

KIJKEN NAAR EEN KATALY

Een heterogene katalysator word in het algemeen voor en na de reactie onderzocht op zijn werking. Bert Weckhuysen uit Utrecht gaat echter tijdens de reactie met drie spectroscopische technieken op zoek naar het actiefste deeltje.

Roy Keeris

Bijna geen enkel industrieel chemisch proces loopt tegenwoordig zonder katalysator. Toch is van veel katalytische processen nog niet exact bekend hoe ze precies werken. Met technieken als 'high throughput screening' vinden chemici weliswaar hele goede katalysatoren die ze verder kunnen optimaliseren, maar inzicht in het verloop van een reactie kan wellicht tot nog meer verbeteringen leiden.

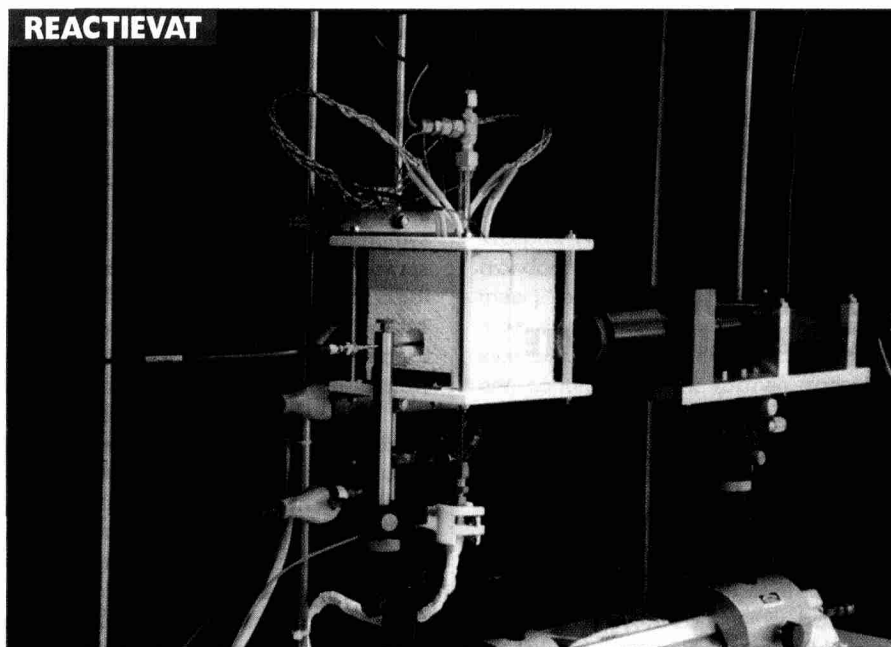
Professor Bert Weckhuysen, hoogleraar Anorganische Chemie en Catalyse aan de Universiteit van Utrecht, werkt aan een opstelling om heterogeen katalytische processen 'realtime' te volgen. Met behulp van drie spectroscopische technieken kan de onderzoeker, die onlangs een VICI-subsidie voor zijn techniek won, zien welke veranderingen de katalysator ondergaat tijdens de reactie. "De activiteit van een katalysator neemt tijdens de reactie vaak af", zegt Weckhuysen. "Ik wil weten hoe dat komt en hoe we dit kunnen voorkomen. Normaal gesproken onderzoek je een katalysator voordat deze de reactie in gaat (prenataal) en nadat de reactie is afgelopen (post-mortem). Je haalt de katalysator dan uit het reactievat en brengt deze naar een spectrometer. Wat er tijdens de reactie precies is gebeurd, kun je dan niet meer achterhalen."

BIG BROTHER. Met drie 'camera's' probeert Weckhuysen de reacties tussen de moleculen tot op de milliseconde te volgen. Het reactievat bevat een aantal openingen waar glasvezels door naar binnen dringen. "Zo brengen we de spectrome-

ters naar de reactie, in plaats van andersom", zegt Weckhuysen. "Een UV-VIS-spectrometer houdt de oxidatietoestand van het metaal bij. Deze bepaalt de coördinatie van het metaalatom en dit is een cruciale factor. Een metaalion is wat dat betreft net een kameleon, als je ziet hoe snel deze letterlijk van kleur verandert." Een tweede optische vezel brengt laserlicht naar de reactie om een Ramanspectrum op te nemen. Het 'Big Brother huis' moet nog worden voorzien van een derde 'camera'. XAFS-metingen moeten informatie opleveren over de bindingsafstanden en het coördinatiegetal van de 'active site'.

plaatsen de bundels daarom onder een andere hoek, zodat ze niet te veel last hebben van elkaar. Het Raman-laserlicht zou je anders bijvoorbeeld ook sterk zien in het UV-VIS spectrum."

BUSJE. Door XAFS te kiezen voor de derde analysemethode, krijgt Weckhuysen er een uitdaging bij. Deze metingen zijn namelijk niet in Utrecht uit te voeren. Om 'online' een XAFS-spectrum op te nemen zal hij de opstelling naar het synchrotron in Grenoble moeten brengen. "We hebben al een soort mobiel systeem gemaakt", aldus Weckhuysen. "In de toekomst vervoeren we deze met een busje naar het



Momenteel vinden twee spectroscopietechnieken hun ingang tot het reactievat: Raman- en UV-VIS-spectroscopie. Hier komt nog een derde analysetechniek bij (XAFS).

Tenslotte wordt er via een slangetje elke seconde een monster afgetapt uit het reactiemengsel dat naar een massaspectrometer of micro-GC wordt geleid.

Het systeem kent ook beperkingen. "We hebben met deze continue 'in situ' metingen meer last van ruis dan bij normale metingen. Bovendien moeten we sneller meten, wat de kwaliteit ook niet ten goede komt. Belangrijk bij zo'n simultane meting is dat de technieken elkaar niet storen. We

synchrotron, alwaar we het aansluiten op de XAFS-opstelling. Maar aan dit systeem werken we nog."

Door de spectra van de verschillende technieken te combineren ontstaat er meer duidelijkheid over de reactie. "Het is net als met een puzzel", legt Weckhuysen uit. "Met elke techniek zie je maar een puzzelstukje, dat je op meerdere manieren kunt interpreteren. Des te meer stukken je tegelijk kan zien, des te beter is je uit-

KATALYSATOR IN ACTIE

eindelijke beeld. Wat we uiteindelijk willen weten, is wat het actieve deeltje precies is. Waarom doet deze het wel en een andere niet. Hoe krijgen we de omstandigheden in de reactor zo, dat het actieve deeltje ontstaat en in stand blijft."

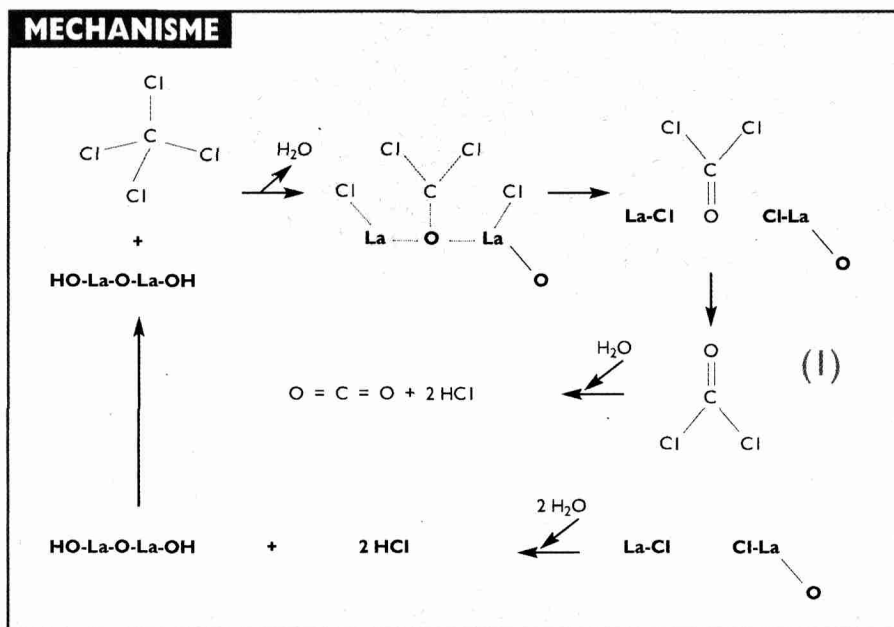
KOOLWATERSTOFFEN. Een van de processen die voor de camera's plaats heeft gevonden is een katalytisch afbraakproces van gechloreerde koolwaterstoffen, dat in de groep van Weckhuysen is ontwikkeld. Momenteel wordt afval met gechloreerde koolwaterstoffen – bijproducten van de aanmaak van pesticiden, herbiciden en farmaceutische producten – meestal ver-

kerncentrales en van productieplaatsen van kernwapens. "Ze vroegen ons een methode te bedenken om deze bodems schoon te maken", vertelt Weckhuysen. "We kozen voor een destructief absorptiemateriaal, bijvoorbeeld bariumoxide. Dit kan bijvoorbeeld tetrachloorkoolstof opnemen, waarna bariumchloride en kooldioxide ontstaan. Wat ons tijdens de studie van het proces opviel, was dat er een ongewoon oxichloride ontstond als intermediair. Hier was nog niet veel over bekend. Niet alleen bij bariumoxide ontstond dit, maar ook bij oxides van strontium, calcium en lathaan. Alleen bij magnesiumoxide

tisch uit te voeren zou zijn. Het metaaloxide win je immers terug. "We gingen daarom kijken of we het metaalchloride met stoom om konden zetten in metaaloxide en HCl. Dit lukte. Vervolgens zochten we een geschikt metaaloxide voor het verbreken van de koolstof-chloor-binding. Ook moest het hierdoor gevormde metaalchloride relatief eenvoudig te dechlorineren zijn met stoom."

De onderzoekers dachten eerst aan bariumoxide. "Dit oxide was immers zeer actief in destructieve adsorptie bij lage temperaturen. De dechlorinering van het gevormde bariumchloride met stoom, de tweede stap, liep echter niet goed. Uiteindelijk kwam lanthaanoxide het beste uit de verf. Met deze zeldzame aarde halen we uitzonderlijk hoge afbraaksnelheden bij temperaturen rond de 300 graden Celsius", aldus Weckhuysen.

Weckhuysen is bezig om de katalyse uit te testen voor diverse koolwaterstoffen met een variërende chloreringsgraad, ook aromaten. Daarnaast test hij ook oxides van andere zeldzame aarden. Destructieve adsorptie zou een goedkoper en energiezuiniger alternatief kunnen zijn voor de huidige afbraak van gechloreerde koolwaterstoffen bij hoge temperatuur, mits er geen schadelijke dioxines en PCB's worden gevormd. "We hebben ons proces nagekeken op de vorming van deze stoffen en konden deze bij voldoende lage temperaturen niet aantonen. Een idee dat ik heb is om een verwerkingsinstallatie te maken die naast een productie-unit geplaatst kan worden. Deze zou gechloreerde koolwaterstoffen die als bijproduct ontstaan, kunnen verwerken." ●



Tijdens de katalytische destructieve adsorptie van gechloreerde koolwaterstoffen aan lanthaanoxide ontstaat een oxichloride (I).

brand bij temperaturen van meer dan 1300 graden. Deze procedure voorkomt de vorming van dioxines en PCB's. Met een geschikte katalysator zou de afbraak in principe bij een lagere temperatuur plaats kunnen vinden.

Het idee voor een katalytisch proces kwam voort uit een postdocproject van Weckhuysen aan de Amerikaanse Texas A&M University in samenwerking met het Department of Energy. Deze geldschietster wilde gechloreerde koolwaterstoffen elegant verwijderen uit de ondergrond van

hebben we het niet kunnen aantonen." **ZELDZAME AARDE.** Het metaalchloride kan met water terugreageren tot het metaaloxide. "We wilden er daarom een cascadeproces van maken", zegt Weckhuysen. "We brachten bariumchloride in water en leidden er kooldioxide over zodat er carbonaat ontstond. Door dit te verhitten kregen we het bariumoxide weer terug. Met twee reactoren zou je hiermee een semi-continu proces kunnen maken." Weckhuysen wilde echter een stap verder en vroeg zich af of het proces niet kataly-

➔ *Angewandte Chemie, International Edition* 2002, 41, 4730; *Chemical & Engineering News*, January 6 2003, 24.