



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

Katalyse og katalytiske processer

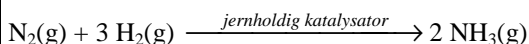
Af Claus J.H. Jacobsen, Jesper Dahrup, Bjarne S. Clausen og Henrik Topsøe,
Haldor Topsøe's Forskningslaboratorium, Nymøllevej 55, 2800 Lyngby
Særtryk af Dansk kemi 79, nr. 8, 1998. Bearbejdet af Hans Christian Jensen

Katalyse og katalytiske processer 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 industrilandenenes samlede bruttonationalprodukt. I dette lys kan katalyse med rette siges at være »hertet i kemien« og en af forudsætningerne for eksistensen og udbygningen af vores moderne industrialiserede samfund.

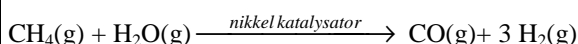
Rude 1 Ammoniak

Ammoniak, NH_3 , er et af de mest producerede kemiske produkter i verden. Den vigtigste anvendelse af ammoniak er til gødningsformål. I mange vestlige lande kan der være tale om overforbrug af ammoniak, men i udviklingslande er situationen den modsatte. Uden ammoniakproduktion ville en meget stor del af disse lande ikke kunne brødføde deres hastigt voksende befolkning.

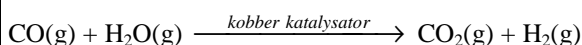
I ammoniaksynesen reagerer dihydrogen (brint) med dinitrogen (kvælstof) over en jernholdig katalysator. Trykket er ca. 200 bar og temperaturen er ca. 400 °C



Dinitrogen har man fra atmosfæren (79% N_2). Den nødvendige dihydrogen fremstilles normalt ud fra methan (i naturgas) ved flg. katalyserede reaktioner kaldet »Steam-reforming«



»Water-gas shift«



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?

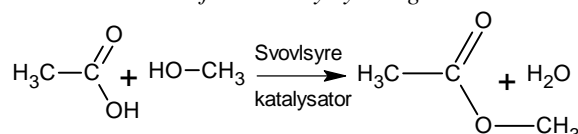
Det er disse spørgsmål, vi vil prøve at besvare i det følgende.

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 ren mystik og som lidt selvmodsigende. Man kan forledes til at tro, at katalysatoren ikke indgår i reaktionerne. Det 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. Dette elegante genbrug af katalysatoren er grunden til, at man siger, at katalysatoren ikke selv forbruges. I praksis forringes katalysatorens gendannelsesevne med tiden. Katalysatorer har normalt en endelig levetid, der dog i flere tilfælde kan være mange år.

Homogen katalyse

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*



ethansyre og methanol danner ethansyremethylester og vand

Heterogen katalyse

Heterogen katalysatorer findes i en anden fase en reaktanterne og produkterne. Typisk er det gasser eller væsker, der reage-

rer på overfladen af et fast stof (katalysatoren). Her er det let at skille produkter og uomdannede reaktanter 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. 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 blevet mindre. Se figur 2.

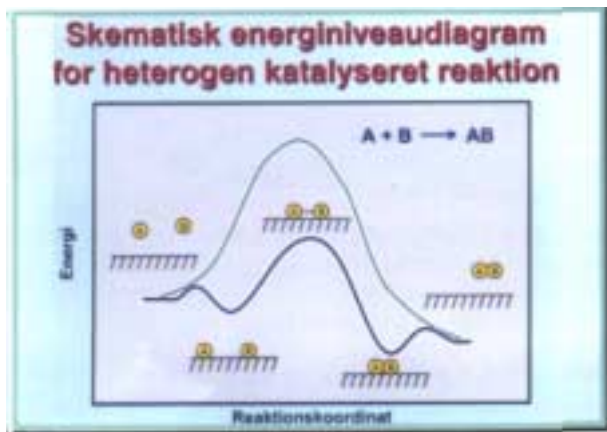


Fig. 2 Energiniveaudiagram for ukatalyseret kemisk reaktion (høj aktiveringsenergi) og katalyseret reaktion (mindre aktiveringsenergi)

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.
- Bundne reaktanter danner mellemprodukt AB, der stadigvæk er bundet til katalysatoroverfladen.
- Til sidst forlader (desorberer) produktet AB overfladen.
Katalysatoren er »gendannet« og parat til at modtage nye reaktantmolekyler.

En million gange hurtigere

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 varet ca. 2 måneder. Sådanne dramatiske forøgelser af reaktionshastighederne forklarer den stigende tendens til at anvende katalysatorer i mange forskellige kemiske processer. Disse processer omtales som katalyserede processer eller katalytiske reaktioner.

Ny indsigt i det katalytiske kredsløb ☆HN (højt niveau)

Det katalytiske kredsløb kan foregå igen og igen. For de fleste reaktioner er det katalytiske kredsløb noget mere kompliceret end ovenfor beskrevet. Ikke desto mindre er det i dag ofte muligt at få indblik i disse processer. Figur 3 viser det beregnede energiniveaudiagram for adsorption og spaltning af N₂, på en ruthenium-katalysatoroverflade. 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.

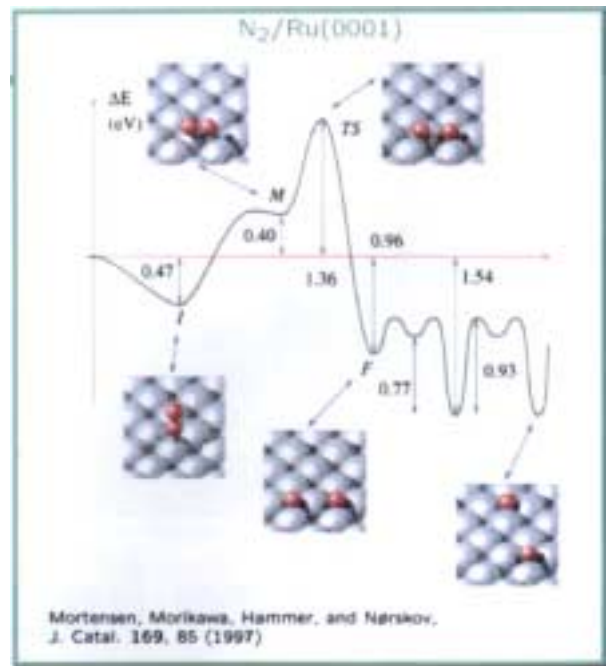


Fig. 3 Beregnet energiniveaudiagram for adsorption og spaltning af N₂ på en rutheniumoverflade. Figuren viser desuden, hvorledes N₂ først adsorberes og derefter spaltes (dissocieres) til N atomer.

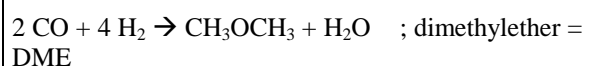
Fordele ved anvendelse af katalysator

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 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*. Katalysatorer anvendes også 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. Ved brug af katalysatorer opnår man derfor følgende fordele

- mere økonomiske processer
- lavere energiforbrug
- mindre belastning af miljøet

Rude 2 Selektivitet

For reaktionen mellem carbonmonoxid og dihydrogen eksisterer et utal af reaktionsveje, hvoraf nogle er følgende:



Det er valget af katalysator (og procesbetingelser), som afgør hvilke produkter, der dannes. I en blanding af CO og H₂ er methanol et meget usandsynligt produkt (ved de givne procesbetingelser). Ved methanolsyntesen benyttes en speciel kobberkatalysator i blandingen og her kan opnås en selektivitet til methanol på ca. 99%.

Katalytisk kredsløb ved produktion af butanal ☆HN

Stoffet butanal, C_3H_7CHO , anvendes primært indenfor plastindustrien. Der produceres ca. 4 mill. tons butanal årligt. Figur 4 viser det katalytiske kredsløb for en *homogen katalyseret proces* – kaldet *hydroformylering* – til syntese af butanal ud fra propen, carbonmonoxid og dihydrogen. I dette tilfælde er katalysatoren et metalorganisk rhodiumkompleks $HRh(CO)L_2$, der indeholder metalatomet Rh (rhodium). Det katalytiske kredsløb forløber således, bemærk rhodium-atomets rolle som bindingscenter:

1. Først bindes $CH_2=CHCH_3$ (propen) til katalysatoren og optager et H-atom fra katalysatoren, så der dannes $CH_2CH_2CH_3$
2. Derefter bindes CO og CO forenes med det allerede bundne $CH_2CH_2CH_3$. Endelig bindes H_2 til rhodium
3. Til slut frigøres butanal, C_3H_7CHO , og katalysatoren (A) er klar til at genløbe endnu en cyclus.

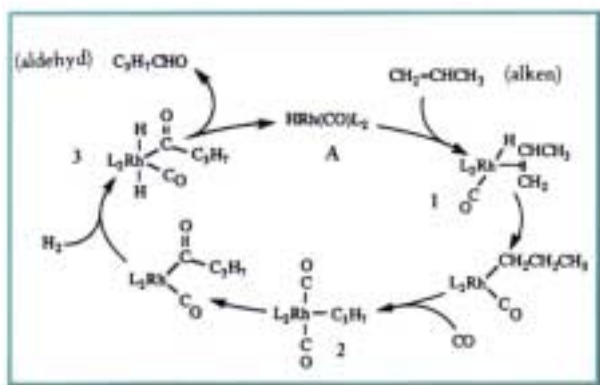


Fig 4 Katalytisk cyklus for hydroformylering. Katalysator $HRh(CO)L_2$ hvor $L = (C_6H_5)_3P$. I denne sammenhæng er den interessante del af katalysatoren HRh (hydrogen og rhodium). Se teksten for en beskrivelse af de involverede reaktioner.

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 katalysatorudvikling. 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. Katalysatorer er underkastet særlige formgivningsmetoder for at sikre optimal drift.

Katalysen i miljøets tjeneste

Trafik. En hel række miljøproblemer kan i øjeblikket ikke løses uden anvendelse af katalyse. Tænk på blot på rens-

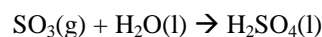
ningen af bilernes udstødningssgasser ved hjælp af de såkaldte *3-vejskatalysatorer*. Disse katalysatorer, som er baserede på ædelmetaller, er i stand til i stor udstrækning at fjerne både CO, NO og uforbrændte kulbrinter fra bilernes udstødningssgas. Uden anvendelse af disse katalysatorer ville en stor del af jordens storbyer i dag være umulige at leve i. Rensningen af bussernes og lastbilernes udstødning er dog stadigvæk et stort problem, da der anvendes dieselbrændstof. Der arbejdes derfor intenst på katalytiske processer både til rensning af dieseludstødning og til fremstilling af nye mere miljøvenlige brændstoffer.

DeNO_x proces: Vores store el- og varmeproduktion ved forbrænding af kul og olie giver anledning til produktion af store mængder NO_x og SO_x, som bla. forårsager sur regn. Imidlertid findes der i dag teknologier, deriblandt katalytiske processer, som er i stand til stort set fuldstændigt at fjerne disse miljøskadelige forbrændingssgasser. *DeNO_x* er navnet på katalytiske processer, der fjerner NO_x via katalytisk reduktion til N₂ og H₂O. Som reduktionsmiddel kan fx anvendes NH₃:



De uskedelige reaktionsprodukter fra *DeNO_x* processen (N₂ og H₂O) kan ledes med røggassen ud gennem skorstenen.

SNOX proces: I de nyeste anlæg fjerner man både NO, NO₂ og SO₂. Man kombinerer *DeNO_x*-processen overfor med følgende proces:



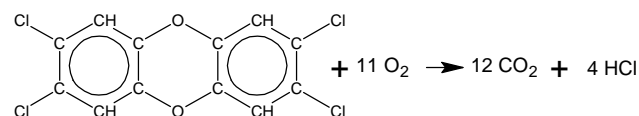
Slutproduktet svovlsyre kan sælges. Svovlsyre er et af de mest brugte kemikalier i verden. Betegnelsen SNOX fremkommer ved at kombinere S i ordet Svovlfjernelse med ordet NO_x i ordet *DeNO_x*.

På denne måde er skadelige kemiske forbindelser på relativt simpel vis omdannet til harmløse eller endda nyttige forbindelser. Mn kan læse mere om røggrensning på firmaet Haldor Topsøe's webadresse:

<http://www.haldor.dk/SideBar/WhatsNew/PressReleases/>

Dioxin

Fjernelse af organiske opløsningsmidler fra afgangsgasser og dioxiner fra forbrændingssgasser er andre eksempler på, hvorledes katalyse kan benyttes i miljøets tjeneste. *Dioxiner*, såsom 2,3,7,8-tetrachlordibenzoparadioxin (TCDD), der regnes for et af de mest giftige stoffer overhovedet, dannes bla. når chlorholdige plastmaterialer forbrændes sammen med organisk affald. Pga. den store giftighed (0.5 mikrogram pr. kg legemsvægt er dødelig dosis for marsvin) er man gået i gang med at minimere udslippet fra fx affaldsforbrænding. Ved at anvende en katalysator indeholdende platin, er det muligt at forbrænde dioxin til CO₂ og HCl (hydrogenchlorid) 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. m³ behandlet røggas. Dette er på grænsen af, hvad man overhovedet kan analysere med de mest moderne metoder.

Kemien i katalyse ☆HN

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 ammoniaksynese 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.

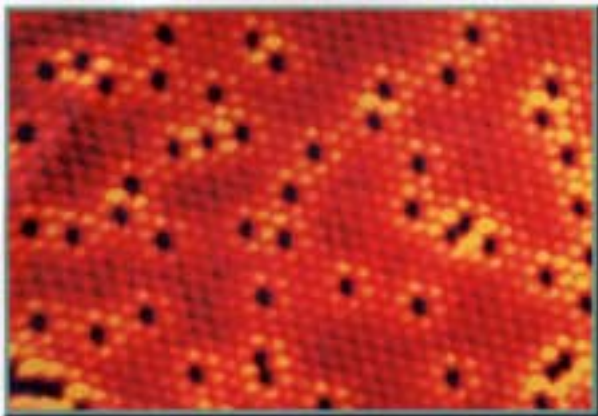


Fig 6 Ved hjælp af en teknik kaldet surface tunneling mikroskopi (STM) har det siden 1980'erne været muligt at skabe billeder af de enkelte atomer på en overflade. Billedet viser en nikkeloverflade, som har optaget guldatomer (sorte). Billedet viser forskerne, at guldatomerne elektronisk påvirker deres nærmeste nikkelnaboer, som derfor fremstår lysere på billedet end de normale nikkelatomer.

Der kan læses mere om STM teknikken og dens anvendelse på webadressen

http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM_Gallery/index.htmlx

Danske forskere har udviklet et billigt og hurtigt STM apparat. Se på webadresser

<http://www.dfi.aau.dk/condensm/surface/stmlab/stmlab.htm>

<http://www.dfi.aau.dk/condensm/surface/stmlab/projects.htm>

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.

Studiespørgsmål til artiklen

1. Hvad er en katalysator?
2. Hvad er homogen katalyse?
3. Hvad er heterogen katalyse?
4. Hvad menes der med en katalytisk cyklus?
5. Hvad betyder selektivitet?
6. Nævn et eksempel på en fabrikation hvor katalytisk selektivitet spiller en stor rolle.
7. Hvordan fremstilles ammoniak?
8. Hvad går $DeNO_x$ processen ud på?
9. Hvad går SNO_x processen ud på?