

# Teoretisk kjemi sentralt

Norske katalyseforskere og andre med interesse for fagfeltet er organisert i faggruppen «Katalyse» i Norsk Kjemisk Selskap. Årlig samles denne gruppen for årsmøte, katalysesymposium og sosialt samvær. Over 30 deltagere møttes 25. og 26. oktober i behagelige omgivelser i Rica Park Hotell i Sandefjord for årets norske katalysesymposium, og samtidig ble det også arrangert styremøte og årsmøte i faggruppen.

Odd A. Blekkan, Institutt for kjemisk prosesseteknologi, NTNU, og Ole Swang, SINTEF Kjemisk, Avdeling for Olje og gassforedling, Oslo

De fleste miljøer i Norge som driver forskning relatert til katalyse var representert. Programmet for symposiet besto av ett invitert og ni påmeldte foredrag, og i tillegg en postersesjon med ytterligere sju presentasjoner. Et uvanlig stort fokus på molekylmodellering reflekterer både den økende betydning slike metoder har i beskrivelsen av katalytiske prosesser og arrangementskomiteens sammensetning: Tre av fire medlemmer var kvantekjemikere, og to av disse arbeider i dette miljøet ved Norsk Hydros forskningssenter i Porsgrunn (som forøvrig var utmerkede og generøse verter ved årets arrangement).

## Molekylmodellering, kvantekjemi og eksperimentelle målinger

Symposiets muntlige del ble åpnet av årets inviterte foredragsholder, professor Rutger A. van Santen, fra Eindhovens tekniske universitet. Van Santen har en dominerende posisjon i det internasjonale katalysesamfunnet, og er blant annet svært sentral i NIOK, det nederlandske katalyseakademi som samordner landets forskerutdanning i katalyse. Van Santen demonstrerte betydningen og nytten av molekylmodellering og kvantekjemi kombinert med eksperimentelle målinger i foredraget «Synergy of theory and experiment in zeolite catalysis», hvor han brukte sitt eget arbeid knyttet til reaksjoner i zeolitter som eksempel. Han viste hvordan informasjon oppnådd fra kvantekjemiske beregninger på atomær skala kan relateres til eksperimentelle resultater på et mer makroskopisk nivå. Han la spesielt vekt på hvordan dynamiske undersøkelser forbedrer beregning-

ene sammenlignet med statiske kvantekjemiske beregninger. Et eksempel på dette var hvordan syrestyrken til protoner i en zeolitt avhenger av termisk eksitasjon av vibrasjonsfrihetsgrader.

## Industriell forskning

Etter plenarforedraget fulgte en rekke originalbidrag fra ulike akademiske og industrielle forskningsgrupper. Hanne Heiberg presenterte foredraget «CH<sub>4</sub> activation by Pt(II) complexes with bidentate nitrogen ligands», på vegne av gruppene ved Universitetet i Tromsø (O. Gropen) og SINTEF Kjemisk i Oslo (O. Swang). Disse gruppene samarbeider med den eksperimentelle gruppen ved Universitetet i Oslo, ledet av Mats Tilset, i arbeidet med å utvikle nye katalysatorsystemer for aktivering av metan ved lave temperaturer. Fokus er rettet mot di-imin kompleks av platina, som er vist eksperimentelt å kunne aktivere metan ved svært lave temperaturer. Mekanismen for disse reaksjonene har vært omdiskutert, men de teoretiske undersøkelser som ble presentert indikerer at metan trolig aktiveres via en oksidativ addisjonsreaksjon fulgt av en reduktiv eliminering.

Merethe Sjøvoll fra Norsk Hydro presenterte arbeid Hydro gjør som sitt bidrag til EU Esprit prosjektet QUASI. Prosjektet har seks partnere fra industri og universitetsmiljøer, og målet er å videreutvikle kvantekjemiske modelleringsteknikker slik at de kan gi nyttige og mer nøyaktige resultater også for heterogene systemer. Sjøvoll, fokuserte sin presentasjon «Beyond the cluster approximation: a QM-MM approach for modelling heterogeneous catalysis» på de såkalte hybridmetodene. I disse metodene beskrives de delene av molekylene som inngår i reaksjonen ved hjelp av kvantekjemi, mens systemet forøvrig beskrives med enklere molekylmekaniske metoder. Hun rapporterte at denne kombinasjonen er lovende for katalytiske anvendelser, ettersom presisjonen i de kvantekjemiske beregningene kan kombineres med steriske effekter og elektroniske interaksjoner over lengre avstander som kan beskrives godt med molekylmekaniske modeller.

Lars G. M. Petterson fra universitetet i Stockholm beskrev i sin omfattende presentasjon med tittelen «Metal oxides: O<sub>2</sub>-chemistry and dynamical effects on oxide reactivity» en lang rekke teoretiske aspekter knyttet til oksidkatalysatorer. Han fokuserte også på sammenhengen og nytten av koblingen mellom teoretiske betraktninger og eksperimentelle studier. Hans anvendel-



Professor Rutger A. van Santen, fra Eindhovens tekniske universitet. (Foto: Ole Swang)

ser av såkalte Ab Initio Modell-Potensialer (AIMP) representerer et alternativ til hybridmetodene beskrevet over for modellering av heterogene katalysatorer. Modeller for det aktive punkt på oksidkatalysator involverer ofte vakanser eller defekter. Petterson foreslår at aktive punkter genereres dynamisk ved termisk induerte bevegelser av atomene i strukturen.

Øystein Espelid fra Knut Børves gruppe ved Universitetet i Bergen presenterte beregninger gjort på polymerisasjonskatalysatorer i foredraget «Theoretical models of polymerisation of ethene over a Phillips catalyst». Dette katalysatorsystemet har vært i bruk i flere tiår uten at det er oppnådd full forståelse av reaksjonsmekanismer og strukturen til de aktive punktene. Espelid har brukt beregninger basert på tetthetsfunksjonalteori (Density Functional Theory, DFT) til å undersøke disse forholdene. Basert på beregningene foreslås en ny propageringsmekanisme basert på innsetting i en mellomforbindelse som er en metall-syklobutan ring.

## Anvendelse

Etter lunsj var programmet mer fokusert på anvendte aspekter av heterogen og homogen katalyse. Odd A. Rokstad fra katalysegruppa ved SINTEF/NTNU presenterte en eksperimentell studie med tittelen «Isomerisering av n-butan katalysert av supersyre». Det aktuelle supersyresystemet var aluminiumbromid promotert med acetyl-bromid eller andre bromider. Disse industrielt sett meget interessante reaksjonene er likevektmessig favorisert av lave temperaturer, og Rokstad presenterte resultater som viste at høye omsetningsgrader

kan oppnås ved romtemperatur. Faktorer som katalysatorkonsentrasjon, valg av promotor og betydningen av aldring av katalysatorsystemet før hydrokarbonet introduseres ble undersøkt.

Stein Kolboe fra Universitetet i Oslo holdt foredraget «Use of isotopic labelling for mechanistic studies of the methanol-to-hydrocarbons reaction. Methylation of toluene over H-ZSM-5, H-mordenite and H-beta». Kolboe er sentral i arbeidet med forståelsen av reaksjoner knyttet til ulike «metanol-til-hydrokarboner» prosesser (bl.a. Norsk Hydro/UOPs MTO-prosess), og viste eksperimentelle resultater og forklaringer som gir grunnlag for å utfordre den allmenne oppfatningen om reaksjonsmekanismene for slike systemer. Han foreslår at den observerte isotoputveksling man finner når <sup>13</sup>C-merket metanol reagerer med aromatiske hydrokarboner bekrefter en alternativ mekanisme som bygger på at lette hydrokarboner spaltes av fra en «pool» av karbonforbindelser i zeolittens hulrom.

Anne Mette Hilmen fra SINTEF Kjemi Trondheim presenterte et nytt konsept i Fischer-Tropsch syntesen: «Fischer-Tropsch synthesis using monolithic catalysts». Katalysegruppen ved SINTEF/NTNU i Trondheim under ledelse av Anders Holmen, har i samarbeid med Statoils forskningssenter utviklet bruken av monolitter som katalysatorbærere i Fischer-Tropsch syntesen. En viktig forutsetning for dette arbeidet har vært forståelsen av transportbegrensninger i dette systemet. Hilmen viste lovende resultater basert på bruk av alumina-monolitter som bærere.

Diffusivitet av reaktanter og produkter i mikro- og mesoporøse materialer er svært viktige for katalysatorers aktivitet, men dette er størrelser som er vanskelige å måle. Frédéric Courivaud presenterte et bidrag fra Universitetet i Oslo og SINTEF Kjemi Oslo med tittelen «Influence of the surface properties and the pore-filling on the diffusion of n-hexane in MCM-41 studied by Pulsed Field Gradient NMR». PFG-NMR teknikken ble her brukt til å studere molekylær diffusjon av n-hexan i materialet MCM-41. Teknikkens potensielle så vel som viktige resultater ble presentert. Bl.a. ble det demonstrert at diffusjonsegenskapene til n-hexan i denne zeolitten er avhengige av overflatemodifisering av zeolitten.

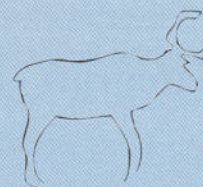
### Sentralt innen farmasøytisk industri

Kombinatorisk syntese, karakterisering og testing er metoder under som har fått en sentral stilling i farmasøytisk industri. Nylig er disse metodene videreutviklet til også å kunne anvendes i studier av uorganiske katalytiske materialer. Symposiets siste presentasjon ble gitt av Rune Wendelbo fra SINTEF Kjemi i Oslo, som

presenterte prosjektet «Combinatorial approaches to hydrothermal synthesis». SINTEF arbeider her i allianse med United Oil Products (UOP), og håper at man ved å bruke slike kombinatoriske metoder kan redusere kostnaden og tiden som er nødvendig for å utvikle nye katalysatorer. Gruppen har allerede vist at metodikken har potensiale gjennom en hurtig screening av fasediagrammet for et ternært system som er av interesse for syntese av ulike AIPO-materialer. For å gjøre dette arbeidet ble det blant annet utviklet miniaturiserte autoklaver som egner seg for automatisering av synteseprosessen. Den viktigste utfordringen framover blir å utvikle hurtige, miniaturiserte og automatiserte metoder for karakterisering og måling av katalytisk aktivitet av de mange prøvene som kan syntetiseres med slike metoder.

### Betydelig norsk innsats

Som en oppsummering kan det sies at møtet demonstrerte at innsatsen i Norge for tiden er betydelig, både når det gjelder utvikling av nye (teoribaserte) metoder, såvel som innen mer konvensjonell katalyseforskning basert på eksperimentelle undersøkelser. Et viktig aspekt ved slike mindre, nasjonale møter er å gi doktorstuderter og yngre forskere et forum for å presentere sine arbeider og knytte kontakter innen feltet, noe som illustreres av at flere av foredragene nevnt overfor ble presentert av stipendiater. For å inspirere og hjelpe yngre forskere til å delta mer aktivt i nasjonale og internasjonale møter ble det forøvrig på katalysegruppens årsmøte vedtatt å etablere en stipendordning for yngre forskere. Stipendet på kr. 10.000,- skal brukes til deltagelse på den Europeiske katalysekongressen, og tildeles etter konkurranse til det beste bidraget ved det nasjonale katalysesymposiet. I år 2000 blir det imidlertid ikke avholdt noe norsk symposium ettersom det både arrangeres Nordisk katalysesymposium og Internasjonal katalysekongress. Stipendmottageren blir derfor utpekt blant de norske bidragene til det Nordiske katalysesymposiet, som i 2000 arrangeres i Stockholm 4. til 6. juni. Bidraget kan være poster eller foredrag, men må presenteres av en doktorstudent eller en yngre forsker, 35 år er her satt som en passende aldersgrense. Vinneren får dermed anledning til å delta på den 5. Europeiske katalysekongress, som arrangeres 1. til 7. september 2001 i Limerick, Irland.



## Katalytisk reisestipend

NKS Faggruppe for katalyse oppretter et reisestipend for å stimulere til økt norsk deltagelse på det europeiske katalyseselskapers konferanse.

Annethvert år utdeler faggruppa et reisestipend på kr 10.000,- til deltagelse på EuropaCat, som er hovedarrangementet til sammenslutningen av europeiske katalyseselskaper (EFCATS).

Stipendiet blir tildelt på bakgrunn av faglig presentasjon på det foregående års norske katalysemøte, subsidiært det nordiske katalysemøtet dersom ikke et eget norsk arrangement blir holdt. Mottager skal være dr. grads student eller yngre forsker.

Ved vurdering av faglig presentasjon skal følgende vektlegges:

- \* faglig kvalitet
- \* evne til formidling til et publikum med ulike innfallsvinkler til katalyse
- \* evne til å utnytte det aktuelle presentasjonsmediet

Bedømmelseskomiteen består av styremedlemmer i NKS faggruppe for katalyse.

Reisestipendiet består av følgende element:

- \* Pengesum stor kr 10.000,- som kun kan benyttes til å dekke utgifter knyttet til deltagelse på førstkomende EuropaCat konferanse. Utbetaling av stipendiet skjer etter dokumentasjon av påførte utgifter.
- \* Mottager gis skriftlig bekreftelse (diplom) på tildeling av stipendiet.
- \* Mottager forplikter seg til å presentere sitt arbeid på EuropaCat konferansen i poster eller foredrags form.
- \* Styret i NKS faggruppe for katalyse skal offentliggjøre tildeling av reisestipend samt en kort presentasjon av mottager i tidsskriftet Kjemi.

Det første stipendiet vil bli delt ut i forbindelse med Nordisk Katalysesymposium i Stockholm, 4. til 6. juni 2000. Frist for innsendelse av abstract til symposiet er **15. januar 2000**. Adressen er: 9<sup>th</sup> Nordic Symposium on Catalysis, Lars J. Pettersen, KTH, Chemical Technology, Teknikringen 42, SE-100 44 Stockholm, Sverige, evt. [larsp@ket.kth.se](mailto:larsp@ket.kth.se)

Nærmere opplysninger om stipendiet kan fås ved henvendelse til faggruppens leder, Unni Olsbye, på: [unni.olsbye@chem.sintef.no](mailto:unni.olsbye@chem.sintef.no)

