

## UvA-DARE (Digital Academic Repository)

### Descriptors for solid catalysts: 21st century discovery tools

Ras, E.J.

**Publication date**  
2014

[Link to publication](#)

#### **Citation for published version (APA):**

Ras, E. J. (2014). *Descriptors for solid catalysts: 21st century discovery tools*. [Thesis, fully internal, Universiteit van Amsterdam].

#### **General rights**

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

#### **Disclaimer/Complaints regulations**

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

# Samenvatting

---

Dit proefschrift richt zich op de ontwikkeling van methodiek voor het gebruik van descriptor-performance relaties voor vaste (heterogene) katalysatoren. In tegenstelling tot het werkveld der homogene katalyse, staat deze methodiek voor heterogene katalyse nog in de kinderschoenen. Daar men tegenwoordig de beschikking heeft over parallele reactor systemen, welke in staat zijn tot het genereren van grote, consistente data sets is het genereren van data op zich niet langer de limiterende stap voor onderzoek volgens deze methodiek. In realiteit ligt de werkelijke limitatie in de beschikbaarheid van methoden voor data verwerking en modelleren. Derhalve is de limiterende stap voornamelijk het effectief benutten van alle gegenereerde data.

We starten met de meest basale stap, het genereren van een data set voor de reductie van 5-ethoxymethylfurfural (EMF) als voorbeeld. Deze data set is gegenereerd op systematische wijze, waarbij de compositie van de katalysator, de temperatuur en het oplosmiddel zijn bestudeerd. Deze experimenten zijn uitgevoerd in een parallele gepakt bed reactor. De data is eerst op exploratieve wijze geanalyseerd door middel van traditionele conversie-selectiviteits grafieken. Vervolgens is de data gemodeleerd met gebruikmaking van Principal Component Analysis (PCA). De door beide methoden geïdentificeerde trends zijn vertonen een opmerkelijk niveau van overeenkomstigheid. PCA is een methode die met weinig middelen is uit te voeren en tevens weinig statistische voorkennis van gebruikers vereist. Derhalve is het aan te raden een dergelijke analyse uit te voeren voor iedere (grote) data set die wordt gegenereerd. Op deze wijze kunnen hoofdlijnen en afwijkende data punten worden geïdentificeerd voordat op gerichte wijze de traditionele conversie-selectiviteit verbanden worden geanalyseerd.

Zodra we onze aandacht verleggen naar descriptoren voor heterogene katalysatoren wordt duidelijk hoe weinig voorgaand onderzoek beschikbaar is voor dit onderwerp. Dit wordt mede veroorzaakt door de beperkingen die wij onszelf opleggen met betrekking tot het soort descriptoren dat wij willen toepassen. De eerste beperking heeft betrekking op het gebruik van descriptoren die eenvoudig genoeg zijn dat deze gegenereerd (berekend) kunnen worden zonder gebruik te maken van de uitgebreide methoden uit het werkveld der computational chemistry. De tweede beperking die wij onszelf opleggen het betrekking op het gebruik van descriptoren die berekend kunnen worden zonder dat hiervoor eerst de desbetreffende katalysator gesynthetiseerd

dient te worden. Door deze beperking zijn descriptoren die afgeleid worden van uitgebreide karakterisatie van katalysatoren niet bruikbaar in onze methodiek. Hoewel wij onzelf deze beperkingen opleggen voor de uiteindelijk toegepaste vorm van descriptoren, zijn bovengenoemde methoden van onschatbare waarde voor de ontwikkelingsstap. Als generieke aanpak gebruiken wij een methode die in het ontwikkel stadium gebruik maakt van deze methodes door het identificeren van empirische relaties tussen data en descriptoren.

Als demonstratie van de algemene methodiek hebben we een serie empirische modellen ontwikkeld die een correlatie aantonen tussen een data set voor chemisorptie, verkregen met behulp van DFT methoden en een set eenvoudig te verkrijgen descriptoren voor zowel metalen als adsorbenten. De adsorptie warmtes die hier zijn gebruikt zijn eerder gepubliceerd door een andere groep onderzoekers. De modellen die zijn verkregen functioneren opmerkelijk goed, zowel met betrekking tot de voorspellende waarde als met betrekking tot nauwkeurigheid. Een nog belangrijkere waarneming is het feit dat de methode eenvoudig kan worden uitgebreid naar echte katalysatoren en echte chemisorptie experimenten.

De werkelijke kracht van descriptor-performance relaties wordt gedemonstreerd met een ander voorbeeld. Een groep descriptoren gebaseerd op Slater orbitalen is ontwikkeld en getest in de correlatie met data voor de selectieve hydrogenering van 5-ethoxymethylfurfural. Zowel monometallische als bimetallische katalysatoren kunnen afdoende worden beschreven met de verkregen modellen. Belangrijker nog, de resultaten laten zien dat dit type descriptoren gebruikt kan worden voor een complex reactie-netwerk met meerdere parallele en sequentiele reacties.

De uiteindelijke toepassing voor de ontwikkelde methoden ligt in het verbeteren van de efficiënte van de ontwikkeling van nieuwe heterogene katalysatoren. Onze methodiek, hoewel verre van uitontwikkeld, heeft zich al bewezen in een aantal toepassingen. Hoewel idealiter toegepast in combinatie met parallele reactor technologie, kunnen de methoden ook worden toegepast op kleinere data sets die zijn gegenereerd met conventionele methoden. Hoewel modellen nooit en te nimmer in staat zullen zijn de interpretatie van een ervaren chemicus of ingenieur te vervangen, kunnen met deze methoden waardevolle nieuwe inzichten en ideeën worden opgedaan.