



# Katalyse

- når der skal  
fart på kemien

DEL 1

Af Claus J. H. Jacobsen, Haldor Topsøe A/S | [chj@topsoe.dk](mailto:chj@topsoe.dk)

I denne artikel vil jeg give mit personlige bud på, hvorfor unge i dag ikke i særlig høj grad tiltrækkes af naturvidenskabelige fag, og yderligere mit bud på, hvordan vi kan ændre på denne udvikling.

Jeg mener først og fremmest, der må yngre personer indenfor naturvidenskab på banen som potentielle rollemodeller. Samtidig må vi i formidlingen slå mere på anvendelser, muligheder og perspektiver. Her kan industrien bidrage i større omfang end det hidtil har været tilfældet - f.eks. ved at bidrage

til efteruddannelse af undervisere på alle niveauer.

Jeg vil, som eksempel på kemi der gør en forskel, give et indblik i området katalyse, der er hovedforretningsområdet hos Haldor Topsøe A/S. Industrielle katalytiske reaktioner er i dag af altafgørende betydning, når vi skal sikre en effektiv udnyttelse af vores begrænsede ressourcer, når vi skal bevare et sundt miljø og stadig opretholde en acceptabel levestandard, og når vi skal brødføde verdens befolkning.

## Unge og naturvidenskab - hvorfor kan vi ikke sælge varen?

**H**aldor Topsøe A/S er hvert år vært for et stort antal besøgende fra forskellige uddannelsesinstitutioner. De besøgende spænder vidt fra folkeskolens erhvervspraktikanter, over gymnasie- og laborantelever, til universitetsstuderende i den sidste fase af deres uddannelsesforløb. Direkte adspurgt fortæller størstedelen af de unge, ikke overraskende, at deres interesse for naturvidenskab grundlagdes allerede i folkeskolen. Det vi ikke ved, og som måske ville være endnu mere interessant, er om de, der ikke har valgt en løbebane inden for de såkaldte »hårde« fag, mistede interessen - eller aldrig fik skabt interessen i folkeskolen. Mange ressourcer bliver i dag sat ind på at forstå, hvorfor interessen for naturvidenskab er dalende - og der er mange meninger. Det er et bemærkelsesværdigt træk i debatten, at alle mener, at aben er begravet hos nogle andre.

Selv tror jeg, at der er tre primære årsager til den dalende interesse for naturvidenskab. For det første har samfundet som helhed fået et underligt bagvendt syn på naturvidenskaben, nemlig som grunden til mange af vores større problemer snarere end som forudsætningen for vores velfærd - og ikke mindst som det vigtigste element i alle ønsker om velfærdsudbygninger. For det andet mangler naturvidenskaben i dag i upræget grad rollemodeller for unge. Billedet af en forsker, kemiker, fysiker, ingeniør - eller endnu værre - en videnskabsmand, er i flertallets øjne en, i bedste fald, midaldrende, lidt verdensfjern mand. For det tredje må man nok se i øjnene, at alle former for udenadslære uden synligt mål eller umiddelbar anvendelse med tiden er

blevet håbløst umoderne. Unge kan måske til nød acceptere at lære tysk grammatik udenad, for så ender man jo med at kunne tale tysk. Hvis man i stedet lærer nogle grundstofsymboler udenad og husker, at nitrat har en negativ ladning, mens sulfat har to, så kan man ende med at kunne kemi - og hvad så? At lære kemi (eller fysik og matematik) er for de færreste et mål i sig selv. Derfor må vi synliggøre, hvor det fører hen at investere sin tid i at lære disse fag. Det vil sige, at vi må se mere på eksisterende og mulige anvendelser og desuden på de mange globale udfordringer, vi kun kan imødegå i kraft af nye naturvidenskabelige og tekniske landvindinger.

Hvis ovenstående er en korrekt diagnose af de »hårde« fags problemer i en »blød« tid, så kan vi ikke længere skyde skylden for problemets eksistens rundt på hinanden - alle som beskæftiger sig med naturvidenskab bærer en del af skylden, men vigtigere endnu - alle kan også bidrage til at nuancere samfundets, og ikke mindst de unges, opfattelse af naturvidenskab og teknik.....og af udøverne! Det svære består så i at gøre dette på en måde, så man ikke blot fremstår som en unuanceret, teknologibegeistret nørde, der tror på uendelig vækst uden passende hensyntagen til natur, miljø, moral og etik. Fejles der her, er der fire gode grunde til naturvidenskabens manglende appel i stedet for blot tre!

I de uendeligt langtrukne, og tilsyneladende relativt resultatløse, diskussioner om naturvidenskabens problemer i forhold til samfundet og de unge, virker det ofte som om, at beslutningstagerne håber på, at vi kan gøre et eller andet her og nu, og så er problemet løst en gang for alle. Det ville da også være rart

- men sådan er det naturligvis ikke! Skulle det lykkes os at vende udviklingen, må de andre undervisningsområder som konsekvens opleve en faldende søgning, og de vil naturligvis reagere imod denne. Sålænge vi har små årgange og et samfund i vækst, vil det derfor være nødvendigt med en kontinuerlig indsats for at sikre en tilstrækkelig tilgang til det naturvidenskabelige område. Særgeligt nok virker det ofte som om, der ikke eksisterer en oprigtig interesse i det naturvidenskabelige miljø, for at bidrage til en sådan kontinuerlig indsats. Jeg tror nu, at det vil være sundt for de fleste at prøve at forklare lægfolk, hvad ens bidrag (forskning, udvikling, produktion, etc.) kan gøre af forskel og hvordan. I særdeleshed, hvis man ønsker offentlige midler til sit arbejde. Men uanset om vi kan lide det eller ej, så er det altså nødvendigt med en sådan vedvarende indsats. Dette understreges af, at Dansk Industri for nylig har foretaget en fremskrivning, der viser, at hvis vi forsætter med uændret kurs, kommer vi i 2020 til at mangle ca. 33.000 kandidater indenfor naturvidenskaberne.

Hvis vi skal illustrere anvendelser af naturvidenskab, diskutere perspektiverne, og samtidig vise karrieremuligheder i kraft af nogle potentielle rollemodeller er det absolut nødvendigt, at industrien påtager sig et ansvar. Det har den gode, men i sig selv yderst bekymrende grund, at det efterhånden kun er i virksomhederne, at der findes en rimelig koncentration af unge repræsentanter for vores fag. Det er disse unge, som skal supplere den daglige undervisning i de naturvidenskabelige fag. De skal, med dem selv som eksempler, vise, at man ikke pr. definition har rundet de 50 år, når man arbejder med naturvidenskab, og også at der er andre karriereveje

end at blive underviser. Vi skal med andre ord vise, at naturvidenskab kan give et væld af forskellige muligheder - i spændende stillinger, med skiftende udfordringer, med gode karrieremuligheder, med internationalt perspektiv, og med mulighed for at gøre en virkelige forskel i den store sammenhæng. Det kan selvfølgelig kun ske med virksomhedernes accept.

Det er beklageligt, hvis virksomhederne kun er interesserede i at synliggøre sig overfor sidsteårsstuderende fra de videregående uddannelser. Med denne meget kortsigtede strategi vil industrien faktisk medvirke til at forstærke de naturvidenskabelige fags problemer. Derfor må virksomhederne i stedet sikre en langsigtet indsats ved f.eks. at arrangere virksomhedsbesøg for hele klasser på alle uddannelsesniveauer, ved at bidrage til efteruddannelse af undervisere på alle uddannelsesniveauer, ved udgivelse af egnet undervisningsmateriale, evt. i samarbejde med undervisere, ved besøg på skolerne eller ved bidrag til møder, messer og eksempelvis Dansk Naturvidenskabsfestival. Det er klart at ingen kan påtage sig denne byrde alene. Derfor må mange virksomheder medvirke for at det skal have en målelig effekt. Såvel store som små må tage del i den langsigtede udfordring og bidrage efter evne.

Som afrunding er det værd at huske, at det ikke er vores mål, at alle skal ende med at læse naturvidenskab - faktisk mener jeg, at det er helt essentielt, at unge specialiserer sig indenfor præcis det område, der interesserer dem mest. Kun på den måde kan vi sikre den høje kvalitet indenfor alle felter, som vores samfund i virkeligheden er afhængigt af. Derfor er alle tanker om at tvinge eller, under falske forudsætninger, lokke unge i bestemte retninger i mine øjne absurde.

Det vi kan og skal gøre er at sikre, at ingen fravælger naturvidenskab på et forkert grundlag. Der er ingen tvivl om, at mange i dag fravælger de naturvidenskabelige fag på et forkert grundlag allerede i Folkeskolen. Det er nok også her, der ligger den største udfordring i, at vise muligheder, anvendelser og perspektiver for eleverne.



### Kemiens rolle i 2002

Lad os starte med et tankeeksperiment! Hvordan ville verden se ud, hvis vi ikke beherskede kemi? Næsten ingen af de ting, som vi kommer til konklusionen, er det værd at huske, at den kemiske industri uden sammenligning er den største industri i verden. Selvom vi ikke tænker over det - og i dag ikke behøver tænke over det - så udgør kemien rammen om vores liv. Uanset hvorhen vi retter blikket, møder vi produkter fra den kemiske industri: Ruderne vi kigger igennem, konstruktionsmaterialerne i vores boliger, malingen på væggene, PC'eren, mikrobølgeovnen, køleskabet, komfuret og den keramiske kogeplade, mobiltelefonen, de elektriske pærer og stearinlysene, bilen og dens brændstof, beklædningsgenstandene, makeuppen, deodoranten og tandpastaen, avisen, videofilmene, DVD'erne og CD'erne, børnenes legetøj, plasticruset og kaffen deri, grillkullet og tændvæsken, rødvinen, ølterne og læskedrikkene, penge-

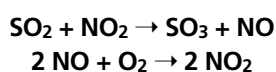
sedlerne og mønterne, hovedpinepillerne, p-pillerne, myggesprayen, for ikke at nævne den rare varme fornemmelse inden døres om vinteren - ja....praktisk taget alt, og så har vi ikke engang berørt den kemi, der uafbrudt er årsag til, at vi overhovedet eksisterer, at vi er forskellige og at der findes andre levende organismer. Vi bekymrer os ikke om al denne kemi, selvom det er den, der skiller os fra mennesket for 10.000 år siden - vi tager den for givet. Så for at vende tilbage til vores tankeeksperiment, så ville vi uden beherskelsen af kemi, stadig leve i stenalderen.

Nu kunne man så tro, at vi overhovedet ikke interesserer os for kemi eller kemiske problemstillinger. Det er dog overhovedet ikke tilfældet. Vi interesserer os faktisk i højeste grad for kemi. Det er blot nogle helt andre aspekter, der optager os, såsom forurening, kemiske våben, medicinholdige fødevarer, syntetiske rusmidler - man kunne måske sige kemiens følgesygdomme. Der er selvfølgelig noget sundt og naturligt ved at fokusere på bagsiden af medaljen. Det er i hvert fald med til at sikre, at vi hurtigt finder løsninger på tilstødende problemer eller udvikler nye, forbedrede teknologier. Vi skal bare huske, at dette kræver endnu mere udstrakt brug af kemi - og ikke mindre. Uanset hvordan vi vender og drejer det, vil kemien også i fremtiden udgøre rammen omkring vores liv. Der vil blive gjort flere store opdagelser og vi vil finde nye ting at bruge kemien til - vi vil sikkert også få eller opdage flere følgesygdomme. Vi skal prøve at holde fast i at følgesygdommene opstår, fordi det er absolut nødvendigt at bruge kemien - og holde alle for øje, at følgesygdommene kun kan modvirkes gennem ny indsigt, mere forskning, og bedre kemi.

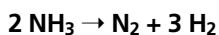
## Katalyse - hjertet i den industrielle kemi.

Katalyse spiller en helt central rolle i vores moderne måde at bruge kemien på, idet katalyse i mange tilfælde er afgørende for, hvilke kemiske processer der i industriel skala kan gennemføres rentabelt, set såvel fra et økonomisk som fra et miljømæssigt synspunkt. I det følgende vil jeg give en introduktion til katalyse med særlig vægt på den heterogene katalyse. I bogen »Katalyse - Introduktion til kemien bag katalytiske processer« af Jacobsen, Schmidt og Dohrup, der kan erhverves gratis hos Haldor Topsøe A/S, findes en mere detaljeret beskrivelse af katalyse og katalytiske reaktioner. Skulle nogen føle sig inspireret til at lave et undervisningsmateriale om katalyse egnet til folkeskolelever, bidrager jeg gerne dertil.

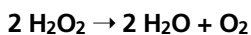
Katalysens historie kan med rette siges at være indledt med et større antal ukorrelerede observationer af kemisk reaktivitet, som først senere kunne forklares som værende katalytiske reaktioner. Historien bag fremstillingen af ethanol ved gæring går tabt i fortiden. Bell-processen, der omkring 1740 blev benyttet til fremstilling af svovlsyre, er et andet eksempel på tidlig anvendelse af en katalytisk reaktion. I sidstnævnte proces oxideredes svovldioxid af nitrogendioxid under dannelse af svovltrioxid og nitrogenmonoxid. Den dannede nitrogenmonoxid genoxideredes til NO<sub>2</sub> af luftens dioxygen, hvilket betyder, at NO<sub>2</sub> fungerer som en homogen katalysator. Dette var dog ikke var erkendt på det tidspunkt, processen vandt udbredelse



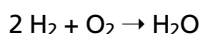
I 1813 fandt Louis J. Thénard, at ammoniak dekomponerede hurtigere, når visse metaller var til stede



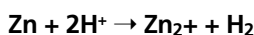
Få år senere frembragte han som den første hydrogenperoxid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> og studerede det nedbrydelse ved tilstedeværelsen af forskellige metaller



Dette studie var blandt de første overhovedet, hvori en kemisk reaktions hastighed bestemtes eksperimentelt. Næsten samtidig opdagede Kirchhoff, at tilstedeværelsen af syre fremmer nedbrydningen af stivelse til glucose. Herefter tog observationerne fart. I 1817 opdagede Humphry Davy, at en opvarmet palladium- eller platintråd lyser op, når den placeres i en blanding af metan og dioxygen



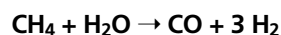
Der var ingen flamme, og palladium- eller platintråden var uændret efter reaktionen! Davys fætter, Edmund Davy, fandt kort efter, at samme reaktion forløb ved stuetemperatur, hvis der benyttedes fint fordelt platin i stedet for en platintråd. Denne opdagelse dannede baggrund for såvel opfindelsen af Davys minesikkerhedslampe, der forhindrede eksplosion af gasblandinger i kulminer, som for Döbereiners fyrtøj, der spontant antændte en blanding af dihydrogen og luft, og, som det siges, blev solgt i over 1 million eksemplarer. Dihydrogenen i Döbereiners fyrtøj blev fremstillet i et Kipp apparat indeholdende zink og fortyndet svovlsyre.



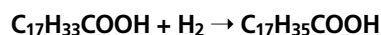
Peregrine Philips patenterede i 1831 oxidationen af SO<sub>2</sub> til SO<sub>3</sub> på platin, en proces som skulle blive benyttet til industriel produktion af svovlsyre mere end 40 år senere.

Indtil dette tidspunkt blev eksemplerne på forøgede reaktionshastigheder ved tilstedeværelsen af fremmede forbindelser set som isolerede eksempler. Svenskeren Jöns Jakob Berzelius gennemgik flere af eksemplerne og skrev i 1836: »mange forbindelser har den egenskab, at de påvirker andre uden dog selv at reagere med dem. Jeg vil kalde denne egenskab katalytisk og nedbrydning af forbindelser ved denne egenskab for katalyse«. Ordet katalyse har altså sin oprindelse herfra og er afledt af græsk (cata: ned, lysis: bryde) og betyder således egentligt nedbryde eller dekomponere. Forbindelser, som udøvede den katalytiske virkning, kaldtes oprindeligt kontaktmasser, og først i 1885 introducerede Henry Armstrong ordet katalysator.

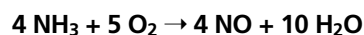
I den efterfølgende periode steg antallet af industrielle anvendelse af heterogen katalyse hurtigt. Mond opdagede steamreforming af kulbrinter over nikkelkatalysatorer



Paul Sabatier og Wilhelm Norrmann etablerede den katalytiske hydrogenering af umættede kulbrinter over nikkelkatalysatorer til f.eks. fremstilling af margarine eller fremstilling af stearinsyre



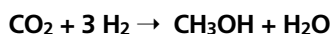
mens Ostwald og Brauer i 1904 fandt oxidationen af ammoniak til nitrogenmonoxid over platin



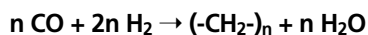
Parallelt hermed lagdes grundlaget for den fysiske kemi af prominente folk som van't Hoff, der i 1884 skrev den første monografi om kemisk kinetik, Ostwald, der bl.a. introducerede begrebet reaktionsorden, og Arrhenius, som er ophavsmand til aktiveringsenergiebegrebet og naturligvis Ar-

rhenius' ligning. Friederich Ostwald var den første til at indse, at en katalysator ikke kan ændre på en kemisk ligevægts beliggenhed, men at den accelererer reaktionen ved at sænke aktiveringsenergien. På baggrund af landvindingerne i fysisk kemi, herunder Le Chateliers princip - som rettelig burde hedder van't Hoff's princip, da Le Chatelier blot citerede van't Hoff's originale arbejde - indså Fritz Haber og Walther Nernst, at ammoniaksyntese ud fra grundstofferne kun ville være muligt ved højt tryk og moderate temperaturer. Mens Nernst ikke troede på kommerialiseringen af en sådan proces, mente Haber, at det var muligt. Men dette ville kræve udviklingen af såvel en aktiv katalysator som en ny teknologi til kontinuert drift ved højt tryk. I 1908 var Haber i stand til at producere 8% ammoniak ved 550°C og 175 atm. ved brug af en osmiumholdig katalysator. Da Alwin Mittasch i 1911, efter mere end 6500 afprøvninger af omkring 2500 potentielle katalysatorer, fandt den nu berømte jernkatalysator, og Carl Bosch fra BASF fandt en egnet metode til kontinuert drift ved højt tryk, kunne BASF sætte det første industrielle ammoniaksynteseanlæg i drift i Oppau i 1913.

Dette anlæg udgjorde et kvantespring for den tekniske kemi og på baggrund heraf kunne BASF allerede i 1923 starte det første højtryksmethanolsynteseanlæg



hvor der benyttedes en zinkoxid-chromoxidkatalysator ved ca. 400°C og 200 atm. Kort tid herefter opstartedes, ligeledes i Tyskland, det første Fischer-Tropsch-anlæg, der omsætter carbonmonoxid og dihydrogen til kulbrinter v.h.a. jern- eller cobaltkatalysatorer

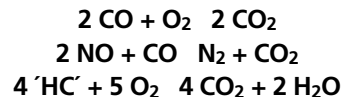


Ammoniaksyntese spillede en central rolle under 1. verdenskrig, idet den, kombineret med Ostwalds NO-process, dannede grundlaget for Tysklands produktion af eksplosiver. Tilsvarende var Fischer-Tropsch-processen sammen med Bergiusprocessen, hvor brunkul forgasses, grundlaget for Tysklands produktion af motorbrændstof under 2. verdenskrig. Det hævdes dog, at anvendelsen af disse processer var blandt årsagerne til, at Luftwaffe tabte luftkrigen til Royal Air Force, idet de allierede fly benyttede motorbrændstof baseret på katalytisk cracking, opdaget af Eugene Houdry i 1936



Katalysatoren i katalytisk cracking er en fast syre, oprindeligt en syrebehandlet lerkatalysator. Brændstof fra denne proces indeholder mange forgrenede kulbrinter og har derfor et langt højere oktantal end brændstof baseret på Fischer-Tropsch-processen, der hovedsageligt består af uforgrenede kulbrinter. Dette illustrerer med al tydelighed, at beherskelsen af teknologi har spillet en vigtig rolle for et samfunds eksistensmuligheder. Der er ingen

grund til at tro, at dette ikke også vil være tilfældet i fremtiden - tværtimod! Efter 2. verdenskrig fortsatte udbredelsen af heterogen katalyse yderligere, og også homogene katalytiske processer vandt stor udbredelse, i høj grad i kraft af studier udført af Reppe og Roelen. Blandt de vigtigere, nye processer var Ziegler-Natta-processen opdaget omkring 1955, hvor en katalysator bestående af titan(III)chlorid og aluminiumtrialkyler katalyserer polymeriseringen af hhv. ethen og propen til hhv. polyethen og polypropen, som er hovedbestanddelene af de fleste af nutidens plasticprodukter. En anden tendens, der opstod i løbet af 70'erne var brugen af heterogen katalyse i miljøbeskyttelse, som f.eks. i bilernes trevejskatalysatorer, der sænker emissionen af CO, NO og kulbrinter fra bilers udstødningsgasser ved at katalysere reaktionerne:



hvor 'HC' angiver en kulbrinte. Mens de miljøbelastende forbindelser tidligere udledtes direkte til omgivelserne, fjernes de nu i stedet i stor udstrækning i bilkatalysatoren. ■



Fig.1. Industriel ammoniaksyntesekatalysator - hovedkomponenten er metallisk jern.

# fysik. kemi



Oktober 2002 • 29. årgang • nr. 4

Udgivet af Danmarks Fysik- og Kemilærerforening

# Katalyse - når der skal fart på kemien

## DEL 2

Af Claus J. H. Jacobsen, Haldor Topsøe A/S chj@topsoe.dk Fotos venligst udlånt af Haldor Topsøe A/S

### Grundlæggende katalyse

**D**en mest almindelige definition på en katalysator lyder:

»En katalysator er en forbindelse, der øger en kemisk reaktions hastighed, uden selv at forbruges i processen«

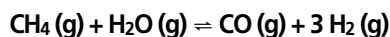
Konfronteret første gang med denne definition, er det ofte svært at se, hvad en katalysator egentlig er. Nogle af de spørgsmål, der melder sig, er typisk: Hvordan kan man øge en reaktions hastighed, når man ikke selv forbruges i processen? Hvad betyder det egentlig at øge en kemisk reaktions hastighed? Findes der katalysatorer for alle reaktioner? Hvordan ser sådan en katalysator ud? etc.

For at få en mere håndfast forståelse for katalyse og katalysatorer er det givtigt kort at se på to særlige discipliner af central betydning for katalyse, nemlig termodynamikken og kinetikken, d.v.s. læren om (kemiske) systemers energetiske forhold og læren om kemiske reaktioners hastigheder.

**Termodynamik.** Et af de første termodynamiske principper, vi møder, er Le Chateliers Princip:

»ved ethvert indgreb i en kemisk ligevægt vil ligevægten forskydes, således at indgrebet modvirkes«

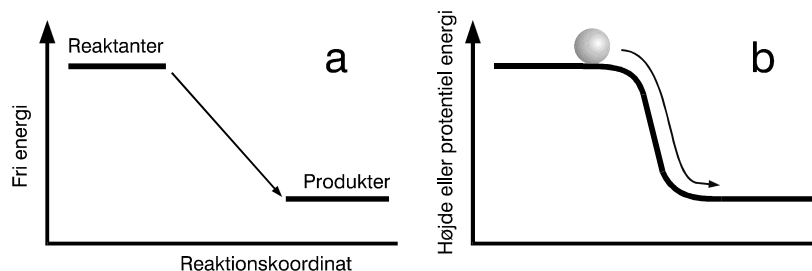
Ud fra dette princip er det uhyre simpelt at forudse den kvalitative indflydelse på ligevægtens beliggenhed, når man øger/sænker temperatur, tryk og koncentrationer i en kemisk reaktion. Som en simpel illustration kan vi se på steam-reforming-reaktionen:



som er den generelt anvendte proces til frembringelse af dihydrogen til industrielle anvendelser. Det er en endoterm reaktion, d.v.s. den forbruger varme, når den forløber. Ligevægten forskydes mod CO og H<sub>2</sub>, når vi øger temperaturen, idet vores indgreb - at tilføre varme - modvirkes ved, at reaktionen forløber mod højre og derved forbruger varme. Hvis vi øger trykket, vil ligevægten for-

skydes mod CH<sub>4</sub> og H<sub>2</sub>, idet vores indgreb modvirkes ved, at ligevægten forskydes mod venstre, hvor der er færre molekyler, og derved falder trykket, som jo er proportionalt med antallet af molekyler. En vigtig del af termodynamikken handler om kvantitativt at beregne de energetiske forhold omkring kemiske reaktioner. Dette involverer bl.a. en beregning af, om reaktionerne er exoterme eller endoterme, og i høj grad hvor meget energi, en reaktion udvikler eller forbruger, d.v.s. beregne reaktionsenthalpien, ΔH. Et andet vigtigt aspekt af termodynamikken er muligheden for kvantitativt at beregne beliggenheden af en kemisk reaktions ligevægt, d.v.s. reaktionens frie energi, eller Gibbs' frie energi, ΔG.

Vi siger ofte som en simpel tommelfingerregel, at en reaktion skal have en negativ ΔG for spontant at kunne forløbe. Dette kan illustreres simpelt ved følgende figur og en analog til den klassiske mekanik.



Figur 2. Analogi mellem termodynamik og klassisk mekanik.

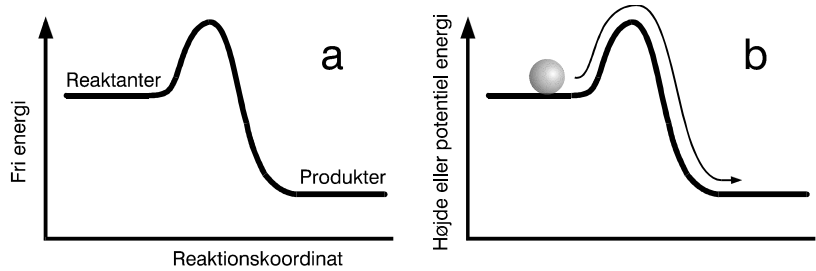
Hvis reaktanterne har en højere fri energi end produkterne, som vist i figur 2.a (d.v.s. negativ  $\Delta G$ ), kan reaktionen forløbe spontant - ligesom kuglen kan løbe ned ad bakken i figur 2.b, da den i udgangssituationen har en højere potentiel energi end i slutsituationen.

Det er muligt v.h.a. opslagsværker at beregne de energetiske forhold for et meget stort antal reaktioner. Med andre ord kan man ofte på forhånd afgøre, om en kemisk reaktion kan forløbe spontant, eller rettere, man kan forudsige ligevægtens position og dens afhængighed af ydre faktorer.

**Kinetik.** Selvom det ud fra termodynamiske betragtninger er fundet, at en given kemisk reaktion kan forløbe, er det ikke altid sikkert, at den vil forløbe med en hastighed, der er tilfredsstillende. Det kan også være, at reaktionen forløber, men at det ønskede produkt forbruges lige så hurtigt, som det dannes i en efterfølgende uønsket reaktion. Med andre ord er det en nødvendig - men ikke tilstrækkelig - betingelse, at en reaktion er termodynamisk favorabel. For at en industriel katalytisk reaktion har kommerciel interesse skal den normalt kunne falde inden for det såkaldte Weisz vindue, d.v.s. den skal forløbe med en hastighed, der er i intervallet  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  mol reaktionsprodukt pr.  $\text{cm}^3$  reaktorvolumen pr. sekund. Dette svarer omtrent til 0,1-1,0 ton reaktionsprodukt pr.  $\text{m}^3$  reaktorvolumen pr. time

Med andre ord: Det er ofte reaktionskinetikken, som afgør, om en kemisk reaktion har industriel interesse.

Når vi skal anskueliggøre reaktionskinetikken, er det illustrativt at gå tilbage til vores energiniveaudiagram for reaktioners fri energi vist ovenfor. Det viser sig dog, at analogien med den klas-



Figur 3. Energiniveaudiagram for en kemisk reaktion.

siske mekanik er noget forsimplet. For kemiske reaktioner er der oftest en energibarriere, der skal overvindes, førend reaktanterne kan blive til produkter.

Højden af energibarrieren kaldes aktiveringsenergien, og desto højere denne energibarriere er, desto langsommere er den kemiske reaktion. Dette er normalt udtrykt ved Arrhenius' ligning, der siger, at en reaktionshastighedskonstant,  $k$ , afhænger af temperaturen på følgende måde

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$$

hvor  $k_0$  er en konstant for den givne reaktion.

I ord betyder dette, at en kemisk reaktion forløber hurtigere ved høj temperatur (hastighedskonstanten,  $k$ , bliver større) end ved lav temperatur, og at reaktionshastigheden afhænger af aktiveringsenergien,  $E_a$ . En lav aktiveringsenergi medfører en høj reaktionshastighed og *vice versa*.

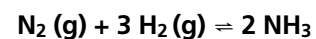
Mens det ofte er muligt på simpel vis at beregne en kemisk reaktions termodynamiske forhold kvantitativt, er det endnu ikke muligt at forudsige en kemisk reaktions hastighed - det er en

af udfordringerne for fremtidens forskning.

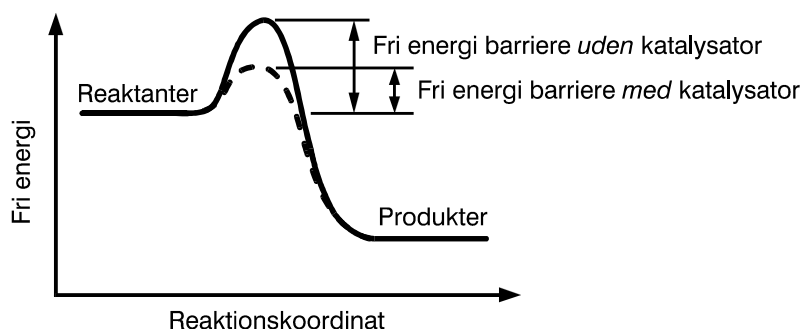
**Katalysatorer.** Væbnet med vores indsigt i termodynamik og kinetik kan vi nu give en alternativ definition på en katalysator:

»en katalysator er en forbindelse, der ændrer en reaktions kinetik uden at ændre reaktionens termodynamik«

Man kan sige, at tilstedeværelsen af en katalysator tillader reaktionen at forløbe ved at tilbyde en alternativ reaktionsvej med en lavere aktiveringsenergi. Dette illustreres ganske godt med ammoniaksynteseprocessen

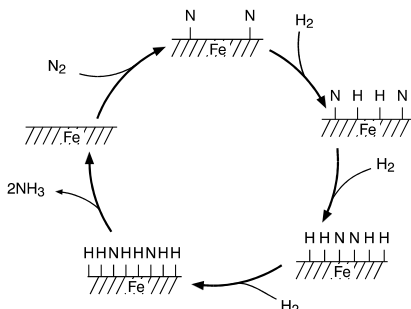


Uden katalysator er aktiveringsenergien ca. 1100 kJ/mol, mens den med en jernkatalysator er ca. 60 kJ/mol!!! Katalysatorens rolle er i dette tilfælde at bryde bindingen i  $\text{N}_2$ , der er blandt de stærkeste kemiske bindinger overhovedet. Energiniveaudiagrammet for en katalytisk proces kan derfor sammenlignes med det for den ukatalyserede reaktion, som vist i fig. 4.



Figur 4. Energiniveaudiagram for katalyseret og ukatalyseret kemisk reaktion.

Enhver katalytisk reaktion kan opskrives som en cyklus, f.eks. for ammoniaksyntese med jernkatalysator



Figur 5. Katalytisk cyklus for ammoniaksyntese.

Det ses på figur 5, at katalysatoroverfladen først reagerer med dinitrogen under dannelse af overfladebundne nitrogenatomer, hvilket kaldes en dissociativ adsorption. Herefter reagerer jernoverfladen med tre dihydrogenmolekyler, ligeledes ved dissociativ adsorption. Endelig reagerer de dannede nitrogen- og hydrogenatomer under dannelse af ammoniak. I praksis foregår disse reaktioner samtidigt forskellige steder på katalysatoroverfladen. Det er vigtigt at bemærke, at katalysatoren faktisk reagerer med såvel dinitrogen som dihydrogen, men at katalysatoren gendannes, når ammoniakken dannes. På denne måde fungerer alle katalysatorer; de indgår i forbindelser med reaktanterne og tilvejebringer en ny reaktionsvej, som er hurtigere end den, der er mulig uden katalysatorens tilstedeværelse. Det sted på katalysatoroverfladen, hvor reaktionen foreløber (det kan være et enkelt atom eller et antal atomer placeret specielt i forhold til hinanden), kaldes det aktive site.

Da en katalysator ikke ændrer på en reaktions termodynamik (f.eks. beliggenheden af ligevægten) men kun på kinetikken, er det interessant at bemærke, at en katalysator for en given reaktion også er en katalysator for

den modsatte reaktion. Eksempelvis er ammoniaksyntesekatalysatoren også en katalysator for nedbrydning af ammoniak. D.v.s. en katalysator fremmer hastigheden, hvormed en kemisk ligevægt indstilles, uanset om ligevægten tilnærmes fra den ene eller anden side. Dette illustreres naturligvis fint ved, at den katalytiske cyklus kan gennemløbes i begge retninger.

**Heterogen katalyse.** Katalyse opdeles traditionelt i tre forskellige områder, nemlig: Homogen katalyse, heterogen katalyse og enzymkatalyse. I homogen katalyse findes katalysatoren i samme tilstandsform som reaktanter og produkter, mens den i heterogen katalyse findes i en anden tilstandsform end reaktanter eller produkter. Oftest anvendes homogen katalyse i væskefasereaktioner, og som eksempel har vi den klassiske forestring af carboxylsyrer, katalyseret af en syre:



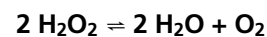
Reaktionen kan let observeres i praksis. Hvis man hælder lidt vodka (ethanol) ned i sine udtrædte gummistøvler, som helst skal lugte lidt af fodsved (butansyre) - kan man efterved tilsætning af svovlsyre som katalysator opnå esteren, butansyreethylester, der i øvrigt dufter af ananas.

Generelt er det i homogen katalyse nødvendigt at introducere en enhedsoperation til at adskille katalysatoren fra reaktionsblandingen, medmindre der benyttes en så lille mængde katalysator, at den kan accepteres som en ubetydelig forurening af produktet.

Heterogen katalyse er langt den mest udbredte form for katalyse i industrielle processer. Oftest er katalysatoren et fast stof, mens reaktanter og produkter er

gasser og/eller væsker. Et eksempel er den ovenfor nævnte syntese af ammoniak ud fra dinitrogen og dihydrogen ved brug af en jernkatalysator.

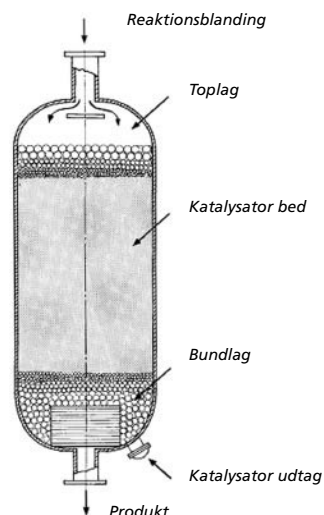
Enzymkatalyse omhandler anvendelsen af enzymer som katalysatorer. Enzymer er biologiske forbindelser opbygget af polypeptider. Denne klasse af katalysatorer er karakteriseret ved at fungere under meget milde (fysiologiske) betingelser og udvise utrolig høj specificitet. Et af de mere kendte enzymer er katalase, som findes i kroppen og er i stand til at nedbryde hydrogenperoxid



Der er i dag en tendens til, at skillelinierne mellem de forskellige områder af katalysen udviskes for at gøre os i stand til samtidig at udnytte de forskellige fordele, der er ved hhv. homogen-, heterogen- og enzymkatalyse.

Heterogene katalysatorer har flere attraktive egenskaber, idet de almindeligvis er ret bestandige over for høje temperaturer, høje tryk og specielle gas-/væskesammensætninger. Ligeså vigtigt er det dog, at det er yderst simpelt at skille katalysatoren fra reaktionsblandingen. Normalt foregår katalytiske processer i stor skala kontinuert. D.v.s. at reaktanterne ikke omsættes portionsvis, men konstant tilføres en katalytisk reaktor, mens produkterne tilsvarende fjernes løbende. Dette kan f.eks. se ud som vist i figur 6 nedenfor.

Det ses, at reaktanten tilføres foroven i reaktoren, hvorefter den passerer et toplag, der har til opgave at sikre, at reaktanten fordeles ud over hele arealet af katalysatorlejet (ofte kaldet en katalysatorbed). Derefter løber den gennem katalysatoren, hvorunder den omdannes til produktet, og igennem bundlaget, som sikrer, at katalysatoren ikke bli-

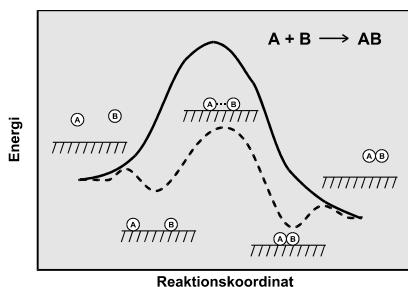


Figur 6. Industriel reaktor til heterogene katalytiske processer.

ver ført ud af reaktoren. Slutligt forlader reaktionsproduktet reaktoren og kan isoleres eller viderebehandles i efterfølgende procestrin.

### Virkemåde af heterogene katalysatorer.

Praktisk taget alle heterogene, katalytiske processer forløber efter den såkaldte Langmuir-Hinshelwood-mekanisme, illustreret i figur 7 nedenfor. Dette betyder



Figur 7. Detaljeret virkemåde af heterogen katalysator.

blot, at reaktionen foregår ved, at reaktanterne (A og B) først bindes (adsorberes) til katalysatoroverfladen. Herefter reagerer de med hinanden på overfladen og danner AB, som er bundet til overfladen. Slutelig forlader (desorberer) AB fra overfladen og kan isoleres fra gasfasen.

Som det ses af figuren, kan denne reaktionsmekanisme opfattes som tre separate, kemiske

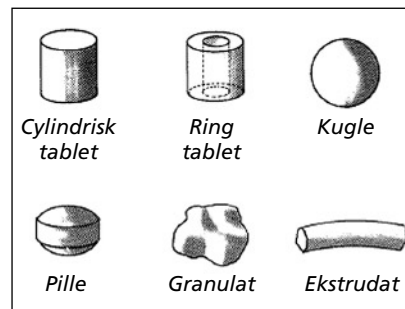
reaktioner, hver med deres energiniveaudiagram. Det ses også, at aktiveringsenergien for den katalyserede reaktion er lavere end for den ukatalyserede.

Med denne viden om, at den katalytiske proces involverer en reaktion mellem gas- eller væskefasereaktanter med katalysatoroverfladen, kan vi drage en vigtig konklusion - nemlig at overfladearealet af katalysatoren er proportional med reaktionshastigheden. Deraf melder sig naturligt spørgsmålet: »Hvordan kan man opnå et stort overfladeareal af katalysatoren?« Det drejer sig naturligvis om at opnå det størst mulige overfladeareal for en given masse katalysator. Overfladearealet pr. masse katalysator kaldes det specifikke overfladeareal, og dette kan kun gøres højt ved at fremstille meget små krystaller af katalysatoren.

Figur 8 viser, hvorledes det specifikke overfladeareal afhænger af krystalstørrelsen, hvis krystallernes form approximeres af enten en terning eller en kugle.

Som det ses, har jernkrystaller med en kantlængde på 1 cm et specifikt overfladeareal på ca. 1 cm<sup>2</sup>/g, mens jernkrystaller med en kantlængde på ca. 1 nm har et specifikt overfladeareal på omkring 1000 m<sup>2</sup>/g!!!

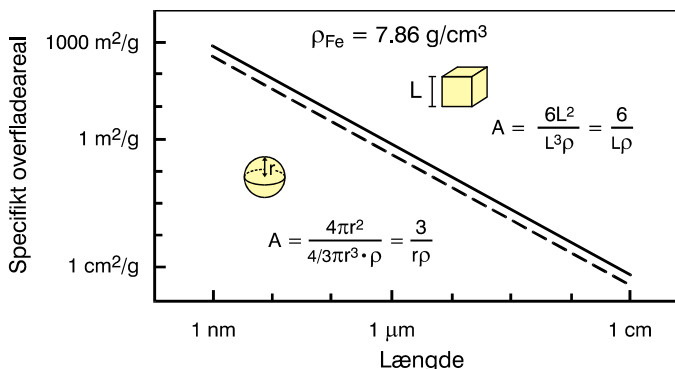
Det er nok klart, at hvis man pakkede en katalytisk reaktor direkte med krystaller på f.eks. 1 m ville det være meget svært at presse gas igennem reaktoren - man siger, at der er et stort trykfald over reaktoren. For at undgå



Figur 9. Almindelige former for heterogene katalysatorer.

dette formgiver man oftest katalysatoren f.eks. ved at lave tabletter. I figur 9 ses nogle typiske katalysatorformer. For hver enkelt proces er formen af katalysatoren afgørende for at opnå en optimal udnyttelse og dermed et minimalt energiforbrug.

Et vigtigt begreb er naturligvis en katalysators aktivitet, der er et mål for dens evne til at katalysere en given reaktion. Ofte udtrykkes aktiviteten for katalysatoren som reaktionshastigheden pr. enhed katalysator ved et sæt specificerede betingelser, hvor enhed katalysator kan være masse, volumen, overfladeareal eller antal sites. Ofte benyttes reaktionshastigheden pr. masse katalysator, da det er nemt at afmåle en given mængde katalysator i et forsøg. Industrielt er det dog normalt aktiviteten pr. volumen, som er interessant, da denne størrelse er afgørende for, hvor meget produkt man kan producere i en reaktor af en given størrelse (jvf. Weisz's vindue). Fra et grundlæggende synspunkt er det interessant at kende reaktionshastigheden pr. site, da det siger, hvor aktivt hver enkelt



Figur 8. Overfladeareal for heterogene katalysatorer.

aktivt site på katalysatoren er. Hvis dette kan bestemmes, udtrykkes det ofte som turn-over-frekvensen, der er det antal reaktantmolekyler, der omsættes pr. aktive site pr. tidsenhed. Heterogene katalysatorer har ofte turn-over-frekvenser omkring  $1 \text{ s}^{-1}$ .

### Global betydning af ammoniak

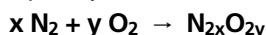
Uden fremstilling af ammoniak i den industrielle proces ville det i dag kun være muligt at brødføde 3/5 af jordens nuværende befolkning - med andre ord, så ville ca. 2½ milliard mennesker dø af sult indenfor ganske få år, hvis vi opførte med at producere ammoniak fra i dag af. Da Fritz Haber og Carl Bosch påbegyndte det arbejde, der er baggrunden for nutidens katalytiske ammoniaksynteseprocesser, var der dog flere forskellige bevæggrunde for at starte arbejdet. På dette tidspunkt var det erkendt, at tilførsel af nitrogenholdig kunstgødning var nødvendig for at få maksimalt udbytte af landbrugsafgrøderne, og dette ville være en nødvendighed for at brødføde den voksende befolkning. Nitrat var på dette tidspunkt kun tilgængeligt i form af Chilesalpeter ( $\text{NaNO}_3$ ), og man vidste, at forekomsterne i Chile ville være udtømte omkring midten af det 20. århundrede. Det var heller ikke uvæsentligt, at Alfred Nobel (den senere indstifter af Nobelprisen) i 1866 havde opdaget, at fremstilling af dynamit (nitroglycerin) krævede salpetersyre - som kan fremstilles katalytisk ud fra ammoniak.

Alle levende organismer har behov for tilførsel af nitrogen i en eller anden form. Grunden er, at mange vigtige biomolekyler indeholder nitrogen. Som eksempler kan man blot tænke på de essentielle aminosyrer, der er byggestene for proteiner, enzymer (biologiens katalysatorer), RNA- og DNA-molekyler. Der er tre principielt forskellige måder, hvorpå nitrogen kan fikseres, d.v.s. bringes på en for levende organismer tilgænge-

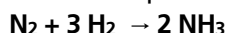
lig form. Nogle bakterier, nitrogenfikserende bakterier, er i stand til selv at optage dinitrogen fra atmosfæren ved følgende reaktion



Under særlige omstændigheder, d.v.s. ved høj temperatur, såsom ved forbrændingsprocesser, kan dinitrogen reagere direkte med dioxygen under dannelse af små mængder nitrogenoxider ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ )



Endelig er der den industrielle Haber-Bosch-proces



der i dag foregår ved ca.  $400\text{-}550^\circ\text{C}$  og  $80\text{-}250$  bar.

Omtrent en tredjedel af al dinitrogen fikseres ved hver af de ovenfor nævnte mekanismer. Det betyder naturligvis, at Haber-Bosch-processen tilvejebringer nitrogen på en optagelig form for en stor del af klodens levende væsener. I figur 10 nedenfor ses, hvorledes ammoniakproduktionen er tiltaget gennem det sidste århundrede. Derudover ses, hvorledes jordens befolkning har

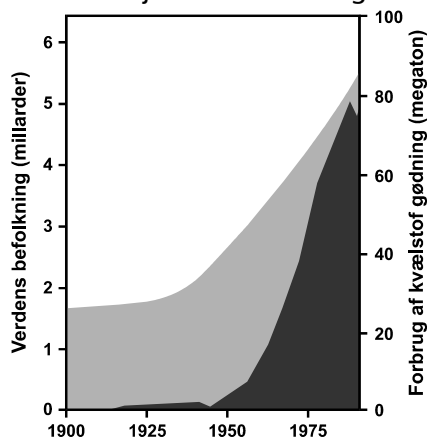


Fig. 10. Jordens befolkningstilvækst sammenholdt med forbruget af kunstgødning.

udviklet sig i samme tidsrum. Sammenhængen mellem de to størrelser skal selvfølgelig søges i anvendelsen af ammoniak som kunstgødning og det stadige behov for at brødføde verdens hastigt voksende befolkning.

### Katalyse i fremtiden

Allerede i dag er katalyse en forudsætning for fremstillingen af ca.

90 % af alle kemiske forbindelser. Som eksempel har jeg ovenfor vist, hvorledes katalyse f.eks. spiller en altafgørende betydning i bestræbelserne på at tilvejebringe tilstrækkelige mængder fødevarer. I denne sammenhæng skal det dog også nævnes, at vores forbrug af kunstgødning i dag nogle steder nået et niveau, hvor det har betragtelige miljømæssige omkostninger, bl.a. på grund af en uacceptabel stor udvaskning af den resulterende nitrat til grundvandet. Der ligger her en meget stor udfordring foran os! Det er dog også klart, at der i dag ikke eksisterer et bæredygtigt alternativ til brugen af kunstgødning. Katalyse er også den direkte årsag til at det stadig er muligt at køre bil i storbyer - uden bilkatalysatorene ville sigtbarheden i de fleste storbyer ellers være på ganske få meter p.g.a. forurenin-gen fra biludstødningen. Tilsvarende fjerner katalysatorer på raffinaderier i dag svovl fra oliefraktioner i en mængde, der alene i Danmark svarer til ca. 400.000 tusinde tons konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Uden olie, ville vi ikke kunne transporteres over længere afstande og vi ville ikke kunne producere plastikmaterialer. Med andre ord er det de katalytiske processer, der sikrer, at vi kan anvende olieressourcerne uden den resulterende svovlsyre kommer ned som uacceptable mængder sur regn.

Vi står i fremtiden overfor ganske betragtelige udfordringer, der rækker langt ud over Danmarks grænser - jordens befolkning vokser stadig, vi skal hvert år bruge flere af de begrænsede ressourcer og vi skal samtidig sikre et godt miljø, og gerne sikre forbedrede levevilkår for mennesker i mindre privilegerede dele af verden. Dette er alt sammen udfordringer, der bl.a. kræver, at vi bliver bedre til at bruge kemien - og ikke mindst til at udvikle nye, forbedrede katalytiske reaktioner. Jeg tror, at dette er en udfordring unge i dag gerne vil påtage sig, hvis den altså præsenteres på den rette måde. ■