

Katalysesymposiet-2010 i Bergen

Vidar R. Jensen, Kjemisk institutt, Universitetet i Bergen

Årets symposium i regi av NKS faggruppen for katalyse gikk av stabelen i Bergen, den 29. og 30. november, på Grand Hotel Terminus. Bergen er muligens ikke det mest populære reisemålet på denne tiden av året, og det ble da heller ikke satt ny rekord i antall deltagere (36 i alt). Ikke desto mindre var samtlige norske forskningsgrupper innen katalyse representert med både professorer/gruppeledere og studenter/postdoktorer. Programmet var også rikholdig, med to inviterte foredrag gitt av internasjonalt ledende katalyseforskere i tillegg til foredrag holdt av norske forskningsgruppelidere (3) samt korte muntlige presentasjoner (16) og poster (3) fra masterstudenter, doktorgradsstudenter og postdoktorer. Faglig dekket man et tverrsnitt av feltet, fra beregningskjemiske aspekter og katalysatorprediksjon, via homogen og heterogen katalyse, materialvitenskap og nanoteknologi, til kinetikk, prosessoptimering og reaktorteknologi.

Årets inviterte foredragsholdere var professor Herbert Plenio fra Technische Universität Darmstadt og professor Gadi Rothenberg fra Universiteit van Amsterdam. Rothenberg var først ut av disse, og tok for seg teknikker for prediksjon og utvikling av katalysatorer, både homogene og heterogene. Han presenterte hvordan bruk av multivariat modellering og prediksjon basert på tabulerte atomære eller beregnede (klassisk-mekanisk eller kvantekjemisk) deskriptorer drastisk kan lette arbeidet med å finne "nåla i høystakken", dvs.



Invitert foredragsholder Gadi Rothenberg svarer på spørsmål, og forklarer hvordan han går frem for å forutsi nye katalysatorer.
Foto: Fredrik Rosberg Hansen

de gode blant de mindre gode katalysatorene i det nærmest uendelig store rommet av alle mulige strukturer. At slike metoder fungerer er vel Rothenbergs virksomhet selv et bevis på. Han konsentrerer seg om prosesser for produksjon av bulk-kjemikalier og drivstoff, og han har utviklet nye katalysatorer, blant annet for produksjon av biodiesel. Biodieselteknologien blir nå videreutviklet og kommersialisert av et nystartet firma, Yellow Diesel. Suksessen til tross, Rothenberg fremsto ikke som noen ukritisk selger, og var nøye med å påpeke begrensningene i slike metoder. Ikke minst er det viktig å være oppmerksom på at prediktive modeller har et endelig gyldighetsområde, og at man ikke uten videre kan bruke en modell til å forutsi mer aktive eller selektive katalysatorer utenfor modellens gyldighetsområde.

Plenio på sin side har sitt virke først og fremst innen homogen katalyse anvendt på organisk syntese, og fokuserer på ruteniumbaserte katalysatorer for olefinmetatase og palladiumkatalysatorer for karbon-karbon-koblingsreaksjoner (et høyaktuelt tema, jmf. årets nobelpris i kjemi). I Bergen var det olefinmetatase som stod i høysetet, og etter en introduksjon som viste bredden i anvendelser av olefinmetatase, med alt fra polymerisasjon (ringåpningsmetatase) til anvendelser innen syntese av farmasøytiske produkter (ringsluttingsmetatase), presenterte han en serie imponerende bidrag til feltet. Blant annet har han de senere årene utviklet en ny variant av de klassiske ruteniumkatalysatorene der hvert ruteniumatom er bundet til to N-heterosykliske karbener (NHC). Slike katalysatorer har for såvidt vært kjent siden slutten av 90-tallet, men man har tidligere ikke oppnådd nevneverdig katalytisk aktivitet. Årsaken er at aktiviteten betinger at den ene NHC-liganden dissosierer for å danne et ledig koordinasjonssete. Imidlertid danner de fleste NHC-ligander sterke bindinger til rutenium med den følge at den aktiverende dissosiasjonen blir langsom. Plenio har demonstrert hvordan det er mulig å skreddersy hastigheten på dissosiasjonen ved å benytte NHC-ligander med elektrontiltrekkende substituentter. Dette har resultert i katalysatorer som er mer produktive (dvs. gir høyere "turnover numbers") enn andre ruteniumbaserte katalysatorer for en rekke olefinmetatesereaksjoner. Videre demonstrerte Plenio hvordan nettopp den vitale dissosiasjonsreaksjonen i ruteniumbaserte olefinmetatesekatalysatorer kan studeres i detalj ved hjelp av fluorescensspektroskopi. Teknikken går ut på å merke den antatt dissosierende liganden med en fluorokrom som oppviser ulik grad av fluorescens i bundet og fri tilstand. Lignende teknikker benyttes til merking av biomolekyler, men Plenio har adaptert metoden, og også vist at dette kan gi svært detaljert informasjon om katalytiske reaksjonsmekanismer.



Invitert foredragsholder Herbert Plenio så ut til å trives i Bergen. Foto: Fredrik Rosberg Hansen.

Først ut blant de norske forskningsgrupelederne var Mats Tilset (UiO) og Richard Heyn (SINTEF) med et felles foredrag over et prosjekt for utvikling av gullbaserte katalysatorer for C-H-aktivering. Det langsiktige målet er å oppnå C-H-aktiveringskatalysatorer som kan brukes til funksjonalisering av lette alkaner og således spille en rolle i utnyttelsen av naturgass. Tilset og Heyn la ikke skjul på at starten på prosjektet hadde bydd på utfordringer. Spesielt hadde det vist seg vanskelig å oppnå stabile "start-komplekser" som man deretter kunne jobbe videre med og modifisere på veien mot aktive katalysatorer. Startvanskene lot seg imidlertid overvinne, og foredragsholderne kunne vise til flere nye gullkomplekser, og ikke minst, de første eksemplene på at noen av disse viser evne til å bryte C-H bindinger.

Hans-René Bjørsvik (UiB, Fluens Synthesis) presenterte sitt nye reaktordesign, multi-jet oscillating disc (MJOD) millireaktorer beregnet på kontinuerlig-flyt organiske prosesser og syntese i milliskala, og sammenlignet den nye teknologien med de eksisterende og velkjente alternativene, batch-reaktorer og micro-reaktorer. Blant fordelene kan nevnes forbedret kontroll med eksoterme reaksjoner, svært god masseoverføring og dermed reduserte reaksjonstider, samt enkel implementering og oppskalering til industrielle formål. Bjørsvik

demonstrerte fordelene ved å presentere en serie eksempler på reaksjoner utført i den nye reaktortypen. Noen av disse eksemplene var hentet fra forsøk med ruteniumkatalyserte olefinmetatesereaksjoner. Tradisjonelt utføres slike reaksjoner i batch-reaktorer, men Bjørsvik kunne vise til sammenlignbare resultater (mhp. konversjon, tidsforbruk, osv.) ved bruk av de MJOD reaktorer.

Pascal Dietzel (SINTEF) startet med å påpeke at, til tross for at såkalte “metal-organic-frameworks” (MOF’er) representerer et nytt forskningsfelt, har faktisk eksempler på slike koordinasjonspolymerer vært kjent i flere hundre år, f.eks. ”prøysisk blå”. Dietzel gikk deretter over til å fokusere spesielt på MOFs med koordinasjonsmessig umettede metallkationer. Slike tilgjengelige metallseter kan modifisere MOF-egenskapene drastisk og kan lede til materialer med en rekke interessante anvendelser, bl.a. innen gass-separasjon, gassrensing og katalyse. Dietzel fokuserte spesielt på en serie av MOF’er, CPO-27 og CPO-54, som kan inkorporere en rekke ulike metaller i de generiske strukturene, og som gir svært høye antall tilgjengelige metallseter. Disse materialene gir derfor en lett målbar sammenheng mellom valg/mengde av metallatom og egenskap for koordinasjonspolymeren, bl.a. i adsorpsjon av små molekyler som CO, CO₂, H₂ og CH₄.

I tillegg til de ovenfor omtalte ”highlights” bidro de muntlige presentasjonene og posterne fra masterstudenter, doktorgradsstudenter og postdoktorer til å demonstrere bredden i norsk katalyseforskning. Ulike anvendelser av mikroporøse materialer og zeolitter var hovedtema i en serie bidrag fra UiO. Mens Sandrine Benard og Wegard Skistad tok for seg produktselektivitet og stabilitet av éndimensionale zeolitter i prosesser for omsetning av metanol til hydrokarboner og bensin fokuserte Bjørn Tore Lønstad på CO₂/H₂ separasjon ved hjelp av zeolittmembraner. Oslo-miljøet kompletterer de eksperimentelle studiene av disse materialene med beregninger, og Francesca Bleken presenterte en studie der hun sammenlignet ulike kvantekjemiske beskrivelser av metylering av eten i to relaterte mikroporøse materialer.

Når det gjelder homogen katalyse, kunne Eirin Langseth, også fra UiO, presentere nye rhodium-baserte katalysatorer for cis-selektiv syklopropanering. Christoph Sprung, på sin side, presenterte detaljerte kinetiske studier av Ni/NiAl₂O₄-katalysert sorbent-forsterket reformering av metan. Denne prosessen er spesielt interessant fordi den gir mulighet for karbondioksidfangst direkte i reaktoren. Sprung bidro også med en poster der metan som energikilde, blant annet via sorbent-forsterket reformering, var tema.

De fleste av bidragene fra NTNU berørte problemstillinger knyttet til heterogen katalyse. Tiejun Zhao presenterte en ny impregneringsmetode for fremstilling av heterogene katalysatorer. Metallsalt-løsninger blir polymerisert med sitronsyre og etenglykol på bæreroverflaten, noe som resulterer i god fordeling av de aktive komponentene på bæreroverflaten. Ilya. V. Gorelkin og Jun Zhu tok for seg dehydrogenering av propan over ulike edelmetallkatalysatorer, og presenterte både målinger av aktiveringsenergi og detaljert kinetisk modellering. Oana Mihai la frem resultater fra syntese, karakterisering og testing av lantan ferritperovskittkatalysatorer i delvis metanoksidasjon til syntesegass. Perovskittene viste lovende reversibelt opptak av oksygen og god selektivitet for syntesegass. P. V. D. S. Gunawardana presenterte sine undersøkelser, blant annet basert på SEM, av ulike nikkellegeringers motstandsdyktighet mot korrosjon i karbonmettede miljøer. Slik korrosjon er et problem i for eksempel metanolsynteseprosesser. Georg Voß, på sin side, bidro med en poster på rollen til edelmetallpromotorer i kobolt-katalysert Fischer-Tropsch syntese.

Tre av arbeidene fra UiB baserte seg på beregningskjemiske studier. Bidragene til Giovanni Occhipinti og Wouter Heyndrickx var begge relatert til olefinpolymerisasjon. Mens Occhipinti tok for seg struktur–stabilitets-forhold i tetra-aluminater av en serie metaller, fokuserte Heyndrickx på kjedetermineringsreaksjoner i nikkell-katalysert oligomerisasjon og polymerisasjon. Yury Minenkov hadde studert fosfindissosiasjonen i ruteniumkatalysatorer for olefinmetatase i detalj, og kunne legge frem de ulike energibidragene til barrieren for denne aktiveringsreaksjonen. UiB-miljøet la også frem eksperimentelle arbeider knyttet til metatase og polymerisasjon. Mens Nicolas Merle presenterte syntese, karakterisering og tester av nye NHC- baserte homogene katalysatorer av niob og tantal i ringåpningsmetatase, bidro Ingvild Føllesø med en poster over nye palladium-baserte katalysatorer for polymerisasjon av norbornen. Anna Tsoukala, på sin side, presenterte hvordan palladium-baserte katalysatorer for Heck-kobling og hydrogenering kan fjernes tilnærmet kvantitativt etter bruk via nanofiltrering av den organiske fasen.

Innimellom de faglige ”slagene” kunne deltagerne blant annet forlyste seg med en guidet omvisning i Bergen sentrum og Bryggen. Dette ble en særdeles kald fornøyelse (jmf. kulderekordene i november). Ellers ble årsmøtene for både faggruppen og KOSKII-programmet avholdt i løpet av symposiet. Nytt av året var ellers at det ikke ble delt ut en pris for beste foredrag under symposiet. Faggruppen for katalyse går isteden over til en ordning der det nomineres en norsk kandidat til EFCATS-prisen for beste doktorgradsavhandling. Første nominasjon vil finne sted i midten av 2011. Til slutt ønsker både faggruppen og de lokale arrangørene å rette en takk til sponsorene av symposiet: UiB, InGap-senteret (Innovative Natural Gas Processes and Products) og Forskningsrådet via KOSKII-programmet.