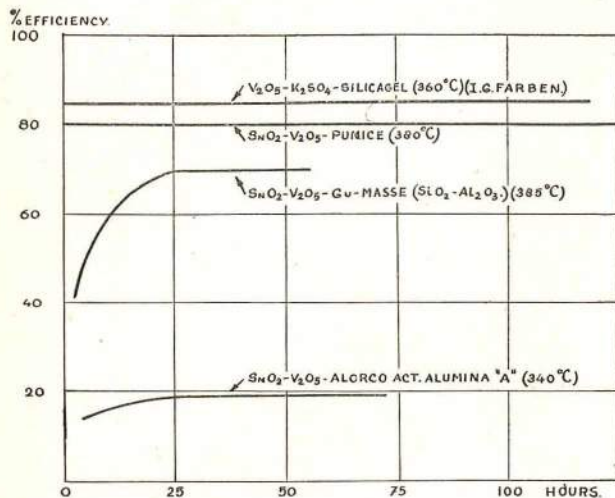
Uit onze eigen ervaring willen wij als voorbeeld noemen een onderzoek op het gebied van de oxydatie van naphthaline tot phtaalzuuranhydride, waarbij als actief materiaal een combinatie van SnO_2 en V_2O_5 werd gekozen. Wanneer dit actieve materiaal werd gebruikt tezamen met „activated alumina”, werd een buitengewoon actieve, reeds bij 340° C de oxydatie katalyserende katalysator verkregen, die overigens het niet geringe nadeel had, dat 80 % van de ingevoerde naphthaline totaal tot CO_2 en H_2O werd geoxydeerd en slechts 20 % in het gewenste product werd omgezet (fig. 5).

Een cementachtig materiaal, uit SiO_2 en Al_2O_3 bestaande, dat een aanmerkelijk lager oppervlak had dan het „activated alumina”, gaf reeds een aanzienlijk beter beeld te zien. De combinatie was weliswaar wat minder actief (reactietemperatuur ca. 385° C), maar was veel selectiever (ca. 70 % partiële oxydatie).

Het beste resultaat verkregen wij met een zeer „ordinaire” drager, en wel met puimsteen, waarbij de selectiviteit 80 % bedroeg. De levensduur van deze katalysator was zeer groot.

In de grafische voorstelling hebben wij bovendien de gegevens voor de gebruikelijke I.G. werkwijze opgenomen, waarbij een efficiency van zelfs 86 % werd behaald en de katalysator een levensduur van vele

jaren had. Dit effect werd bereikt door K_2SO_4 aan de V_2O_5 -silicagel katalysator toe te voegen, waarbij overigens de activiteit aanzienlijk terugloopt, zodat de in Duitsland gebruikelijke naphthaline-doorvoersnelheid een factor lager is dan die welke wij bij onze combinatie kunnen toepassen.



Schuit, De Boer and Hoog.
B.P.M.

Fig. 5. Selectivity of catalyst for oxidation of naphthalene to phthalic anhydride.

Naphtalene converted into phthalic and maleic anhydride at virtually complete Naphtalene conversion.

Een goede naam voor de bestanddelen van dergelijke meer-componenten katalysatoren is er eigenlijk niet. Het onderscheid tussen „actieve stof” en „drager” is dan ook betrekkelijk vaag. Ik zou willen voorstellen hier de naam „activerende drager” in te voeren.

Wanneer echter de toevoeging van een bepaalde stof aan een actief materiaal bij lage concentratie reeds een kwantitatief belangrijke verbetering in activiteit veroorzaakt, ondanks het feit, dat de toevoeging zelf ten aanzien van de onderhavige reactie katalytisch inert is, dan kan de toevoeging bezwaarlijk nog „drager” genoemd worden en spreekt men liever van „promotor”. Wij zouden dus het begrip „promotor” willen beperken tot die component in een mengkatalysator, die reeds in geringe concentratie een belangrijk effect op het totale katalytische gedrag uitoefent.

Het effect behoeft niet uitsluitend in een verhoging van de activiteit te bestaan, maar kan ook in een gewijzigde selectiviteit tot uiting komen en zelfs in een totaal gewijzigd reactiebeeld. Een voorbeeld van dit laatste vindt men bij de methanolsynthese, welke door een toevoeging van enkele procenten alkali aan de $ZnO-Cr_2O_3$ katalysator in de richting van de isobutanolsynthese wordt verschoven. Ook de Fischer-Tropsch koolwaterstofsynthese kent het verschijnsel.

Door het gebruik van ijzer als actieve katalysator-component tezamen met dragers en promotoren en door variaties in de gevolgde bereidingstechniek blijkt een buitengewoon grote spreiding in de aard van de gevormde reactieproducten onder volkomen gestandaardiseerde reactie-omstandigheden te kunnen worden veroorzaakt⁵⁾.

Hoezeer de ontwikkeling van katalysatoren ook een zaak van empirie en „based on knowledge”

(Dr. O. Beeck) moge zijn, steeds moet er een intieme wisselwerking bestaan tussen de katalysator-expert en de „chemical engineer”, die de apparatuur voor de te katalyseren reactie moet ontwerpen.

Een factor, die de keuze van een katalysator bepaalt en die wij in onze analyse hebben weggelaten omdat hij ons in een ander vlak brengt, is nl. de „responsie” van een bepaalde katalytische combinatie op de toe te passen reactiecondities. Door dit element te verwaarlozen zou men tot volkomen verkeerde conclusies kunnen geraken. Aan deze uitspraak zonder meer heeft U wellicht niet veel houvast, maar ik hoop U dit duidelijk te maken aan de hand van een studie, die door de Shell Development Company is uitgevoerd over de omzetting van paraffinen en naphthenen in aromaten. Het is uit Russisch werk, dat reeds van 1936 dateert en ook uit onze eigen onderzoeken bekend, dat Cr_2O_3 en ook MoO_3 actieve

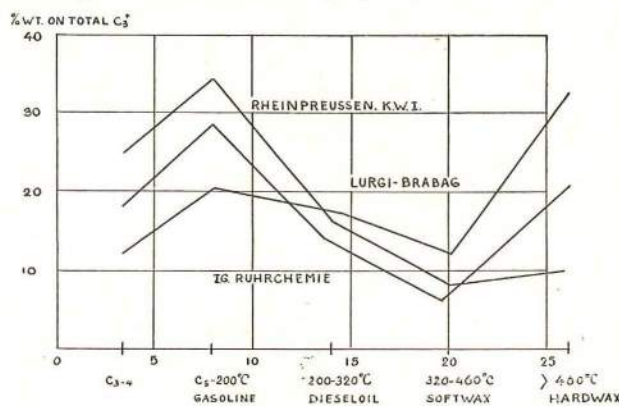


Fig. 6. Fischer Tropsch Synthesis.
Product distribution obtained in Reichsamt versuch 1943.

Temp. : 180–220 ° C
Pressure : 10 atm
Gas : $H_2/CO = 127$
G.H.S.V. : Abt. 110.
Catalyst : Iron cat with

katalysatoren zowel voor de dehydrering van hydro-aromaten tot aromaten als voor de cyclisering van paraffinen tot aromaten zijn. Dr. Greensfelder heeft nu een gepromoveerde $Cr_2O_3-Al_2O_3$ katalysator

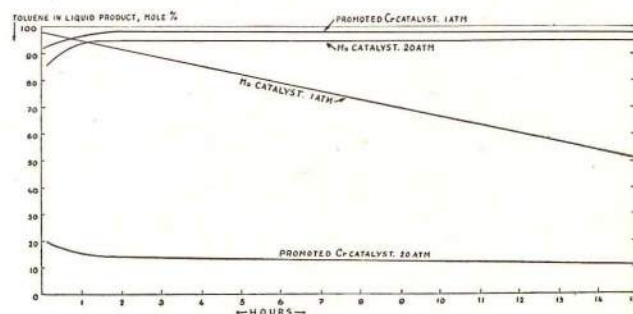


Fig. 7. Dehydrogenation of methylcyclohexane.

Greensfelder, Archibald and Fuller.
Shell Development Comp.

vergeleken met een $MoO_3-Al_2O_3$ katalysator, een vergelijking die volkomen in het voordeel van de Cr_2O_3 -combinatie uitvalt, wanneer men de reactie bij atmosferische druk uitvoert, maar die aan de andere kant de Cr_2O_3 -katalysator als onbruikbaar kwalificeert, wanneer men bij 20 at zou willen werken (fig. 7 en 8).

De „chemical engineer” nu zal geen genoegen nemen met modelproeven waarbij zuiver *n*-heptaan en zuiver methyl-cyclo-hexaan als grondstof worden gebruikt en zal weldra vinden, dat met praktische benzenes bij atmosferische druk werkend zowel over de Cr_2O_3 - als over de MoO_3 -combinatie een snelle activiteitsdaling optreedt tengevolge van vergiftiging door de aanwezige vijftring-naphtenen. Men kon nu verwachten deze vergiftiging te zullen onderdrukken door toepassing van waterstofdruk en zodoende was het gewenst om elk verder katalysator-ontwikkelingswerk op dit terrein reeds vanaf het begin uit te voeren onder een zekere waterstofdruk, zodat aan de door de chemical engineer te stellen voorwaarde zou zijn voldaan. In de praktijk wordt het hydroforming

zien wat ook Visser reeds in 1943 heeft uiteengezet. Door niet met zuiver Cr_2O_3 te werken, maar door het Cr_2O_3 te coprecipiteren met Al_2O_3 bereikt men een katalysator-structuur, die met een aanzienlijk hogere activiteit en bovendien met een veel grotere thermosta-biliteit correspondeert. Het is duidelijk uit de vorm van de curve, de „kameelrug”, dat het Al_2O_3 in deze stellig niet als een inerte verdunning functionneert en hoewel het het dispergerende effect van de drager

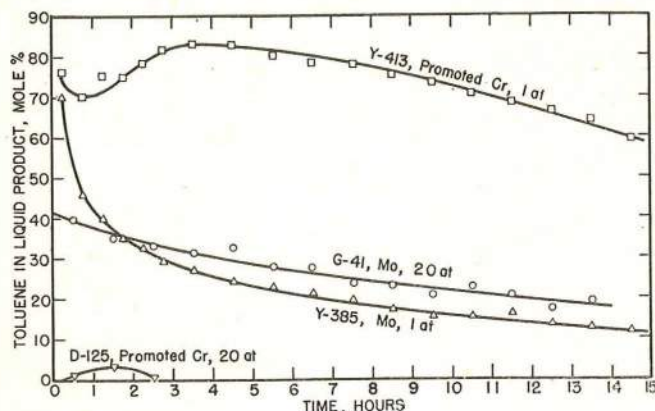


Fig. 8.

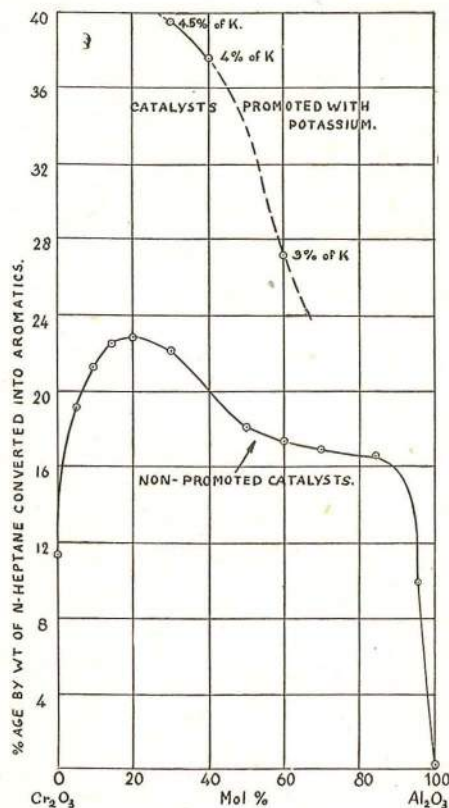
Greensfelder, Archibald and Fuller.
Shell Development Company.

proces dan ook steeds onder waterstofdruk en dan uiteraard niet over een Cr_2O_3 — Al_2O_3 -, maar over een MoO_3 — Al_2O_3 -katalysator uitgevoerd.

Dit element maakt het geheel natuurlijk gecompliceerder dan ik het tot hertoe had voorgesteld en om het beeld tot besluit van dit betoog nog te vervolledigen zou ik er nog aan toe willen voegen, dat, wanneer men nu maar combinaties van Cr_2O_3 en Al_2O_3 gebruikt, die niet zoals Greensfelder's katalysatoren slechts 10 % van het actieve materiaal bevatten, maar daaraan veel rijker zijn (ca. 50 % of meer), men cycliseer-katalysatoren verkrijgt, die ook onder waterstofdruk actief zijn en een bevredigende omzetting teweegbrengen (Laboratorium Amsterdam der B.P.M.).

Vermoedelijk is het zo, dat het Cr_2O_3 , wanneer het in de fysisch juiste modificatie verkeert, een zeer sterk geactiveerde adsorptie van waterstof vertoont. Wanneer men nu met een katalysator met laag Cr-gehalte werkt, zijn alle actieve plaatsen van het Cr_2O_3 -oppervlak bij hogere druk volledig met waterstof bezet. Wanneer men met een hoog Cr_2O_3 -gehalte werkt, worden er kennelijk door de bereidingstechniek voldoende actieve centra gevormd, die van een iets andere geaardheid zijn en daardoor een minder sterke tendenz tot bedekking met waterstof hebben, zodat er plaats voor de overgevoerde heptaanmoleculen overblijft.

Deze Cr_2O_3 -katalysator met hoog gehalte is overigens een zo fraaie compilatie van allerlei effecten, die ik hiervoor heb besproken, dat ik U tot besluit dit beeld niet wil onthouden. De volgende figuur (fig. 9) laat in de eerste plaats nog eens grafisch



Visser, Engel and Hoog
B.P.M.

Fig. 9. Cyclisation of N-Heptane over Cr_2O_3 — Al_2O_3 catalysts promoted with KOH.

465 ° C.
Atmospheric pressure.
Contacttime 16 sec.
Working period 46 hours.

heeft en ook op de mechanische eigenschappen van de uiteindelijke katalysator invloed uitoefent, kan men het toch zeker geen „drager” in engere zin noemen, maar is het een typische „activerende drager”.

Daarenboven hebben wij geconstateerd, dat de toevoeging van alkalizouten aan de combinatie Cr_2O_3 — Al_2O_3 , onverschillig voor de verhouding, waarin deze beide componenten aanwezig zijn, altijd een aanvankelijk lager activiteitsniveau veroorzaakt, maar dat, wanneer men de experimenten lang genoeg voortzet, een onmiskenbaar inductie-verschijnsel optreedt en bij tegenwoordigheid van alkali een hogere en bredere „activiteitsrug” wordt bereikt. Bij vergelijking van de gemiddelde activiteit over een langere werkperiode vindt men dan ook een duidelijke activiteitsverhoging door de aanwezigheid van alkali. Dit effect vertoont een maximum als functie van de hoeveelheid alkali-toevoeging en de top bleek steeds geconstateerd te worden wanneer 12 atomen K per 100 atomen Co waren toegevoegd. Waar de alkali-

concentratie in de uiteindelijke katalysator dus niet meer dan enige gewichtsprocenten bedroeg, menen wij deze component met recht als een promotor te mogen beschouwen.

Eindopmerking.

Ik wil dan eindigen met de opmerking, dat vroeger het terrein der katalyse een gebied voor romantische chemici moge zijn geweest (naar het woord van Professor Reinders) maar dat de *hedendaagse katalytici evenzeer door de realiteit van de kosten van hun proces als door de romantiek van het onverwachte zijn geboeid*.

Discussie.

Vraag van Dr. Staverman:

Als de katalysator alle CH_3 -groepen los maakte, zou men een curve kunnen constateren van hoeveelheden der verschillende koolwaterstoffen. Is het nu zo, dat er in de resultaten met silica-alumina-zirconium meer voorkeur is voor C_3 — C_6 dan volgens die theoretische curve? Pas dan kan men van *selectiviteit* spreken.

Antwoord: Berekeningen als door vraagsteller bedoeld zijn inderdaad uitgevoerd en hebben uitgewezen, dat het beslist nodig is om voor het typische beeld der katalytische kraking over zure katalysator-oppervlakken met bepaalde voorkeursplaatsen voor de breuk rekening te houden, daar er anders geen sprake is van de experimenteel geconstateerde product-verdeling. Bovendien zou ik erop willen wijzen, dat, zelfs al zou een dergelijke theoretische curve overeenstemmen met die met silica-alumina-zirconium-katalysator verkregen, men toch nog van de selectiviteit van de katalysator kan spreken, wanneer men nl. het beeld vergelijkt, dat men bij een zuivere thermische kraking of bij kraking over Al_2O_3 bereikt.

Vraag Dr. D. W. van Krevelen:

1. Hoe bereidt men micro-spheres?
2. Berust de drukafhankelijkheid van de katalysator-activiteit alleen op verschijnselen van selectieve adsorptie?
3. Kan er iets worden gezegd over de promotorwerking van alkalizouten? Bestaat hier een theoretische interpretatie van hun werking? Zijn ze in het rooster opgenomen, of alleen aan het oppervlak?

Antwoord: 1. De micro-sferoidal catalyst kan bereid worden door verstuuving. Er is veel ontwikkelingswerk op dit terrein verricht door de Shell Dev. Co. Een beschrijving kunt U vinden in British Patent 586.945 „Catalytic Processes” van Shell Development Company.

2. Het beeld zoals ik het heb beschreven is inderdaad te simplistisch. Naast de mogelijkheid van selectieve adsorptie hebben wij bij de dehydrerings- en cycliseringsreacties nl. zeer uitgesproken te maken met een invloed van de druk op de vorming van tussenproducten. Het zou echter enerzijds te ver voeren hierop in alle details in te gaan en anderzijds moet ik toch wat betreft de adsorptie-kant het antwoord schuldig blijven, maar kan slechts opmerken, dat in elk geval chroomoxyde-katalysatoren een zeer hoge geactiveerde adsorptie voor waterstof vertonen.

3. Om met het laatste deel van de vraag te beginnen: het is mogelijk, dat alkalizouten na de bereiding in het rooster zijn opgenomen, maar het is zeer waarschijnlijk, dat het alkali bij de Cr_2O_3 — Al_2O_3 combinatie, evenals dat bij de Fe_2O_3 — Al_2O_3 —K ammoniak synthese katalysator het geval is, naar het oppervlak migreert en vandaar eventueel verdampt. Hiervoor bestaan wel aanwijzingen.

Over de interpretatie van hun werking tasten wij nog vrij sterk in het duister, hoewel er ook hier bepaalde werkhypothesen te maken zijn. Wij denken met name aan de mogelijkheid, dat het Cr_2O_3 voor een goede werkzaamheid niet precies in zijn stoichiometrisch juiste samenstelling aanwezig moet zijn, maar dat het in geringe mate moet zijn gereduceerd. Een te ver gaande reductie, zoals die onder de reactie-omstandigheden zou kunnen optreden, wordt mogelijkerwijs door het alkali geremd.

Vraag Dr. H. de Bruijn:

Kunt U ook zeggen wat men zich moet voorstellen bij het optreden van een aanlooptijd bij gebruik van Cr_2O_3 -katalysatoren?

Antwoord: Deze aanlooptijd menen wij te moeten verklaren in verband met de hiervoor juist genoemde werkhypothese, nl., dat het Cr_2O_3 zich moet bevinden in een toestand van lichte reductie, teneinde zijn optimale werkzaamheid uit te oefenen. Tijdens de aanlooptijd vindt deze reductie plaats.

Vraag Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman:

1. Het voorbeeld van de gunstige invloed van verhoging van het percentage Cr_2O_3 in het Cr_2O_3 — Al_2O_3 -mengsel ter bevordering van de activiteit van deze katalysator voor de aromatisering van alifatische koolwaterstoffen brengt mij in herinnering onze ervaring, dat vergroting van het percentage katalysator van bijv. 10 % nikkel-op-guhr tot 100 % of 200 % leidt tot de mogelijkheid van snelle hydrogenering van zwavelrijke grondstoffen in bepaalde gevallen. Kan tussen beide waarnemingen verband bestaan?
2. Zijn de aangetaste gaaskatalysatoren na gebruik (bijv. platina-rhodium) veranderd in chemische samenstelling? Worden de gewichtsverliezen op andere plaatsen in de apparatuur teruggevonden en worden ook andere elementen op de katalysator vastgelegd?

Antwoord: 1. Het door U gegeven voorbeeld doet mij zeer denken aan een geval van katalysator-vergiftiging, waarbij met een geringe hoeveelheid nikkel practisch alle actieve plaatsen door de zwavel in de grondstof, c.g. door hieruit gevormd H_2S worden vergiftigd, terwijl bij een grotere hoeveelheid katalysator nog voldoende actieve plaatsen overblijven om de gewenste hydrering te bewerkstelligen.

2. Met betrekking tot de platina-rhodium-gazen heb ik geen ervaring, maar wat betreft het zilver- en koper-gaas kan uiteraard geen verandering in chemische samenstelling optreden.

Dr. van Krevelen: Bij platina-rhodium gazen treedt slechts een zeer geringe verandering in de samenstelling op en lijkt het er voornamelijk op, dat het gehele materiaal weg erodeert. Inderdaad kunnen de gewichtsverliezen op andere plaatsen in de apparatuur teruggevonden worden.

Spreker: Andere elementen kunnen inderdaad op de katalysator-gazen worden vastgelegd. Voor het geval van de methanol-oxydatie is het bijv. zeer ongewenst om een niet geheel ijzercarbonyl-vrij methanol te gebruiken, daar het ijzer zich op het zilver afzet en de katalysator sterk vergiftigd.

Vraag Ir. Leniger:

Wordt naast de vier genoemde factoren de keuze ook nog bepaald door de vorm, afmetingen, ruwheid, etc. van de katalysator in verband met de meer of minder goede *warmte-overdracht*?

Antwoord: In het algemeen werken wij bij de katalysator-ontwikkeling niet primair op meer of minder goede warmte-overdracht. Uiteraard komt deze factor in een later stadium wel degelijk in beschouwing.

Waar de warmte-overdracht inderdaad sterk afhankelijk is van de afmetingen, ruwheid, etc. van de katalysatordeeltjes, zal men deze uiteindelijk in dit opzicht zo gunstig mogelijk kiezen.

Vraag Ir. J. Lodder:

Hoe lang is de levensduur van de Fe_3O_4 — Cr_2O_3 katalysator bij de CO-conversie met stoom en is de gevoeligheid voor sulfiden hoog?

Antwoord: De levensduur van dit zgn. „brown-oxide” is buitengewoon groot en bedraagt onder goed gekozen bedrijfscondities vele jaren. De stof werkt als een ontzwavelingsmassa, maar regenereert zich zelf weer wanneer vervolgens met een lager S-gehalte in het invoergas en eventueel met meer stoom wordt gewerkt. Een zeer belangrijke factor is overigens de reactie-temperatuur. Wanneer men deze te laag kiest, treedt koolstofafscheiding op en deze wordt bij opvoering van de temperatuur niet meer verwijderd.

Vraag Ir. J. Weijdemans:

Wordt een metaalgaas-katalysator van te voren geëtsd? Kent men invloed van het al of niet aanwezig zijn van een Beilby-laag?

Antwoord: Wij hebben onze koper- en zilvergaas katalysatoren nooit van te voren geëtsd, maar, zoals gezegd, gebeurt deze etsing in het proces zelf en in het algemeen zeer snel. De I.G. werkte overigens niet met een zilvergaas, maar met langs electrochemische weg bereide zilverkorels en het is dus mogelijk, dat daardoor een bepaalde oppervlakte-structuur van te voren werd bereikt. Onze ervaringen met getrokken dik zilverdraad geven overigens geen indicatie voor een belangrijke invloed van de geaardheid van het metaaloppervlak.

Vraag Dr. W. P. Jorissen:

Heeft men naast chroom en molybdeen ook wolfram en uraan systematisch als katalysator onderzocht, als metaal of in overeenkomstige verbindingen?

Als promotor gebruikt men K_2SO_4 . Zijn de zouten van andere alkali-metalen in dit opzicht onderzocht en de halogeniden?

Antwoord: Wolfram en uraan zijn naast chroom en molybdeen bij mijn weten niet systematisch onderzocht. Wel is uit het werk van de Russen bekend, dat oxyden van deze elementen actieve katalysatoren voor cycliserings-reacties vormen.

Als promotor voor onze Cr_2O_3 — Al_2O_3 -combinatie gebruikten wij veelal KOH, maar ook carbonaat, nitraat en sulfaat blijken bruikbaar te zijn. Halogeniden zijn evenwel minder geschikt. Ook de zouten van andere alkali-metalen zijn nog onderzocht en met name werd zowel voor lithium, natrium als rubidium een soortgelijke promoverende werking gevonden als voor kalium.

Vraag Dr. R. Westrik:

Bij de oxydatie(?) van methanol tot formaldehyde wordt naast elkaar zilvergas en een bed van zilverkristallen (I.G.) gebruikt. Acht U nog enig verschil tussen deze methodes aanwezig?

Antwoord: In aansluiting aan het antwoord aan Ir. Weijdemans valt nog te zeggen dat wij zelf nooit met zilverkristallen, volgens de I.G.-manier bereid, hebben gewerkt, maar wel proeven hebben uitgevoerd over een zilvergas en over kleine zilverkorrels, die bereid waren door dik zilverdraad te knippen. Wij werken dus met sterk gedeformeerde zilverkristallen (getrokken draad). Op grond van de bereikte resultaten, met name van de efficiency van de omzetting, zou ik zeggen, dat tussen de I.G.-uitkomsten en onze niet veel verschil is.

Vraag Dr. Ir. J. C. Vlughter:

U hebt genoemd, dat de sterkte van de katalysator van groot belang is. Is echter de slijtage van de pil door schuren van het katalysatorbed nog niet belangrijker? Wanneer men echter door het glad maken van het oppervlak van de pillen slijtage tracht te verminderen, is de pil dan nog voldoende poreus?

Tenslotte wilde ik vragen hoe men de warmte-geleidbaarheid van de katalysator kan verbeteren, waarbij ik bijv. denk aan de sterk exotherme omzetting van methanol in formaldehyde.

Antwoord: De slijtage van de katalysator-tabletten door schuren in het katalysatorbed kan inderdaad belangrijk zijn, maar men kan dit verschijnsel onderdrukken, door de gasrichting in plaats van opwaarts benedenwaarts te kiezen. Bovendien is het zo, dat ons werk op het gebied van de meting van katalysatorsterkte in het algemeen heeft geleerd, dat een grote „attrition strength”, dus een goede slijtweerstand, gepaard gaat met een grote individuele tablet- of korrelsterkte. Men kan natuurlijk het oppervlak van de pillen glad maken en daardoor slijtage trachten te verminderen en eigenlijk wordt dit effect automatisch bereikt bij elke tablettering tot harde tabletten, maar of de pil dan nog voldoende poreus is, hangt in hoge mate af van de middelen, die men voor het verkrijgen van het gladde oppervlak toepast. Zo is onze ervaring, dat het gebruik van een geringe hoeveelheid glijmiddel geen belangrijke effecten op de uiteindelijk activiteit heeft. Het ziet er naar uit, dat bij meer glijmiddel inderdaad een verstopping van poriën kan optreden. Deze situatie gaat natuurlijk niet op wanneer men met zeer snelle reacties te maken heeft, die zich geheel aan het buitenoppervlak van de katalysator afspeelen, maar dan zal men juist weer geen glad oppervlak willen hebben, maar een zo groot mogelijk en geïrodeerd buitenoppervlak.

In het algemeen kan men ten aanzien van de warmte-geleidbaarheid van een katalysator alleen dan iets bereiken wanneer een goede warmte-geleidende drager gebruikt kan worden, en aangezien dit niet altijd het geval is (het is uiteraard een factor, die men maar ten dele in de hand heeft) is men volkomen afhankelijk van het gegeven katalytische materiaal. Bij de omzetting van het methanol in formaldehyde kan men wel iets bereiken door met gasen te werken, waarbij de draadrichting overeenkomt met de richting waarin men warmte wil afvoeren, maar in de praktijk heeft men dit middel toch niet nodig gehad, omdat de reactie zich in zo'n buitengewoon korte tijd afspeelt, dat de warmte-afvoer praktisch geheel kon geschieden door convectief en radiatief transport. Men werkt met een zeer dunne schijf van zilverkorrels (enkele centimeters) en heeft direct daaronder koelelementen aangebracht. Er wordt dan ook geen warmte door de katalysatorlaag naar de wand en via de wand afgevoerd.

Amsterdam, December 1948.

- 1) Visser, G. H., Technische successen en wetenschappelijke fundering van de heterogene katalyse, Chem. Weekblad 42, 127 t/m 135 (1946).
- 2) Catalysts for the oxidation of ammonia to oxides of nitrogen (Ind. Eng. Chem. 26, no. 12, 1287 (1934)).
- 3) Sophie Berkman, Jacques C. Morrell and Gustav Egloff,

“Catalysis — Inorganic and Organic”, published by Reinhold Publishing Corporation, U.S.A. 1940.

- 4) Dit werk van de Union Oil Company of California kon wegens tijdsgebrek niet op de lezing behandeld worden.
- 5) Dit gedeelte over de Fischer-Tropsch katalysatoren kon wegens tijdsgebrek niet in de lezing zelf behandeld worden.