Anvendelse af overfladefysikken indenfor industriel katalyse

Bjerne Steffen Clausen, Haldor Topsøe A/S

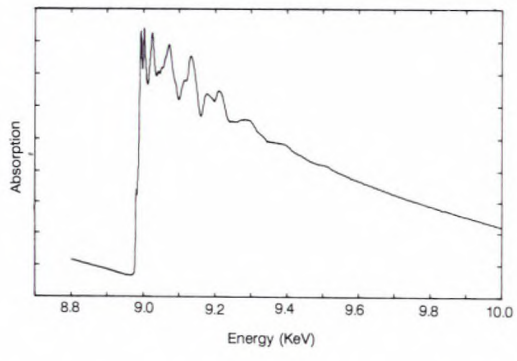
En lang række af de stoffer, vi anvender i vores dagligdag, har "set" en katalysator før eller siden i deres tilblivelseshistorie. Tag blot eksempler som benzin, lim, maling, plastic og gødning. Løsningen af fremtidens miljø- og energiproblemer vil i stor grad afhænge af udviklingen af nye katalysatorer. Teknologiske fremskridt indenfor katalysen har således stor betydning for forbedring af eksisterende processer og udvikling af nye til forbedret udnyttelse af naturgas og oliereserver, fremstilling af elektricitet (for eksempel brændselsceller), fjernelse af miljøgifte i røggasser fra fabrikker, automobiler, kraftværker og så videre. I lyset af denne enorme vigtighed af katalysatorer i vort moderne samfund kan det ikke undre, at intensive forsknings- og udviklingsprogrammer er i gang over hele verden for at opnå en bedre forståelse af de fundamentale egenskaber i katalysen. I denne sidste sammenhæng spiller overfladefysikken en stor rolle. Når man taler om heterogen katalyse, betyder det, at den katalytiske proces foregår på overfladen af et fast stof gennem adsorption og desorption af molekyler fra en gas- eller væskefase. En grundlæggende forståelse af en katalysators virkemåde kræver derfor ikke blot et indgående kendskab til egenskaberne af det faste stof og dets overflade, men også hvorledes disse vekselvirker med gas- eller væskefasen. Indenfor det seneste årti er der sket store fremskridt indenfor den eksperimentelle og teoretiske beskrivelse af overfladeprocesser (se øvrige artikler i dette temanummer). I de tilfælde, hvor man har oplysninger om den strukturelle og kemiske form, hvori stofferne forefindes i en given katalysator, har denne nye indsigt kunnet bidrage væsentligt til forståelsen af katalysatorers virkemåde, og således også til at udvikle nye, forbedrede katalysatorer. Eksempler på sådanne anvendelser af overfladefysikken hos Haldor Topsøe A/S vil blive givet nedenfor.

For mange katalysatorers vedkommende har man imidlertid kun ringe kendskab til deres strukturelle og kemiske form. Dette hænger sammen med, at de fleste teknikker, i særdeleshed traditionelle overfladeteknikker, er vanskelige at anvende. Katalysatorer er nemlig for det meste meget porøse materialer (typisk overflade 10-1000 m^2/g) med et poresystem, hvori de aktive strukturer ofte findes som ultrasmå partikler eller som røntgenamorfe faser, hvis egenskaber endda som en yderligere komplikation afhænger indgående af reaktionsbetingelserne. Indtil en forståelse af strukturen af disse katalysatorer er tilvejebragt, kan modeller for den aktive del af overfladen ikke opstilles, og man kan ikke drage nytte af resultaterne af overfladeforskningen. Man har derfor i mange tilfælde måttet ty til diverse metoder, hvis fællestræk er, at de dels tillader målinger på katalysatoren under driftsbetingelser, dels direkte tillader at studere de enkelte faser trods katalysatorernes store kompleksitet.

Afsvovlingskatalysatorens struktur og virkemåde

Afsvovlingskatalysatoren er et eksempel på et system, hvor sådanne "bulk"-teknikker har kunnet give overfladeinformationer. Dette skyldes det simple faktum, at stort set alle atomerne i de aktive faser er overfladeatomer.

EXAFS

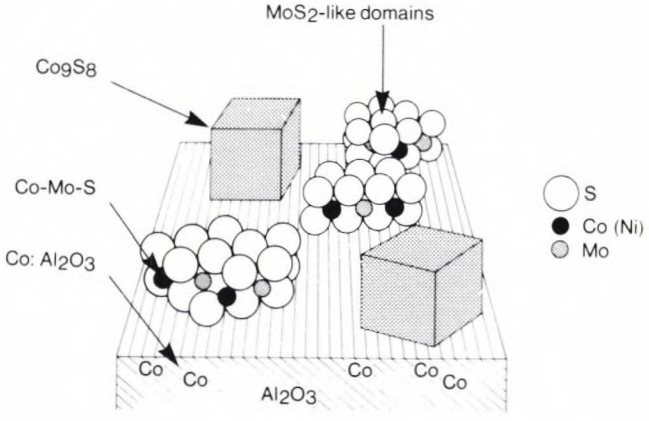


EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) målinger foretages normalt ved synkrotronstråleanlæg. Ved at bestråle et stof med en passende bølgelængde af røntgenstrålingen slås en af de inderste, stærkt bundne elektroner ud af sin skal i det grundstof, man vil undersøge. Fotoelektronen udbredes nu som en bølge, der minder om de ringe, der ses, når man smider en sten i vandet. Bølgen støder mod naboatomerne og tilbagespredes, ligesom ringene i vandet kan brydes af andre genstande. Dette vil give anledning til interferensfænomener, der viser sig som karakteristiske oscillationer i absorptionsspektret. Ved at analysere disse oscillationer fås oplysninger om afstanden til naboatomerne, deres art og antal, vibrationer i det atomare gitter samt om kemien af det atom, der absorberer strålingen. I modsætning til røntgendiffraktion er metoden velegnet til at undersøge materialer, hvis atomare opbygning er amorf.

Afsvovlingskatalysatorer består normalt af nogle få procent molybdæn anbragt på en porøs aluminabærer, Al_2O_3. For at forøge aktiviteten er der endvidere tilsat kobolt eller nikkel, de såkaldte promotorer. Katalysatorerne bruges til at fjerne svovl, kvælstof, ilt samt metaller fra fossilt brændsel. Fremmedatomerne, som indgår i de forskellige kulbrintemolekyler, bindes til katalysatoroverfladen, reagerer med brint, som tilføres processen, danner svovlbrinte, ammoniak eller vand, som så udskilles. Hvis fremmedatomerne ikke fjernes, inden olien afbrændes på kraftværker og i villafyr, vil store mængder af for eksempel

NO_x og SO_x blive dannet. Det stigende behov for at reducere forureningen fra disse miljøgifte, som menes at være hovedårsagen til syreregnen, har kraftigt forøget betydningen af afsvovlingskatalysatorerne. Derfor er der et stigende behov for bedre katalysatorer.

Strukturen af afsvovlingskatalysatorerne har længe været et yderst omdiskuteret emne, da de teknikker, der hidtil er blevet anvendt, havde vanskeligt ved at give oplysninger om katalysatorerne under reaktionsbetingelser, og de gav derfor ikke éntydige resultater. Dette ændrede sig radikalt ved anvendelsen af spektroskopier baseret på relativ højenergetisk røntgen- og gammastråling, nemlig røntgenabsorptionsspektroskopi (EXAFS) og Mössbauer spektroskopi (1). Disse teknikker har den store fordel, at man ved anvendelse af passende reaktionsceller er i stand til at studere katalysatoren under drift.



Figur 1. Skematisk fremstilling af de aktive strukturer på overfladen af aluminabæreren i en typisk afsvovlingskatalysator.

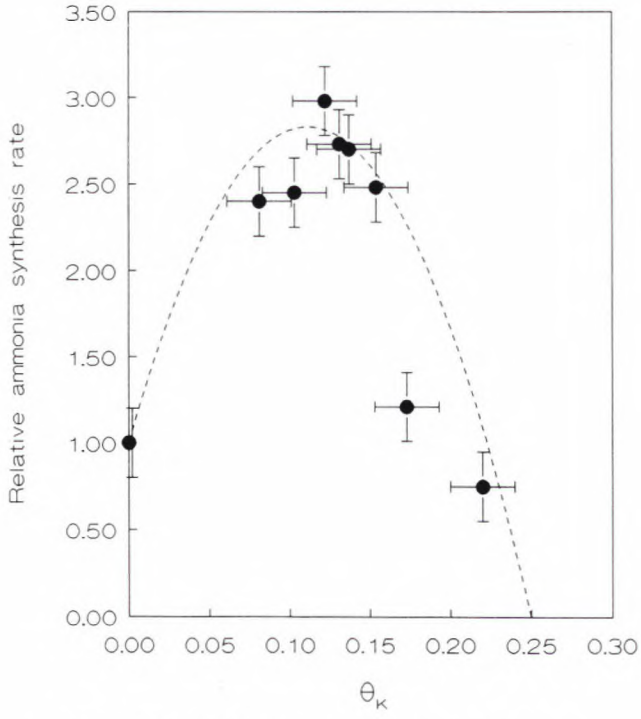
Med hensyn til strukturen af molybdænfasen i den aktive katalysator gav EXAFS målingerne det første direkte bevis for, at molybdæn findes som små øer af MoS_2 med en udstrækning på blot 10-15 atomafstande. Ved at kombinere brugen af EXAFS, Mössbauerspektroskopi, infrarød spektroskopi, elektron spin resonans, magnetisk susceptibilitet og så videre med katalytiske aktivitetsmålinger blev det hurtigt klart, at den katalytiske reaktion foregår på promotor atomerne og at disse må sidde i kanterne af de små molybdændisulfid øer (figur 1). Der er dog stadig åbne spørgsmål vedrørende den detaljerede atomare struktur af de aktive pladser. EXAFS-målingerne har for nyligt givet et væsentligt bidrag til forståelsen af dette, idet det har været muligt at følge ændringer i den lokale struktur med procesbetingelserne, og dette har måske givet en nøgle til forståelsen af mekanismen i processen.

Den opnåede viden gav et klart fingerpeg om, hvorledes man kunne optimere den aktive fase, både med hensyn til dispersionsgrad og stabilitet, og på denne baggrund har det hos Haldor Topsøe A/S været muligt at designe nye generationer af afsvovlingskatalysatorer.

Kaliums rolle i ammoniakkatalysatoren

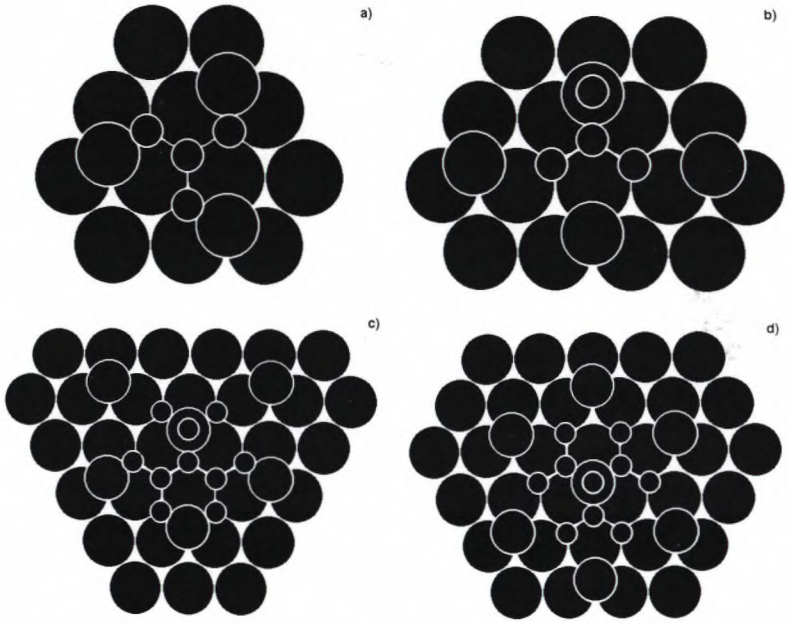
I ammoniakprocessen ledes brint og kvælstof over en katalysator, som hovedsageligt består af jern tilsat nogle få procent aluminium og kalium. Når brint- og kvælstofmolekylerne rammer jernoverfladen, spaltes de og bindes til overfladen som atomer. De således kemisorberede atomer kan dernæst reagere med brint i flere trin og danne et ammoniakmolekyle, som så desorberer ud i gasfasen. Kalium vides at forøge hastigheden af ammoniaksyntesen gennem en forøgelse af adsorptionshastigheden for kvælstof, som er det langsomste trin i ammoniakmekanismen. I 1985-86 lykkedes det forskere hos Haldor Topsøe A/S at opstille en "atomistisk" model (2), der kunne forklare ammoniaksyntesen ud fra en række overfladefysiske målinger (3).

En detaljeret beskrivelse af kaliums rolle har dog manglet, men en ny type overfladeeksperimenter (4) har løftet lidt af sløret. Ved at indbygge et højtrykskammer, hvori den katalytiske reaktion kan foregå, i et traditionelt ultrahøjvakuum overfladeudstyr, har det været muligt på unik vis i det *samme* udstyr og på den *samme* prøve at kunne karakterisere jernoverfladen under ultrahøj vakuum samt måle katalytiske aktivitetsdata ved højtryksbetingelser.



Figur 2. Hastigheden af ammoniaksyntesen som funktion af kaliumdækningsgraden på en jernoverflade.

Ved systematisk at undersøge hastigheden for ammoniaksyntesen som funktion af kaliummængden på en jernoverflade (figur 2), blev det klart, at der ikke er en ligefrem proportionalitet mellem kvælstofs dissociationshastighed for den rene overflade og hastigheden af ammoniaksyntesen. Forsøgene viste, at overfladens tilstand ændres væsentligt, når den udsættes for syntesebetingelser og resultaterne tyder på, at ilt- eller kvælstofatomer er bundet stærkt til kaliuma-



Figur 3. Illustration af en svovldækket nikkeloverflade med de forskellig østørrelser der kræves, for at reformingprocessen (a,b) og kuldannelsesprocessen (c,d) kan forløbe.

tomerne under syntesen, hvorved adsorptionspladser blokeres og en sænkning af syntesehastigheden ved høje dækningsgrader af kalium på jernoverfladen bliver resultatet. Dette forhold er vigtigt at tage hensyn til, når for eksempel optimalt kaliumindhold for en ammoniakkatalysator skal bestemmes.

SPARG-processen

Fundamentelle overfladestudier har ikke blot givet anledning til udvikling af nye katalysatorer men også nye processer. Den såkaldte SPARG (svovl passiveret regenerering) proces er et godt eksempel herpå.

Dampregenererings-processen anvendes til at omdanne naturgas til forskellige syntesegasblandinger, som så benyttes i en lang række processer i den petrokemiske industri. Hertil bruges overophedet damp eller kulsyre ved cirka 900°C. Under visse betingelser kan der imidlertid dannes store mængder kul i katalysatoren, hvis aktive fase består af nikkel. Denne kuldannelse er naturligvis uønsket og kan give anledning til, at katalysatoren ødelægges og at reaktoren tilstoppes. Undersøgelser hos Haldor Topsøe A/S (5) har vist, at denne kuldannelse kan undertrykkes ved delvis at dække nikkeloverfladen med svovlatomer. Svovl er godt nok en ''gift'' for reformerings-reaktionen, men svovlet forgifter kuldannelsen meget mere end reformerings-reaktionen. Svovlatomerne sætter sig imidlertid ikke tilfældigt på overfladen men i et åbent mønster, der efterlader åbninger med aktive nikkelatomer. Hvis svovldækningsgraden ikke er for stor, er disse åbninger store nok til, at reformeringsprocessen kan forløbe, men kuldannelsen kræver større sammenhængende øer af aktive nikkelatomer, end svovlmønsteret efterlader. Ved at måle reaktionshastigheden af reformeringsprocessen og af kuldannelsesprocessen som funktion af svovldækningsgraden har man kunnet regne ud, at for at reformeringsprocessen kan forløbe, er det nødvendigt med cirka 4 nabo-nikkelatomer, der ikke er påvirket af svovl, mens det tilsvarende tal for kuldannelsesprocessen er cirka 10 nikkelatomer (figur 3).

Da man i stigende grad er interesseret i at bruge reformeringsprocessen under betingelser, der ville give katastrofal kuldannelse med en nikkelkatalysator uden svovl, er det af stor betydning, at man ud fra studier af adsorption af svovlbrinte på nikkel nu er blevet i stand til at styre svovldækningsgraden på katalysatoren ved at tilføje den rette mængde svovlbrinte til processens indgangsgas.

Udvalgte referencer

1) H. Topsøe og B.S. Clausen, Catal. Rev.-Sci. Eng. **26**, 395 (1984).
2) P. Stoltze og J.K. Nørskov. Phys. Rev. Lett. **55**, 2502 (1985).
3) G. Ertl i ''Critical Reviews in Solid State and Materials Science'' (CRC Press, Boca Raton, 1982) p. 349.
4) E. Törnqvist og A. Chen, Catal. Lett. (i trykken).
5) J.R. Rostrup-Nielsen og I. Alstrup i ''Catalysis 1987'', Stud. Surf. Sci. Catal. **38**, 725 (1988).



Bjerne S. Clausen lic. tech. (1980) ansat hos Haldor Topsøe A/S siden 1979 i forsknings- og udviklingsafdelingen som projektleder for blandt andet firmaets aktiviteter ved synkrotronstrålingsanlægget i Hamborg.