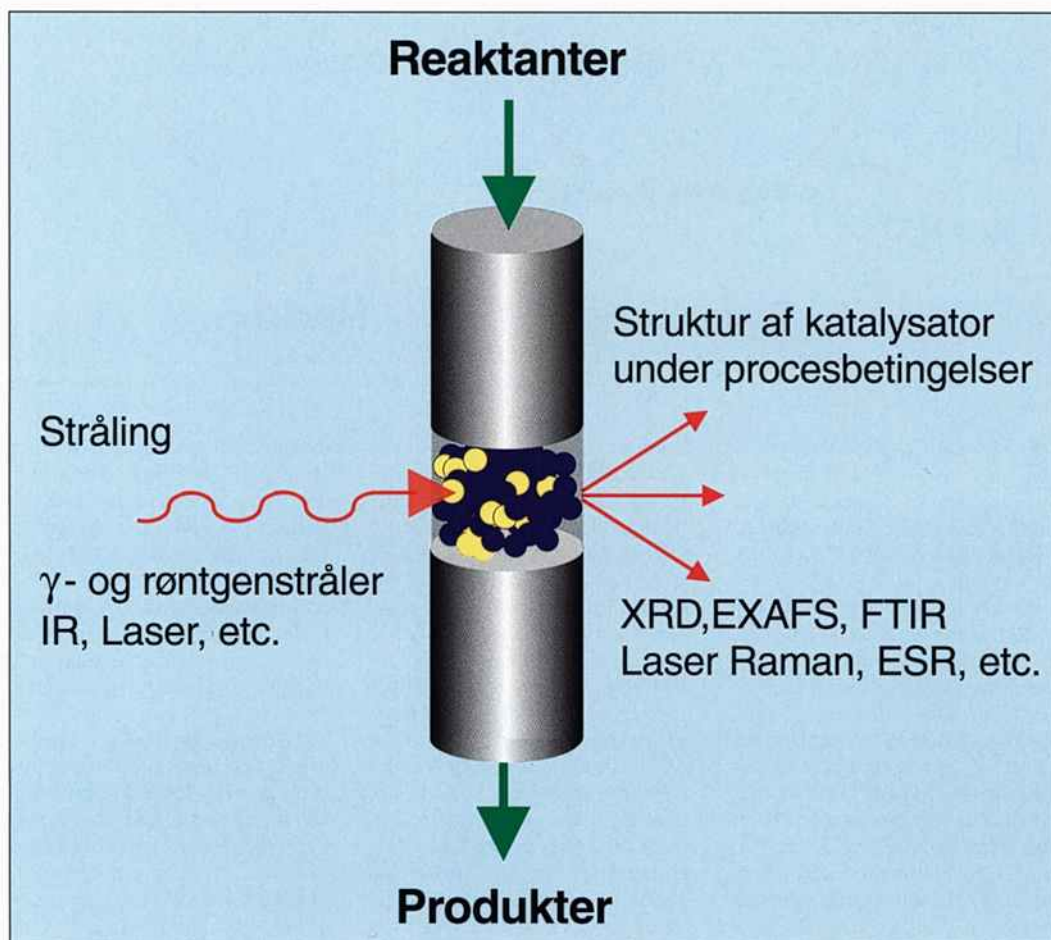


# Katalysens betydning for energi- og miljøproblemer



Figur 1 Figuren viser princippet i in situ målinger, der kan give oplysninger om den atomare struktur af katalysatorer, mens de katalytiske reaktioner foregår.

## Af Henrik Topsøe, Haldor Topsøe A/S

Katalyse spiller en afgørende rolle for samfundsøkonomien. Produktionen af mange kemiske stoffer, materialer, brændstoffer og lægemidler foregår i dag ved hjælp af katalytiske processer, og katalyse har også en stigende betydning for løsningen af vigtige energi- og miljøproblemer. Disse forhold har tilsammen bevirket, at der internationalt sættes meget på katalyseforskning, og i flere lande prioriteres den højere end andre vigtige områder såsom informationsteknologi og bioteknologi. Denne artikel vil redegøre for baggrunden for satsningerne og beskrive nogle af de mange områder, hvor udviklingen af nye katalysatorsystemer kan få stor betydning.

Man har i mange år savnet en detaljeret forståelse af katalyse, og udviklingen af katalysatorer har været en vanskelig og tidskrævende proces omgivet af megen em-

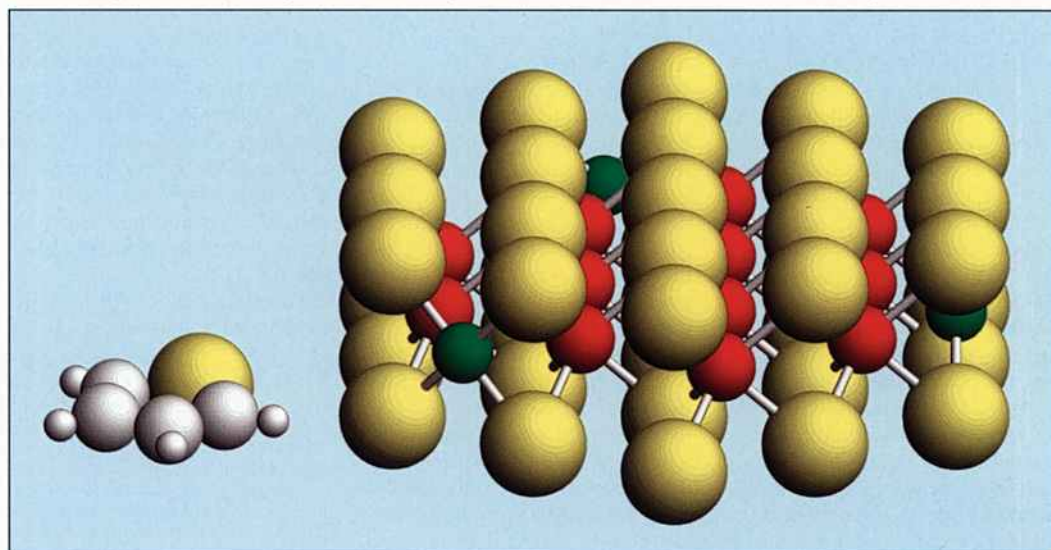
piri og somme tider mystik. Inden for de senere år er der imidlertid sket flere væsentlige eksperimentelle og teoretiske fremskridt, der har haft afgørende betydning for

katalysatorforskningen. Det er således i dag i mange tilfælde muligt at opnå en forståelse på atomart niveau af de katalytiske processer og de aktive centre, der får

reaktionerne til at forløbe. Denne artikel vil give nogle eksempler på den seneste udvikling og omtale nogle af de danske undervisnings- og forskningsinitiativer, der sætter på at udnytte de nye muligheder. Den nye situation vil også give fremtidens unge kemikere meget bedre muligheder for at være med til at løse samfundsvigtige energi- og miljøproblemer.

## Katalysens betydning i dag

Katalysatorer har i mange år spillet en afgørende rolle inden for alle grene af kemien. Denne betydning skyldes, at det i praksis ofte er vanskeligt at gennemføre kemiske reaktioner uden anvendelse af katalysatorer. Også i de tilfælde, hvor kemiske reaktioner med rimelig lethed kan forløbe uden anvendelse af katalysatorer, kan brugen af en katalysator medføre en dramatisk forøgelse af reaktionshastigheden og selektiviteten af den kemiske reaktion. Dette betyder billigere processer og produkter, mindre energiforbrug samt mindre miljøbelastning. Udviklingen af nye katalysatorsystemer har således gennem årene muliggjort introduktion af mange helt nye produkter, og betydningen har været stor inden for et bredt felt dækkende kemisk produktion, energiproduktion, miljøbeskyttelse, naturgaskonvertering, olieraffinering, gødningsfremstilling og agro kemi, polymer- og materialefremstilling, finkemi, farmaceutiske produkter samt bio-



Figur 2 De aktive strukturer i en afsvovlingskatalysator forefindes som små to-dimensionelle MoS<sub>2</sub> nanostrukturer med kobalt atomer på kanterne. Et thiophen molekyle er også vist (Mo: rød, Co: grøn, S: gul).

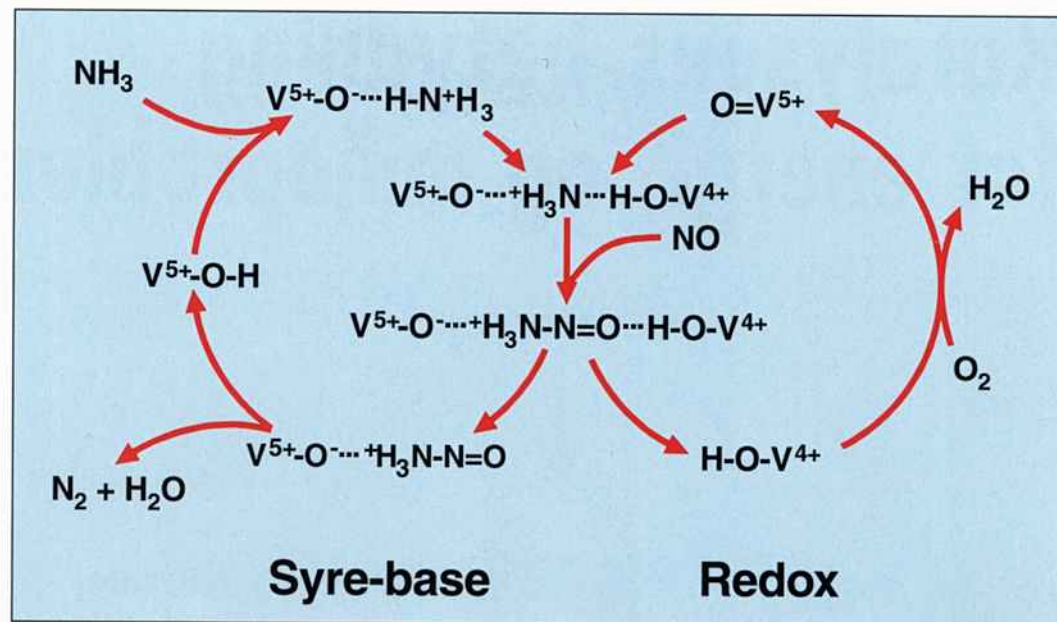
## ► Katalysens betydning...

teknologi. I dag anvendes katalysatorer inden for ca. 90% af alle kemiske processer, og katalysatorer indgår i over 10% af industri-landenes bruttonationalprodukt. I 1989 var værdien af produkter fremstillet via katalysatorer anslået til at være 12000 mia. DKr - eller mange gange Danmarks bruttonationalprodukt<sup>1</sup>.

Inden for energiområdet har katalysatorer især haft stor betydning i forbindelse med anvendelse af råstofferne naturgas, olie og kul. Nye katalysatorer har medført, at råstofferne omsættes med større energetisk virkningsgrad. At betydningen heraf kan være stor, kan illustreres ved at se på udviklingen inden for ammoniakfremstilling. Ammoniakproduktionen sker ved hjælp af en række forskellige katalytiske processer. Disse er alle konstant blevet forbedret og den totale energivirkningsgrad er blevet væsentligt forøget. Alene inden for ammoniakindustrien har forbedringer efter anden verdenskrig medført årlige ressourcebesparelser svarende til ca. 100.000 MW - eller ca. 10 gange Danmarks elkapacitet.

Katalyse hjælper i dag på mange måder med til at løse vore miljøproblemer. Det er klart, at indførelsen af mere energieffektive processer reducerer CO<sub>2</sub>-udledningen. Derudover har anvendelsen af mere selektive katalysatorer medført en væsentlig reduktion i dannelsen af skadelige biprodukter. I de tilfælde, hvor forureningen skyldes tilstedeværelsen af bestemte forbindelser i råstofferne, er det mere hensigtsmæssigt at fjerne forbindelserne direkte fra råstofferne ved hjælp af såkaldte primære rensningsprocesser. Disse anvendes f.eks. i raffineringen af olie, og her er den katalytiske afsvovlingsproces en af de vigtigste<sup>2</sup>. På årsbasis fjerner afsvovlingskatalysatorer ca. 30 mio. tons svovl fra olien og skåner således miljøet for et væsentligt bidrag til svovlforureningen.

Oftentimes er det svært at foretage en primær rensning eller at undgå dannelsen af skadelige stoffer, og i disse tilfælde har de såkaldte sekundære katalytiske rensningsprocesser haft stor betydning. Som eksempler kan her nævnes: NO<sub>x</sub>- og SO<sub>x</sub>-fjernelse fra kraftværksrøg<sup>3,4</sup>, NO<sub>x</sub>- og CO-fjernelse fra biler, NO<sub>x</sub>-fjernelse fra stationære og marine-dieselmotorer, røggasrensning fra kemiske og metallurgiske fabrikker<sup>5</sup>, samt fjernelse af flygtige organiske stoffer fra en lang række kemiske industrier. Den reduktion, der i dag er sket i udledningen af NO<sub>x</sub>, skyldes over-



Figur 3 Det katalytiske kredsløb for deNO<sub>x</sub> reaktionen. NO<sub>x</sub> fjernes fra røggasserne ved reduktion med ammoniak over en vanadium-holdig katalysator.

vejende indførelsen af katalytiske processer. Der er dog lang vej igen, og i f.eks. Østeuropa, Rusland og udviklingslandene er løsningerne kun blevet anvendt i ringe omfang.

Den helt centrale egenskab ved katalysatorer er, at de ikke forbruges, således at de ønskede processer principielt kan foregå igen og igen. I praksis er der dog en endelig levetid, men katalysatorforbruget er dog ofte beskedent. 1 kg raffinaderi-katalysator kan således producere nok benzin til en families årlige forbrug, og 1 kg ammoniak-katalysator producerer i alt ca. 25.000 kg ammoniak, eller nok til at brødføde ca. et tusinde mennesker i et år. Betydningen af indførelsen af de katalytiske processer til fremstilling af ammoniak har været meget stor, og det anslås, at uden disse ville det i dag ikke være muligt at producere mad nok til over 1 mia. af verdens befolkning<sup>5</sup>.

### Forskning: Nye udviklinger

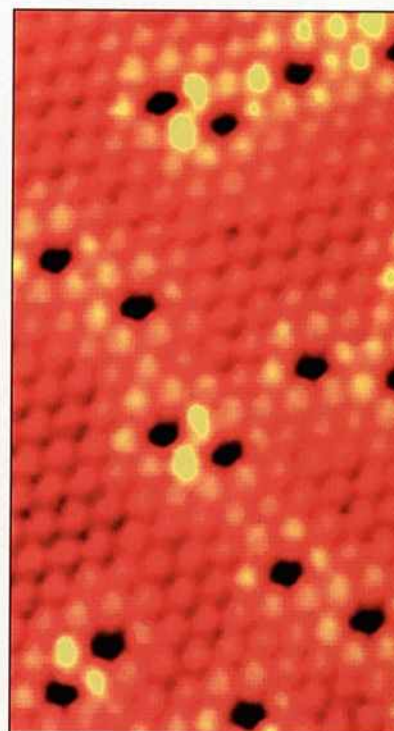
De fleste af de katalysatorer, der anvendes i dag, består af faste stoffer, og de katalytiske processer foregår på katalysatorens overflade. For at sikre en stor overflade består katalysatorer ofte af meget små nanopartikler. Under den katalytiske reaktion er katalysatorerne anbragt inde i reaktorer, og reaktioner foregår typisk ved høj temperatur og ofte også ved højt tryk. I mange år var det ikke muligt at få et detaljeret indblik i de molekylære processer, der foregår inde i reaktorerne. Udviklingen af nye katalysatorer foregik således i stor udstrækning på basis af makroskopiske iagttagelser og empiriske korrelationer. Denne situation er hastigt ved at ændre sig.

Inden for de seneste år er en række nye fysiske og kemiske metoder blevet udviklet og eksisterende metoder videreudviklet, således at man nu kan foretage detaljerede målinger af katalysatorens tilstand, mens de katalytiske reaktioner foregår (Figur 1). Sådanne *in situ* målinger er naturligvis særdeles værdifulde, idet de åbner muligheder for at opnå en detaljeret beskrivelse på atomart niveau af den relevante tilstand af katalysatorerne under drift. Hvis der samtidig foretages on-line målinger af den katalytiske aktivitet, kan vigtigheden af de forskellige strukturer også bestemmes. Nogle eksempler vil kort blive beskrevet i følgende sektion.

Ud fra en kombination af *in situ* Mössbauer spektroskopi-, infrarød spektroskopi- samt EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)-målinger har det været muligt at give et detaljeret billede af de atomare strukturer, der findes i de katalysatorer, der anvendes til at fjerne svovl fra olien<sup>2</sup>. Figur 2 viser, at sådanne katalysatorer typisk indeholder meget små to-dimensionelle MoS<sub>2</sub> nanostrukturer. Disse kan have kobalt atomer siddende på kanterne (i såkaldte Co-Mo-S strukturer). Senere vil vi se, at denne indsigt giver mulighed for at forstå katalysen.

For nylig har *in situ* målinger også været i stand til at give et

detaljeret billede af den atomare struktur af deNO<sub>x</sub>-katalysatorer, der i stigende grad anvendes til fjernelse af NO<sub>x</sub> fra røggasser<sup>6,7</sup>. Ud fra FTIR målinger, foretaget både under stationære og transiente betingelser, var det muligt at identificere de forskellige delreaktioner, der indgår i den katalytiske cyklus (Figur 3). Resultaterne viste også, at det er nødvendigt at have mange forskellige typer af overfladecentre til stede samtidig (f.eks. redox centre og centre, der har Brønsted surhed). Næste sektion vil diskutere sammenhængen mellem sådanne oplysninger og de industrielle forhold. *In situ* metoder er også blevet anvendt til at forstå de strukturelle ændringer, der foregår, når katalysatorer taber aktivitet<sup>2,8</sup>.



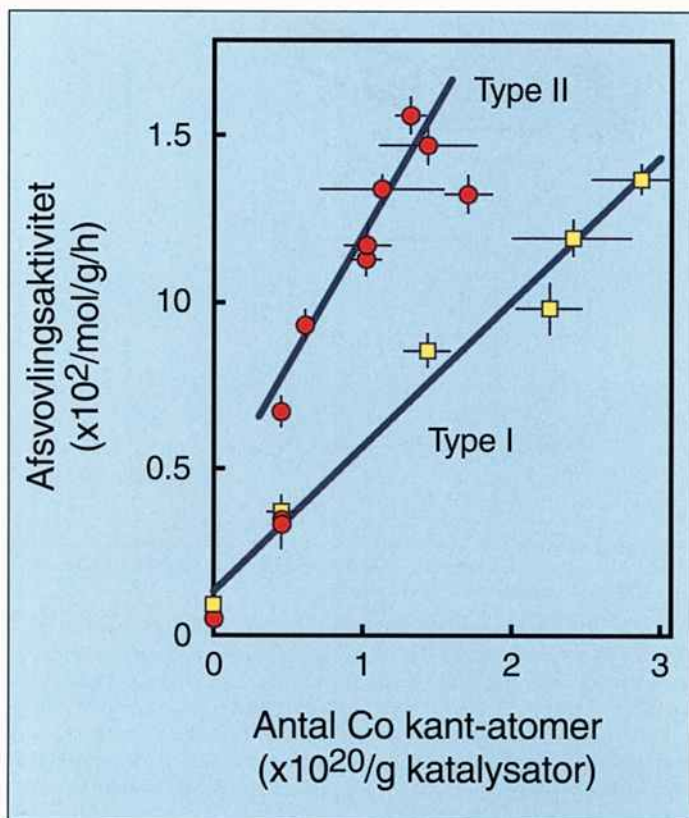
Figur 4 Figuren til venstre viser et STM (Scanning Tunneling Microscopy) billede af Au atomer (mørke) på en Ni overflade. De seks lysegule atomer, der omgiver hvert Au atom, er Ni atomer med ændrede elektroniske egenskaber. Aktiveringen af methan på sådanne overflader er blevet beregnet teoretisk, og nogle af resultaterne er illustreret til højre i figuren.

Samtidig med udviklingen af *in situ* metoder er der sket en række andre nyudviklinger, der har haft stor betydning for forståelsen af katalysatorer. Overfladefysiske metoder har bidraget til en meget detaljeret beskrivelse af reaktioner på veldefinerede modelsystemer, og i flere tilfælde har denne viden også kunnet anvendes til at forklare de katalytiske reaktioner i industrielle katalysatorsystemer<sup>9,10</sup>. Direkte observationer af den atomare struktur med STM (Scanning Tunneling Microscopy) er en af de overfladefysiske metoder, der har haft stor betydning. Figur 4 viser et eksempel på et studie af Au atomer på en Ni overflade<sup>11</sup>. Resultaterne er spændende, idet de har vist, at det er muligt at fremstille overfladelegeringer, selvom de tilsvarende bulk-legeringer ikke er stabile.

Endelig kan det nævnes, at teoretiske kvantemekaniske modeller har nået det stadium, hvor man med anvendelse af hurtige supercomputere kan beskrive meget komplicerede og realistiske systemer<sup>10,11</sup>. For eksempel kan man i dag beskrive metanaktivering på forskellige overflader (Figur 4). Disse teoretiske værktøjer vil uden tvivl få en stærkt stigende betydning i katalysatorforskningen.

#### Fra atomar forståelse til industriel anvendelse

Ud fra en kombination af *in situ* studier og målinger af den katalytiske aktivitet har det været muligt at få direkte oplysninger om, hvilke atomare strukturer i en katalysator, der er ansvarlig for



Figur 5 Figuren viser, at den katalytiske aktivitet for fjernelse af svovl fra olie afhænger af tilstedeværelsen af helt specifikke atomare strukturer (de grønne Co kant-atomer vist i Figur 2).

katalysatorens aktivitet. Figur 5 viser et eksempel taget fra undersøgelserne af afsvovningskatalysatorerne<sup>2</sup>. Resultaterne viser, at det er tilstedeværelsen af de specielle  $MoS_2$  strukturer med Co kant-atomer (Figur 2), der er ansvarlig for den høje katalytiske aktivitet. Disse resultater giver konkrete ideer til, hvordan man kan forbedre katalysatorerne. For eksempel kan man under fremstillingen anvende udgangsmaterialer med veldefinerede Co-Mo (eller

Ni-Mo) svovlkomplekser, som besidder en lokal struktur, der minder om den i Figur 2 viste. Denne »molecular design« fremgangsmåde er blevet anvendt for nylig<sup>12</sup>, og et eksempel på et udgangsmateriale er vist i Figur 6. Andre synteser er også afprøvet og Figur 5 viser, at det er muligt at fremstille strukturer (Type II), hvor aktiviteten af kant-atomerne er højere end normalt (Type I er de normale strukturer). Teoretiske beregninger har for nylig også givet

et indblik i de parametre, der bestemmer aktiviteten<sup>2</sup>.

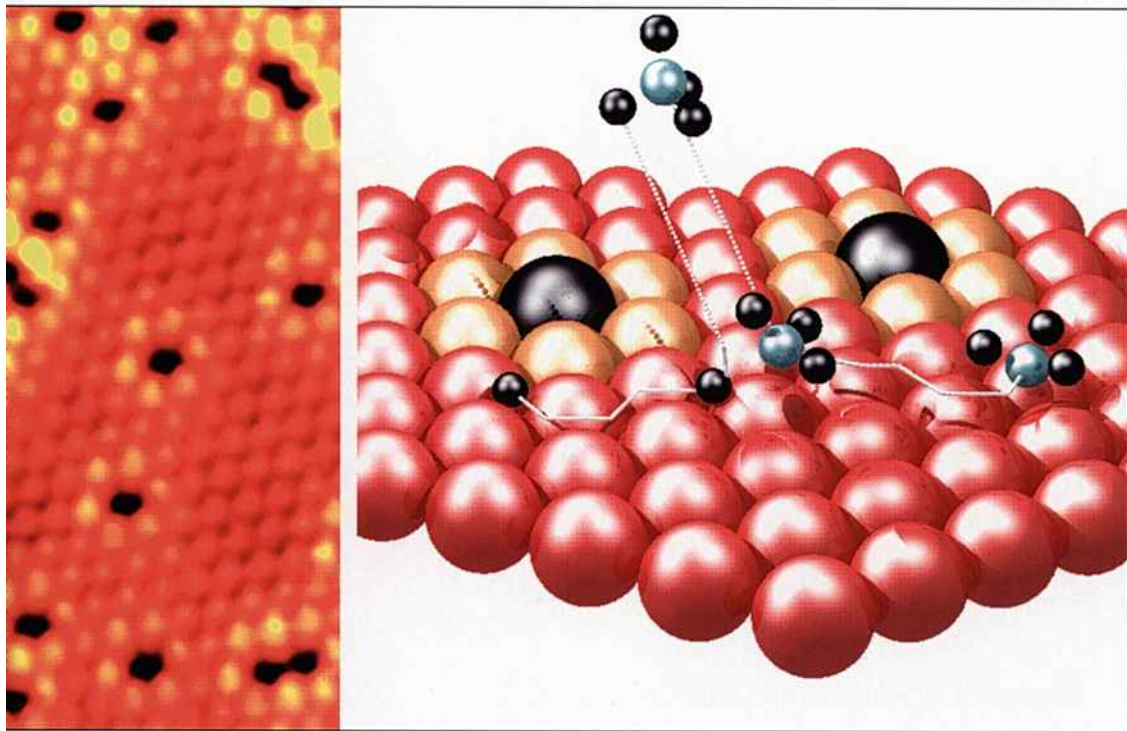
*In situ* målinger giver også mulighed for at studere de enkelte trin i en katalytisk proces, og denne viden kan anvendes til at konstruere såkaldte mikrokinetiske modeller for de katalytiske processer. Disse kan give en særdeles god beskrivelse af de katalytiske egenskaber og dermed en bedre forståelse af de industrielle processer<sup>10,13</sup> (Figur 7). Da modellerne er baseret på atomar indsigt, er de også særdeles nyttige værktøjer i en rationel videreudvikling af katalysatorer og katalytiske processer.

#### ICAT - et dansk katalyseinitiativ

Flere danske strategirapporter har for nylig peget på, at katalysatorforskningen herhjemme bør styrkes, og adskillige initiativer er sat igang. DTU har også valgt at styrke katalyseområdet, og det er besluttet at danne et tværfagligt center for heterogen katalyse - ICAT (Interdisciplinary Center for Catalysis), som også vil inddrage andre universiteter. Dannelsen af dette tværfaglige initiativ skal netop ses på baggrund af de ovennævnte nye muligheder, der eksisterer for at opnå og udnytte en atomar forståelse af de katalytiske processer. Samarbejdet vil især foregå mellem forskere inden for kemi, fysik og kemiteknik, og det er tanken at etablere projektsamarbejder med andre danske forskningsgrupper og instrumentcentre. Flere virksomheder har vist stor interesse for initiativet, idet det kan være med til at sikre, at vi i Danmark har et stærkt forskningsmiljø, der kan sikre uddannelsen af unge forskere. Dette aspekt vil blive sikret ved at etablere en styrket og koordineret katalyseundervisning.

#### Katalysens rolle i fremtiden

Vi står stadigvæk overfor mange store energi- og miljøproblemer og nye løsninger er nødvendige for at sikre en bæredygtig udvikling<sup>5,14,15</sup>. Den store befolkningsvækst er med til at forstørre problemerne. Energi- og miljøproblemerne hænger ofte tæt sammen, idet nogle af de største påvirkninger af miljøet netop kommer fra vores brug af energiråstoffer til fremstilling af el og transportbrændstoffer. Katalyse har mange muligheder for at bidrage med løsninger af mere effektiv elfremstilling, naturgaskonvertering samt ved fremstilling af renere brændstoffer<sup>14</sup>. Forureningen fra dieselmotorer i busser og lastbiler er et



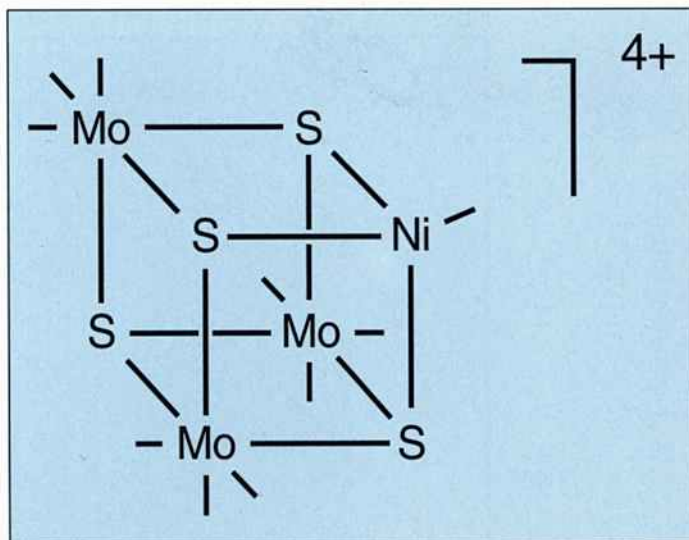
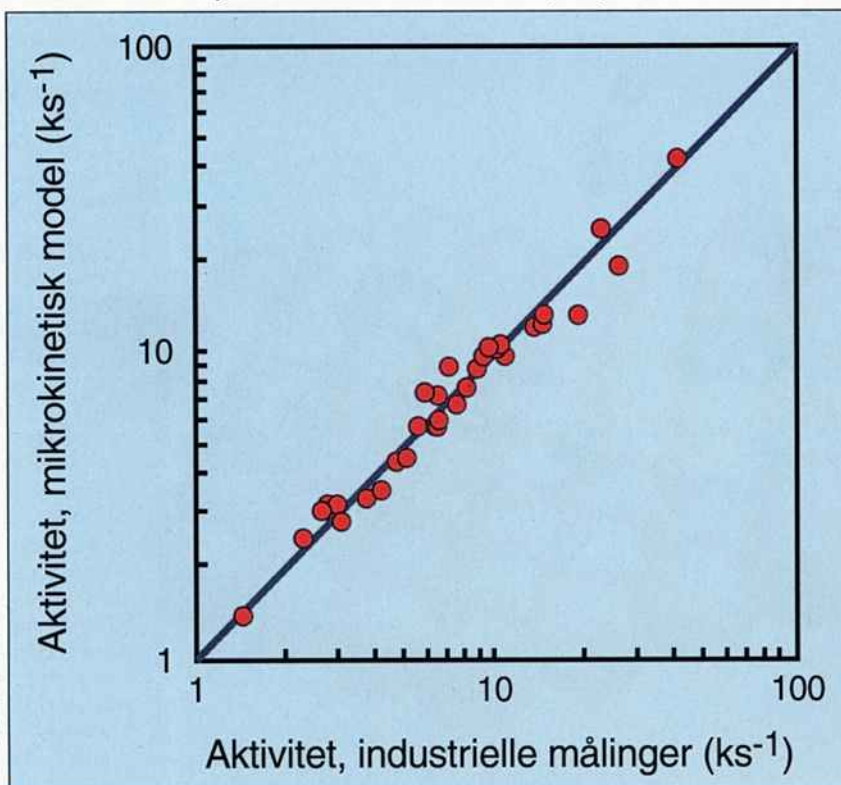
## Katalysens betydning...

af de store problemer, der stadig ikke er løst tilfredsstillende. Der arbejdes på forskellige katalytiske løsninger, og man er i dag nået ret langt på forskellige fronter. Dieseludstødningen kan renses for mange af de skadelige stoffer ved hjælp af sekundære katalytiske processer. Sammensætningen af dieselolien kan også ændres via forskellige katalytiske processer (svovlfjernelse, aromatifjernelse, o.s.v.). Endelig kan det nævnes, at man også undersøger helt nye brændstoffer, såsom DME (dimethylether), der i miljøhenseende på mange måder er et ideelt dieselbrændstof<sup>16,17</sup>. Det er muligt ved katalytiske processer at konvertere naturgas til DME. Prisen på DME vil i dag ligge lidt over den nuværende pris på almindelig dieselolie. Dette billede kan dog ændres, hvis det bliver påkrævet at rense dieselolien yderligere. Myndighederne kan via afgiftssystemet præge udviklingen og fremme anvendelsen af miljøvenlige brændstoffer.

### Kemiundervisning

På trods af, at katalyse i dag indgår i gymnasiets kemiundervisning, har det tilsyneladende ikke den store gennemslagskraft overfor eleverne. Det kan skyldes flere forhold. Blandt andet kan den manglende forståelse, man hidtil har haft for de detaljerede processer, der foregår under katalysen, gøre det svært at præsentere stoffet på en spændende og forståelig måde for eleverne. Det er ikke så inspirerende blot at skulle lære, at stof A er en katalysator for en reaktion, stof B for en anden reaktion, stof C for en tredje, osv. Eleverne får ikke forklaret, hvorfor det forholder sig sådan, og hvorfor f.eks. stof A ikke er en katalysator for den tredje reaktion, osv. - sådan er det bare! Det hele bliver således let til kedelig udenads-

Figur 7 NO<sub>x</sub>-fjernelse fra røggasser. Sammenligning mellem målte aktiviteter og aktiviteter beregnede ud fra en mikrokinetisk model baseret på in situ målinger.



Figur 6 Bimetallisk nikkel-molybdæn-svovl-kompleks, der kan anvendes som udgangsmateriale ved fremstilling af afsvovlingskatalysatorer.

lære, der ikke motiverer eleverne og ikke øger deres interesse for videre studier inden for katalyse og kemi.

Den meget bedre atomare forståelse af katalyse, man nu har opnået, åbner for nye perspektiver for, hvordan stoffet kan præsenteres. For eksempel vil der kunne laves videoer (baseret på realistiske simuleringer), der illustrerer, hvordan en katalysator hjælper med at bryde og danne bindinger og derved får de ønskede reaktioner til at foregå. Det skal naturligvis ikke være formålet at give eleverne et dybere indblik i de kvantemekaniske forhold, der bestemmer de detaljerede energetiske og kinetiske forhold - det får de at vide, hvis de vælger at studere videre indenfor kemi og overfladefysik. Men eleverne vil kun-

ne få nok indblik i området til at se, at katalyse ikke mere er et »kedeligt« empirisk område, hvor udviklingen foregår med bind for øjnene. Tværtimod er det et spændende område, hvor man kan få brug for alle de moderne fysiske og kemiske metoder samt de mest avancerede computer-beregninger. Således er katalyse et interdisciplinært område, hvor forskere med helt forskellige baggrunde kan samarbejde, og hvor såvel specialister som generalister er nødvendige for tilsammen at bevare kvaliteten og det nødvendige overblik.

I lyset af katalysens stigende betydning til løsning af centrale samfunds-, miljø- og energiproblemer kan vi håbe, at den nye udvikling bevirker, at flere og flere unge vil interessere sig for katalyse og kemi.

### Referencer

1. J.N. Armor. Global overview of Catalysis: United States of America, Applied Catalysis A, 1939, 217 (1996)
2. H. Topsøe, B.S. Clausen og F.E. Massoth: Catalytic Hydroprocessing, bind 11 i serien Catalysis: Science and Technology (J.R. Anderson og M. Boudart, editors), Springer-Verlag, 1996
3. P. Schoubye: Ny røggasrensning fra Topsøe producerer salgbar svovlsyre, Dansk Kemi, 66, 327 (1985)
4. P. Schoubye: SNOX-processen til rensning af kraftværksrøg, Dansk Kemi, 70, 165 (1990)
5. Haldor Topsøe: Horisonten rundt: Om globale udfordringer, G.E.C. Gads Forlag, København, 1992
6. N.-Y. Topsøe: Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia Elucidated by in Situ On-Line Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Science, 265, 1217 (1994)
7. N.-Y. Topsøe, J. A. Dumesic og H. Topsøe: Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia. II. Studies of Active Sites and Formulation of Catalytic Cycles, Journal of Catalysis, 151, 1 (1995)
8. S.G. Masters, A. Chrissanthopoulos, K.M. Eriksen, S. Boghosian og R. Fehrmann: Catalytic Activity and Deactivation of SO<sub>2</sub> Oxidation Catalysts in Simulated Power Plant Flue Gases, Journal of Catalysis, 166, 16 (1997)
9. P. Stoltze og J.K. Nørskov: Bridging the »Pressure Gap« between Ultrahigh-Vacuum Surface Physics and High-Pressure Catalysis, Physical Review Letters 55, 2502 (1985)
10. Frontiers in Catalysis: Ammonia Synthesis and beyond (H. Topsøe, J.K. Nørskov, M. Boudart, editors), Topics in Catalysis, 1 (3&4), 1994
11. P.M. Holmblad, J.H. Larsen, I. Chorkendorff, L.P. Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, P. Kratzer, B. Hammer og J.K. Nørskov: Designing Surface Alloys with Specific Active Sites, Catalysis Letters, 40, 131 (1996)
12. I. Schmidt, J. Hyltoft, J. Hjortkjær og C.J.H. Jacobsen: Preparation of Heterobimetallic Cuboidal Clusters [M<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]<sup>4+</sup> (M = Mo, W) and Their Reactivity towards CO, Acta Chemica Scandinavica 50, 871 (1996)
13. J.A. Dumesic, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, Y. Chen og T. Slabiak: Kinetics of Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Vanadia/Titania, Journal of Catalysis, 136, 2 (1996)
14. J.R. Rostrup-Nielsen: Catalysis for Sustainable Energy Conversion, Catalysis Society of South Africa, preprints, Cape Town, 1993
15. J.R. Rostrup-Nielsen, De fossile brændstoffer og miljøet i: Prometheus vender tilbage: Det teknologiske samfund og miljøet, Teknisk forlag, København, 1997
16. H.J. Styhr Petersen: DME-produktion og anvendelse, Dansk Kemi, 76, 4/10, 1995.
17. S.-E. Mikkelsen, J. Bøgild Hansen og S. Sørensen: Progress with Dimethyl Ether, International Alternative Fuels Conference, Milwaukee, 1996