



Fig. 1 Industrielt ammoniaksynteseanlæg i Indien med en daglig kapacitet på ca. 3.000.000 kg flydende NH_3 .

Katalyse og katalytiske processer

Af Claus J.H. Jacobsen, Jesper Dohrup, Bjerne S. Clausen og Henrik Topsøe,
Haldor Topsøe's Forskningslaboratorier, Nymollevvej 55, 2800 Lyngby

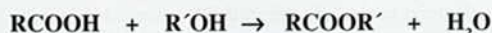
Katalyse og katalytiske processer er begreber, der for tiden vækker bred interesse verden over både politisk og forskningsmæssigt. Det afspejler især en øget erkendelse af, at katalyse vil spille en større og større rolle, når fremtidens store energi- og miljømæssige udfordringer skal tages op. Allerede i dag forholder det sig sådan, at mere end 90% af alle processer i den kemiske industri involverer et eller flere katalytiske processer og det anslås, at værdien af slutprodukterne udgør mere end 10% af industrilandes samlede bruttonationalprodukt. I dette lys kan katalyse med rette siges at være »hjertet i kemien« og en af forudsætningerne for eksistensen og udbygningen af vores moderne industrialiserede samfund. Se rude 1.

Hvad dækker katalyse og katalytiske processer over? Hvorfor har det så stor betydning? Hvor kommer kemien ind og hvor ligger mulighederne og de nye udfordringer? Det er disse spørgsmål, vi vil prøve at besvare i det følgende.

Katalyse, katalytiske processer og katalysatorer

Mange har nok mødt følgende definition på en katalysator: »Katalysatorer er kemiske forbindelser, der ved deres blotte tilstedeværelse får en kemisk reaktion til at forløbe hurtigere, uden at katalysatoren selv forbruges«. Det lyder næsten som det rene mystik og måske endda som lidt af en selvmodsigelse - og denne definition har nok forvirret flere end den har vejledt. Man kan forledes til at tro, at katalysatoren ikke indgår i reaktionerne. Dette er bestemt ikke tilfældet. Katalysatorerne indgår i reaktionen og danner nye forbindelser, men den oprindelige katalysator gendannes til sidst i et katalytisk kredsløb, således at processen kan starte forfra igen - lidt på samme måde som et transportbånd kan føre materialer frem til et ønsket sted, tippe dem af, og derefter køre tilbage til startstedet for at tage nye materialer op. Det er dette elegante genbrug, der er grunden til, at man siger, at katalysatoren ikke selv forbruges. I praksis kan evnen til at gendannes dog forringes med tiden, og katalysatorer har normalt en endelig levetid, der dog i flere tilfælde kan være mange år.

Normalt skelnes der bredt mellem homogen og heterogen katalyse. Homogen katalyse er karakteriseret ved, at katalysatoren findes i samme tilstandsform som reaktanterne, og typisk foregår sådanne reaktioner i væskefase, hvor katalysatoren er opløst i reaktanten. Efter reaktionen er tilendebragt må katalysatoren skilles fra reaktionsblandingen for at kunne genanvendes. Et eksempel på en sådan homogen katalytisk reaktion er dannelsen af estere fra carboxylsyrer og alkoholer (R og R' repræsenterer alkylgrupper)

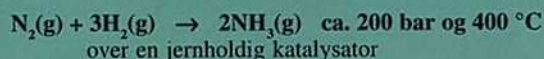


som katalyseres af f.eks. svovlsyre.

Til forskel herfra forefindes heterogene katalysatorer i en

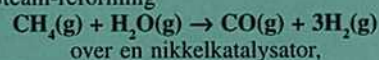
Rude 1, Ammoniaksyntese

Figur 1 viser et industrielt anlæg til fremstilling af ammoniak. NH_3 er en af de kemiske forbindelser, hvoraf der globalt produceres mest og den vigtigste anvendelse er til gødningsformål. I mange vestlige lande kan der opstå overforbrug, men i udviklingslandene er situationen den modsatte og uden ammoniakproduktion ville en meget stor del af disse lande ikke kunne brødføde deres hastigt voksende befolkninger. I selve ammoniaksyntesen reagerer brint (dihydrogen) med kvælstof (dinitrogen)

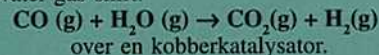


Den nødvendige brint fremstilles i anlægget normalt ud fra naturgas (methan) ved flg. katalyserede reaktioner:

Steam-reforming



Water-gas shift:



Kvælstof (dinitrogen) tilføres fra atmosfæren, der jo indeholder ca. 79% N_2 . Råstofferne i ammoniakfremstillingen er således atmosfærisk luft, vand og f.eks. naturgas.

anden fase end reaktanterne og produkterne. Katalysen foregår typisk ved, at gas- og/eller væskereaktanterne reagerer på overfladen af et fast stof (katalysatoren), hvorved produkter og uomdannede reaktanter let kan adskilles fra katalysatoren.

I figur 2 har vi prøvet at illustrere, hvordan overfladen af en fast (heterogen) katalysator kan få en reaktion mellem to gasmolekyler til at forløbe hurtigere. Omdannelsen af to reaktanter A og B til et produkt AB er taget som et eksempel. Figuren viser samtidig den situation man har, hvis der ingen katalysator er tilstede. Det ses, at grunden til at denne reaktion kun har en lille tilbøjelighed til at foregå uden en katalysator er, at reaktanterne befinder sig i en dyb dal i energilandskabet omgivet af høje bjerge. Sandsynligheden for at bestige bjergene og danne produktet AB er således lille. Man siger, at processen har en høj aktiveringsenergi. Ved at vælge den rigtige katalysator kan man skabe bjergpas, og ved at tage denne genvej øges sandsynligheden (reaktionshastigheden) for at danne produktet AB - aktiveringsenergien er således blevet mindre. Se figur 2.

Skematisk energiniveaudiagram for heterogen katalyseret reaktion

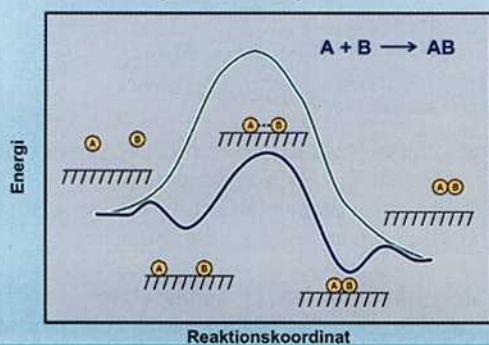
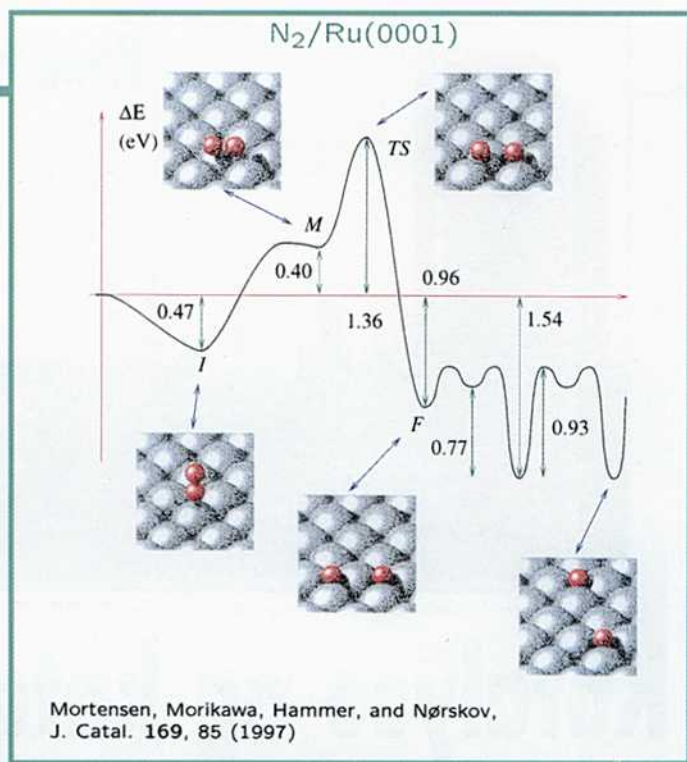


Fig. 2 Energiniveaudiagram for en hhv. katalyseret og ukatalyseret kemisk reaktion.

Forøgelsen i reaktionshastigheden kan være meget stor - over en million gange er ikke usædvanligt. Dette svarer til, at en katalyseret reaktion, der forløber på ca. 5 sekunder, uden katalysatoren i stedet ville have taget ca. 2 måneder. Sådanne dramatiske forøgelser af reaktionshastighederne forklarer den stigende tendens til at anvende katalysatorer i mange forskellige kemiske processer. Disse processer omtales således som katalyserede processer eller katalytiske reaktioner.

Figur 2 illustrerer desuden nogle af de vigtige processer, der kan foregå på en heterogen katalysator. Først binder (adsorberer) reaktanterne A og B til overfladen af katalysatoren. Disse mellemprodukter reagerer dernæst indbyrdes under dannelse af produktet AB, der stadigvæk er bundet til katalysatoroverfladen. Til sidst forlader (desorberer) produktet AB overfladen, hvorved katalysatoren er »gendannet« og parat til at modtage nye reaktantmolekyler. Det katalytiske kredsløb kan således foregå igen og igen. For de fleste reaktioner er det katalytiske kredsløb noget mere kompliceret end ovenfor beskrevet. Ikke desto mindre er det med moderne eksperimentelle og teoretiske fysiske og kemiske metoder i dag ofte muligt at få indblik i disse processer.

¹ En katalysators aktivitet kan også udtrykkes ved den såkaldte turnoverfrekvens, der er defineret ved det antal reaktantmolekyler, som omsættes pr. katalytisk aktive center pr. tidsenhed. På denne måde bliver turnoverfrekvensen et udtryk for den katalytiske aktivitet af det enkelte center. I heterogen katalyse kan aktive centre f.eks. være atomer i overfladen af en fast katalysator, mens det i homogen katalyse typisk er en veldefineret kemisk forbindelse, der er det aktive center.



Mortensen, Morikawa, Hammer, and Nørskov, J. Catal. 169, 85 (1997)

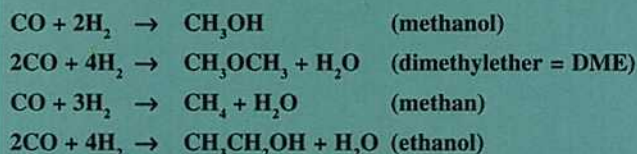
Fig. 3 Beregnet energiniveaudiagram for adsorption og spaltning af N_2 på en rutheniumoverflade. Figuren viser desuden, hvorledes N_2 først adsorberes og derefter spaltes (dissocieres) til N atomer.

Figur 3 viser det beregnede energiniveaudiagram for adsorption og spaltning (dissociationen) af N_2 på en rutheniumkatalysatoroverflade. Dette energiniveaudiagram er for nylig konstrueret udelukkende på basis af avancerede computerberegninger, der igen bygger på en detaljeret atomar forståelse af de enkelte trin. Adgangen til den mest moderne computerteknologi er en forudsætning for at kunne foretage denne type beregninger.

Katalysatorer anvendes typisk i kemiske reaktioner, som ellers ville forløbe så langsomt eller behøve så høj temperatur, at de ikke ville være økonomiske. For disse reaktioner søges derfor en så aktiv katalysator som muligt, dvs. en katalysator, der ved et sæt givne betingelser (tryk, temperatur, ...) omsætter mest muligt reaktant til produkt pr. tidsenhed.¹ Katalysatorer anvendes derudover ofte til at styre, hvilket produkt af et antal mulige, der dannes i en kemisk proces. Dette kaldes at kontrollere en reaktions selektivitet. Ved at udvikle katalytiske processer med højere selektivitet vil der kunne dannes færre biprodukter i den kemiske industri. Dette gør processerne mere økonomiske, sænker energiforbruget samt bevirker en mindre belastning af miljøet.

Rude 2, Selektivitet

Betragtes reaktionen mellem carbonmonoxid og brint, eksisterer et antal af mulige reaktionsveje, hvoraf nogle er de følgende:



Det er valget af katalysator (og procesbetingelser), som afgør hvilke(t) produkt(er), der dannes. Eksempelvis benyttes reaktionen industrielt til methanolsyntese og her kan vha. en speciel kobberkatalysator opnås en selektivitet til methanol på ca. 99%, på trods af, at methanol er det termodynamiske mindst favorable produkt ved processtemperaturen.

Figur 4 viser det katalytiske kredsløb for en homogen katalytisk proces - kaldet hydroformylering - f.eks. til syntese af butanal ud fra propen, carbonmonoxid og dihydrogen. Der produceres på denne måde ca. 4 mill. tons butanal årligt, primært til anvendelse indenfor plastindustrien. I dette tilfælde er katalysatoren et metalorganisk rhodium-komplex $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_2$, der først bindes til alkenen (1), derefter til CO (2) og endelig til dihydrogen (3), hvorefter det dannede aldehyd frigøres og katalysatoren (A) er klar til at gennemløbe endnu en cyklus.

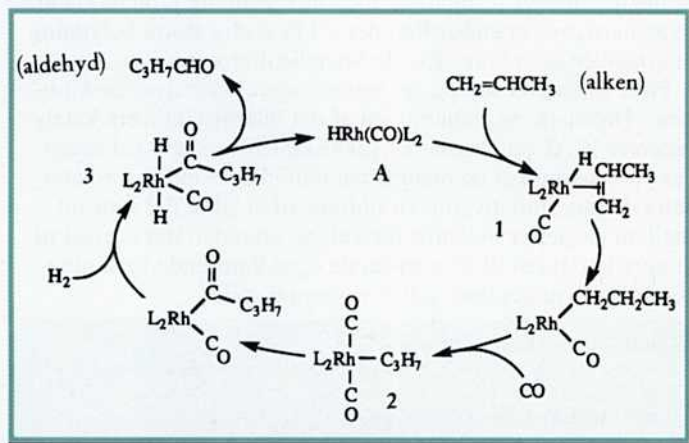


Fig. 4 Katalytisk cyklus for hydroformylering ($L = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$). Se teksten for en beskrivelse af de involverede reaktioner.

Mange forskellige kemiske forbindelser eller blandinger af kemiske forbindelser har en katalytisk effekt, men det kræver normalt et stort arbejde at finde de fysisk-kemiske egenskaber, der giver stofferne deres katalytiske egenskaber. Vores forståelse af katalyse er dog blevet væsentligt bedre de seneste år og dette har givet mulighed for en mere rationel katalysatorforskning og -udvikling. Figur 5 viser et udvalg af heterogene katalysatorer fremstillet i forskellige fysiske udformninger og med forskellige kemiske sammensætninger for at sikre den optimale virkemåde under industriel drift.



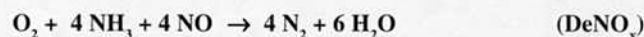
Fig. 5 Forskellige industrielt anvendte heterogene katalysatorer. Katalysatorerne er underkastet særlige formgivningsmetoder for at sikre optimal drift.

Katalysen i miljøets tjeneste

En hel række miljøproblemer kan i øjeblikket ikke løses uden anvendelse af katalyse. Tænk eksempelvis blot på rensningen af bilernes udstødningsskaber ved hjælp af de såkaldte 3-vejskatalysatorer. Disse katalysatorer, som er baserede på ædelmetaller, er i stand til i stor udstrækning at fjerne både CO, NO og uforbrændte kulbrinter fra udstødningsskaben. Uden anvendelse af disse katalysatorer ville en stor del af

jordens storbyer i dag være umulige at leve i. Rensningen af bussernes og lastbilernes udstødning er dog stadigvæk et stort problem og der arbejdes derfor intenst på katalytiske processer både til rensning af udstødning og til fremstilling af nye mere miljøvenlige brændstoffer.

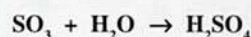
Vores store el- og varmeproduktion ved forbrænding af kul og/eller olie giver anledning til produktion af store mængder NO_x og SO_x , som bl.a. forårsager sur regn. Imidlertid findes der i dag teknologier, deriblandt katalytiske processer, som er i stand til stort set fuldstændigt at fjerne disse miljøskadelige forbrændingsgasser. DeNO_x er navnet på katalytiske processer, der fjerner NO_x via katalytisk reduktion til N_2 og H_2O . Som reduktionsmiddel kan f.eks. anvendes NH_3



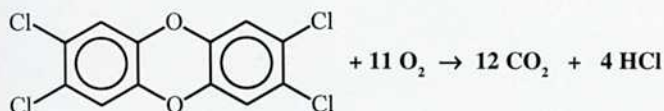
I SNOX processen fjernes både NO_x og SO_x - NO_x ved hjælp af DeNO_x - og SO_x ved katalytisk oxidation af gassen til SO_3



De uskadelige reaktionsprodukter, N_2 og H_2O , kan ledes med røggassen ud gennem skorstenen, mens SO_3 omdannes til svovlsyre, der er et anvendeligt kemikalie.



På denne måde er skadelige kemiske forbindelser på relativt simpel vis omdannet til harmløse eller endda nyttige forbindelser. Andre eksempler på, hvorledes katalyse kan benyttes i miljøets tjeneste er ved fjernelse af organiske opløsningsmidler fra afgangsgasser og dioxiner fra forbrændingsgasser. Dioxiner, såsom 2,3,7,8-tetrachlordibenzoparadioxin (TCDD), der regnes for et af de mest giftige stoffer overhovedet, dannes bl.a. når chlorholdige plastmaterialer forbrændes sammen med organisk affald. Pga. den store giftighed (0.5 mikrogram pr. kg legemsvægt er dødelig dosis for marsvin) gøres meget for at minimere udslippet fra f.eks. affaldsforbrænding. Dette kan gøres vha. en katalysator indeholdende Pt, der oxiderer dioxinen til CO_2 og HCl (saltsyre) ved reaktionen



Begge reaktionsprodukterne er harmløse i de relativt små mængder, der er tale om og dioxinindholdet kan således reduceres til mindre end 0.1 nanogram pr. m^3 behandlet røggas. Dette er på grænsen af, hvad man overhovedet kan analysere med de mest moderne metoder.

Kemien i katalyse

Moderne katalyse er et såkaldt interdisciplinært forskningsområde, hvor mange traditionelt uafhængige forskningsområder indgår frugtbare samarbejder. Den molekylære forståelse af katalysen har bidraget til at skabe nye muligheder for samspil mellem forskellige naturvidenskabelige og tekniske discipliner og derved nye muligheder for at komme fra en ny ide til en færdig katalytisk proces. I dette samspil er kemien en væsentlig disciplin og specialister indenfor bl.a. uorganisk, organisk, fysisk og teknisk kemi bidrager sammen til såvel forskning og udvikling som evaluering og optimering af industrielle procesanlægs drift.

Kemiens centrale rolle skyldes naturligvis, at i alle katalytiske processer er det gennemførelsen af en given kemisk reaktion, som er det overordnede mål. Sådanne reaktioner spænder vidt fra den støkiometrisk simple ammoniaksyntese til selektive modifikationer af komplicerede organiske forbindelser, der f.eks. anvendes i lægemiddelindustrien. Derudover er katalysatorer ofte yderst komplekse forbindelser med unikke materialeegenskaber, hvis produktion kræver særlige fremstillingsmetoder. Til bestemmelse af disse forbindelsers struktur og virkemåde anvendes i dag de mest avancerede fysisk-

kemiske metoder og i figur 6 er vist, hvorledes information om den aktive katalysators atomare opbygning undertiden kan opnås, f.eks. ved studier af modelsystemer

Fremtidens muligheder

Ved at styrke samspillet mellem disciplinerne i katalyse er der mange nye muligheder for hurtigt at komme med bedre løsninger og udvikle nye og mere energibesparende kemiske processer. Disse vil også blive mere selektive og dermed også mindre miljøbelastende. Derudover forventes katalyse at være et nøgleområde i forbindelse med udvikling og produktion af nye alternative brændstoffer, der vil få stadig større betydning efterhånden som vores fossile brændstoffer opbruges.

Flere initiativer har på det seneste styrket katalyseforskningen i Danmark og etableringen af det interdisciplinære katalysecenter ICAT på Danmarks Tekniske Universitet skal netop ses på baggrund af de mange nye muligheder inden for katalyseforskning. Initiativerne vil bidrage til at sikre det samspil mellem eksperter indenfor forskellige områder, der er med til at gøre katalysen til et spændende og udfordrende forskningsområde, hvor kemien spiller en central rolle.

Forslag til supplerende litteratur

- E. Pawlik, S.E. Lorenzen; Katalysatorkemi, Kemiforlaget 1994
- H. Topsøe, *Dansk Kemi*, 3 (1997), s. 27
- H. J. Styhr Petersen, *Dansk Kemi*, 4 (1995) s. 10.
- P. Schoubye, *Dansk Kemi*, 6/7 (1989) s. 165.
- P. Schoubye, *Dansk Kemi*, 11 (1985) s. 327.
- J. Rostrup-Nielsen, *Dansk Kemi*, 4 (1985) s. 137.
- C. J. H. Jacobsen, J. Dohrup, I. Schmidt; Katalyseintroduktion til kemien bag katalytiske processer (1998).

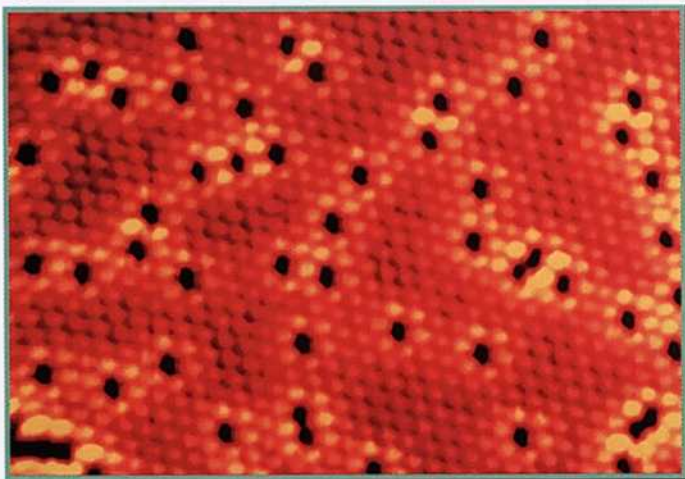


Fig. 6 Atomar struktur af Ni-Au modelkatalysator bestemt med STM. Nikkelatomer fremstår som røde, mens guldatomer fremstår sorte. Bemærk at guldatomerne elektronisk påvirker deres nærmeste nikkelnaboer, som derfor fremstår som gule.