

KEMIAN LAITOS  
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

# Synteesikaasun muuntaminen alkoholeiksi ja alkaaneiksi kuparikobolttikatalyytillä

Kandidaatintutkielma ja  
tutkimusprojekti  
07.06.2023  
Ossi Nikkonen



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

## **Tiivistelmä**

Tämä tutkielma käy läpi tarkemmin synteetikaasun (CO:n ja H<sub>2</sub>:n seos) muuntamista kuparikobolttikatalyytin kanssa. Tutkielman tapauksessa hiiliketjua kasvatetaan, jotta saadaan alkaaneja ja alkoholeja. Tarkoituksena on selvittää, onko kuparikoboltti hyvä vaihtoehto pitkien hiiliketjujen saavuttamiseksi. Tutkielmassa tehdään ensin katsaus aikaisempiin tutkimuksiin, jota seuraa laskennallinen osuus. Kirjallisuuskatsauksessa kuparin ja koboltin todettiin olevan erinomaisia kandidaatteja katalyyteiksi ja lisänäyttöä tälle löydettiin laskennallisen projektin tuloksista. Tulevaisuudessa kuparia, kobolttia ja kuparikobolttia todennäköisesti hyödynnetään synteetikaasun muuntamisessa.



## **Esipuhe**

Kandidaatintutkielma suoritettiin helmikuun 2022 ja helmikuun 2023 välisenä aikana Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella. Aihe on rajattu kuparikoboltin toimintaan katalyyttinä. Materiaaleina hyödynnettiin aikaisempia tutkimuksia, artikkeleita ja kirjoja. Materiaalin hakemisessa käytettiin eri tietokantoja, esimerkiksi Google Scholar, JYKDOK, Web of Science, Reaxys. Tutkielman ohjaajana toimi Jyväskylän yliopiston professori Karoliina Honkala. Haluan kiittää häntä tutkielman ja tutkimusprojektin ohjaamisesta, sekä väitöskirjatutkija Aku Lempeltoa suuresta avusta.



## Sisällysluettelo

Tiivistelmä .....	ii
1 Johdanto .....	1
2 Synteesikaasun valmistus ja hyödyt.....	3
3 Fischer–Tropsch-reaktio ja metanointi .....	4
4 Kuparin ja koboltin vahvuudet katalyytteinä.....	7
4.1 Kupari .....	7
4.2 Koboltti .....	8
5 Synteesikaasun muuntamista kuparikobolttikatalyytillä.....	9
5.1 Kuparin ja koboltin suhteiden vaikutus .....	12
5.2 Rakenteen vaikutus .....	12
5.3 Kolmannen metallin hyödyt.....	13
5.4 Kantaja-aineen vaikutus.....	13
5.5 Kuparikoboltin vahvuudet ja heikkoudet.....	13
6 Esimerkki laskennallisesta tutkimuksesta.....	14
7 Yhteenveto .....	16
8 Johdanto/työn tarkoitus.....	18
9 Teoria ja menetelmät.....	18
10 Käytetyt ohjelmat ja laskentaparametrit .....	20
11 Työn suoritus ja tulokset.....	21
12 Vertailu kirjallisuuteen.....	23
13 Yhteenveto .....	24
Kirjallisuusluettelo.....	24

## Käytetyt lyhenteet

FT = Fischer–Tropsch-reaktio

LDH = Layered Double Hydroxides eli kerrostettuja kaksoishydroksideja

NEB = Nudged Elastic Band

PAW = Projector Augmented Wave

ASE = Atomic Simulation Environment

GGA = Generalized gradient approximation





## 1 Johdanto

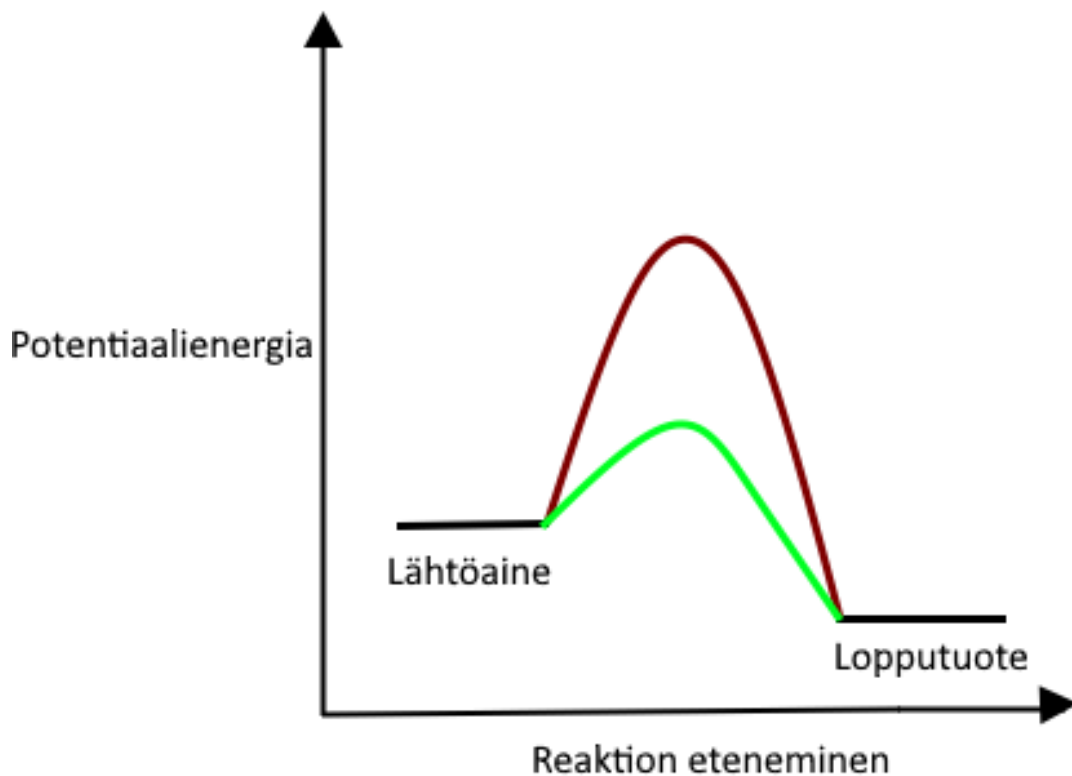
Maankuoren alta on jo monta vuosikymmentä louhittu ja kerätty raaka-aineita, mutta miten käy, kun resurssit loppuvat? Historian lahja meille on ollut maan alta löytyvä maaöljy, joka on syntynyt esihistoriallisista fossiilisista jäänteistä. Ne ovat olleet maan kuoren alla, suuressa paineessa ja lämmössä ja näistä on pikkuhiljaa muodostunut öljyä. Nyt tämä kallisarvoinen resurssi hupenee nopeasti, kun sitä pumpataan jatkuvasti.<sup>1</sup> Raakaöljystä tislataan esimerkiksi petrolia ja bensiiniä. Raakaöljy ei ole uusiutuvaa, koska fossiilien muuttuminen öljyksi vaatii jopa miljoonia vuosia. On ennustuksia, että öljykaivot tyhjäntyvät jo tällä vuosisadalla<sup>1</sup>, mikä on siis vielä aika kaukana miljoonista vuosista. Taulukkoon 1 on koottu ennustuksia resurssien kestosta. Klass malli on nimetty Donald Klassin mukaan, joka oletti, että fossiilisten polttoaineiden kulutus on vakio. Uuden mallin ero Klassin malliin on, että siinä lasketaan fossiilisten polttoaineiden varannon ehtymisaika eri kaavalla. Fossiilisten polttoaineiden käyttö päästää paljon hiilidioksidia ilmakehään ja on täten yksi johtava syy ilmastonmuutokseen. Näistä syistä täytyy löytää toisenlaisia keinoja korvata öljypohjaisia polttoaineita. Eräs näistä keinoista voi olla synteetikaasun valmistus ja muuntaminen alkaaneiksi ja alkoholeiksi. Tämä riippuu mistä synteetikaasua valmistetaan. Tyypillisesti synteetikaasu on hiilimonoksidin ja vedyn seos. Siitä päästään tuottamaan polttoaineita vähemmällä päästöillä. Lisäksi synteetikaasun muuntaminen voi tulevaisuudessa olla uusiutuvaa, koska synteetikaasua voidaan tuottaa uusiutuvista lähteistä esimerkiksi biomassasta.

Taulukko 1. Taulukko ennusteista, jotka kuvaavat, kuinka monta vuotta raaka-aineet nykyisellä kulutuksella, Klassin mallilla ja uudella ennustuksella kestävät.<sup>1</sup>

Malli	Nykyinen kulutus			Klass malli			Uusi malli		
	Öljy	Hiili	Kaasu	Öljy	Hiili	Kaasu	Öljy	Hiili	Kaasu
Kesto (vuosina)	40	200	70	34	106	36	35	107	37

Synteetikaasun muuntamisessa pyritään tuottamaan pidempiä hiiliketjuja sisältäviä alkaaneja ja alkoholeja Fischer–Tropsch-reaktiolla. Katalyytti nopeuttaa reaktiota ja alentaa

aktivaatioenergiaa, niin että itse katalyyttiä ei kulu. Näin esimerkiksi hiilen poltto energiaksi vähenee. Hyvillä katalyyteillä säästetään energiaa ja vähennetään jätettä. Katalyytit eivät muuta systeemin energian eroa alkuaineiden ja lopputuotteiden välillä eli eivät vaikuta termodynamiikkaan lainkaan. Kuvassa 1 on esimerkkireaktio, josta on helpompi hahmottaa katalyytin vaikutus. Jos reaktio on nopea, hyvin pienet määrät katalyyttiä usein riittävät aktivaatioenergian alentamiseen. Lähtöaineiden konsentraatiot, paine, pinta-ala ja lämpötila ovat tärkeitä tekijöitä reaktionopeudessa. Eniten reaktionopeuteen kuitenkin vaikuttaa katalyytin kemialliset ominaisuudet, aktiivisuus ja valikoituvuus. Katalyytit reagoivat yleensä yhden tai useamman lähtöaineen kanssa muodostaen välituotteita, jotka antavat myöhemmin lopullisen reaktiotuotteen. Katalyyysi voidaan luokitella joko homogeeniseksi, jonka komponentit ovat samassa faasissa (yleensä kaasumainen tai nestemäinen) kuin reagoiva aine, tai heterogeeniseksi, jonka komponentit eivät ole samassa faasissa. Entsyymejä ja muita biokatalyyttejä pidetään usein kolmantena kategoriana.

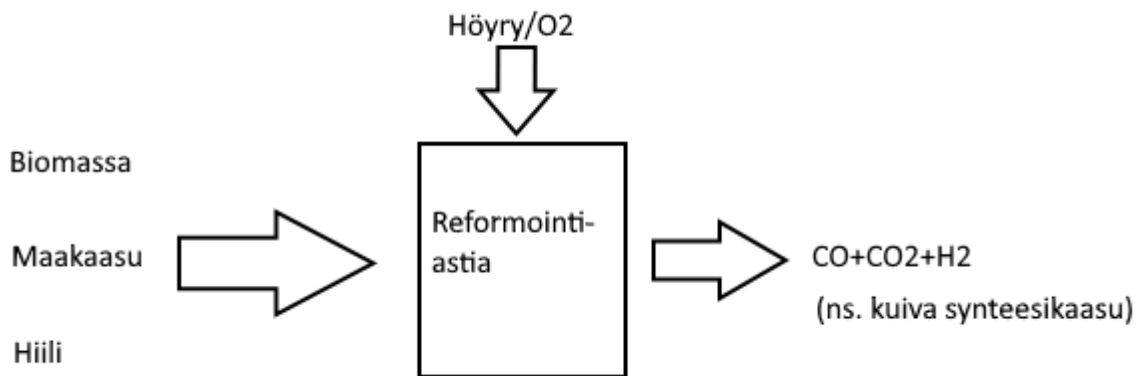


**Kuva 1.** Potentiaalienergiat reaktiossa ilman katalyyttiä (punaisella) ja reaktiossa, jossa on katalyytti (vihreällä).

Tutkielmassa keskitytään juuri kuparikobolttikatalyytin vaikutuksiin synteetikaasua muunnettaessa FT-reaktiolla. Tutkielmaan valittiin kuparikoboltti, koska se vaikuttaa lupaavalta FT-reaktion suhteen. FT-reaktion tapauksessa, synteetikaasu ja katalyytti ovat eri faaseissa (kaasu ja metalli), joka tarkoittaa, että kyseessä on heterogeeninen katalyyysi.<sup>2</sup> On myös kokeellisesti tutkittu, auttaisiko kuparikobolttin seoksen muuttaminen, esimerkiksi miten mangaanin tai alumiinin lisääminen seokseen vaikuttaa katalyytin toimintaan. Tavoitteena on päästä toteamaan, onko kuparikoboltti tai siihen perustuva seos järkevä katalyytti tälle prosessille ja tuleeko se auttamaan öljyongelmamme kanssa.

## 2 Synteetikaasun valmistus ja hyödyt

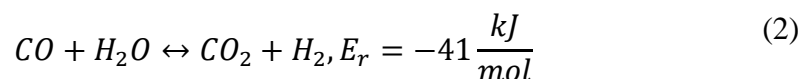
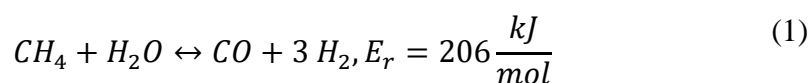
Synteetikaasu on hiilimonoksidin (CO) ja vedyn (H<sub>2</sub>) seos, jonka muuntaminen käyttökelpoisiksi tuotteiksi voi vähentää kasvihuonekaasupäästöjä, koska synteetikaasua tuotetaan usein uusiutuvista lähteistä. Yksi vaihtoehto synteetikaasun tuotantoon on synteetikaasureformointi, se sisältää hiilivetyraaka-aineen, tyypillisesti maakaasun, biomassan tai hiilen, muuntamisen synteetikaasuksi. Kuva 2 sisältää yksinkertaistetun prosessin.<sup>3</sup>



**Kuva 2.** Esimerkki synteetikaasureformoinnin tuotantoketjusta

Synteetikaasureformointiin yleensä käytetään katalyyttistä höyryreformaatiota tai toiselta nimeltään höyrymetaanireformaatiota. Näissä reaktioissa käytetään yleensä nikkelpohjaista katalyyttiä.<sup>4</sup> Siinä tuotetaan hiilimonoksidia ja vetyä metaanin reagoiessa höyryn kanssa. Vesikaasureaktiolla päästään tuottamaan lisää vetyä ja sivutuotteena syntyy hiilimonoksidia. Näillä reaktioilla tuotetaan noin 50 % nykyisestä vedyn tarjonnasta, joten ne ovat erittäin

tärkeitä, vaikka ne ei johtaisikaan synteesikaasun muuntamiseen.<sup>3</sup> Reaktiokaavat vedyntuotannolle ovat:

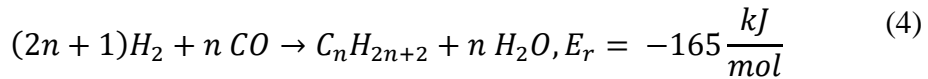


Teollisella tasolla reaktio tapahtuu tyypillisesti putki- tai täyterkosreaktorissa. Prosessi vaatii korkeita lämpötiloja, sekä korkean paineen, tyypillisesti välillä 550–1000 °C ja 20–40 baaria. Korkeaa lämpötilaa tarvitaan voittamaan reaktion endoterminen luonne ja varmistamaan, että reaktion tasapaino siirtyy tuotteiden puolelle. Lämpö saadaan tyypillisesti polttamalla osa maakaasusta, tuottaen hiilimonoksidia, joka sitten kierrätetään takaisin prosessiin. Höyrymetaanireformaatioissa on kuitenkin myös joitain huonoja puolia. Se vaatii huomattavan määrän energiaa, ja maakaasun käyttö raaka-aineena lisää kasvihuonekaasupäästöjä. Yksi tapa lieventää näitä ongelmia on käyttää uusiutuvia energialähteitä, kuten poltettua biomassaa, tuottamaan prosessiin tarvittavaa energiaa. Lisäksi uusien katalyyttien kehittäminen voi auttaa vähentämään prosessin tarvitsemaa energiaa ja parantamaan prosessin tehokkuutta.<sup>3</sup>

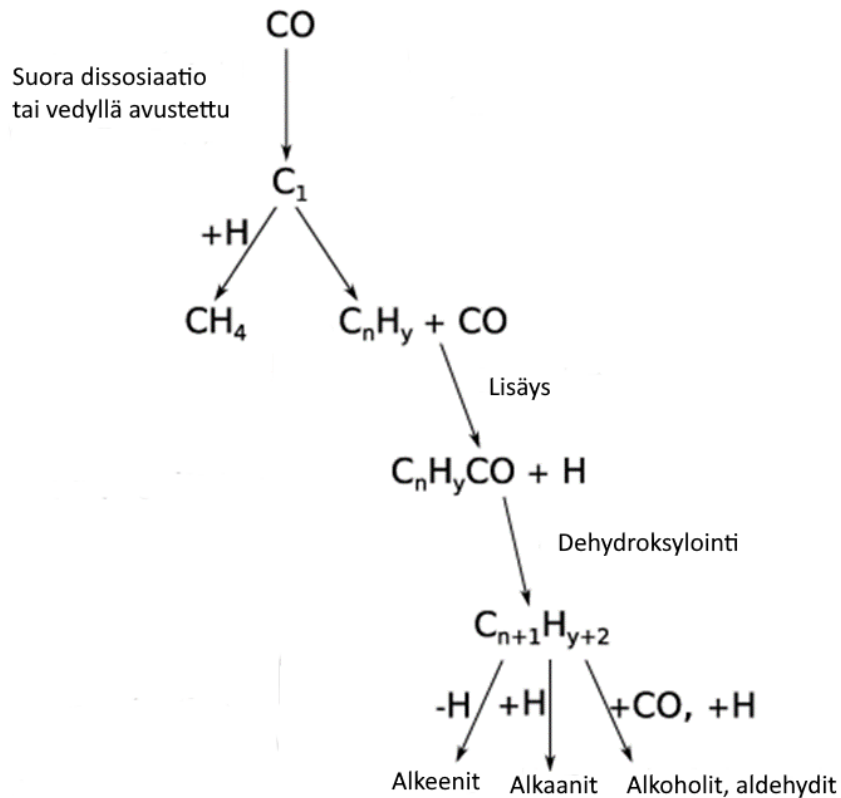
Alkaaneista ja alkoholeista voidaan valmistaa arvokkaita kemikaaleja ja polttoaineita. Näillä on suuri kysyntä, koska niiden tuotanto auttaa turvaamaan energiariippumattomuutta ja tukemaan talouskasvua.<sup>5</sup> Synteesikaasun muuntaminen näiksi tuotteiksi on ratkaiseva vaihe esimerkiksi polttoaineiden tuotannossa uusiutuvilla lähteillä, mikä tekee siitä avainprosessin energia- ja kemianteollisuudessa. Ensisijainen menetelmä synteesikaasun muuntamiseksi käyttökelpoisiksi tuotteiksi on FT-reaktio, johon tutkielma keskittyy.

### 3 Fischer–Tropsch-reaktio ja metanointi

Fischer–Tropsch-reaktio (FT) on pintapolymerointireaktio ja sen päätuotteena on nestemäiset hiilivedyt. Optimaalisissa reaktioissa hiiliketjun pituus on mahdollisimman pitkä. Sen reaktioyhtälö on:



Reaktio-olosuhteet vaativat lämpötilan väliltä 150–300 °C, 10–40 baarin paineen ja metallikatalyytin, jotka ovat tyypillisesti rauta- ja kobolttipohjaisia.<sup>6</sup> FT-reaktiossa erotetaan kolme vaihetta: reaktion alkaminen, ketjun kasvu ja reaktioketjun päättäminen. Ensimmäinen tapahtuu vedyn dissosiatiiivinen adsorptio, jota seuraa hiilimonoksidin (CO) adsorptio katalyytin pintaan. CO-molekyylit pilkkoutuu niin, että happi–hiili sidokset katkeaa. Osa hiiliatomeista liittyy hiiliketjuun C–C-sidoksella. Toinen osa hiiliatomeista liittyy vetyjen kanssa metaaniksi ja happi muodostaa vedyn kanssa vettä.<sup>6</sup> Kuvassa 3 on esitetty reaktiomekanismi. Dehydroksointi on vedyn lisäämistä hydroksyyliin, jolloin syntyy vesi ja alkyyliryhmä.

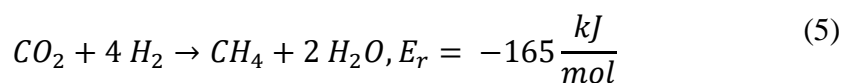
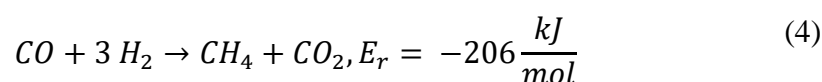


**Kuva 3.** Fischer–Tropsch-reaktion eteneminen, ensin dissosiaatio, reaktion edetessä CO-lisäys, sekä dehydroksointi ja lopussa valmiit tuotteet.

FT-reaktiolla voidaan tuottaa monia eri tuotteita, muun muassa lentopolttoainetta, dieseliä, teollisuusbenssiiniä tai synteettisiä voiteluaineita. Tuotteet riippuvat tietenkin katalyyttien ominaisuuksista ja reaktio-olosuhteista. CO-dissosiaatio ja C–C-sidoksen muodostuminen ovat erittäin riippuvaisia katalyytin pinnan rakenteesta ja reaktio-olosuhteista, esimerkiksi

lämpötilaa säätelemällä saadaan muutettua selektiivisyyttä suosimaan pidempiä hiiliketjuja.<sup>7</sup> Polttoaineet koostuvat alifaattisista yhdisteistä eli orgaanisista yhdisteistä, jotka eivät ole aromaattisia. Alkaanit, alkeenit, alkyynit ja niiden johdannaiset ovat alifaattisia yhdisteitä. Esimerkiksi bensiini on seos hiilivetyjä, joilla on viidestä yhteentoista hiiliatomia.<sup>5</sup> FT-menetelmää hyödynnetään jo laajasti kaupallisella tasolla.<sup>6</sup> Tarkoituksena on jatkaa katalyyttien kehittämistä ja tuoda aktivaatioenergiaa mahdollisimman alas, mutta samalla huolehtia, että katalyytit ovat hinta-laatusuhteeltaan järkeviä.

Toinen vaihtoehto on metanointi, jossa CO ja H<sub>2</sub> muunnetaan metaaniksi (CH<sub>4</sub>), joka on maakaasun pääkomponentti. Metanoinnissa reaktio voidaan suorittaa käyttämällä katalyyttejä, kuten nikkeliä tai rautaa, ja sitä käytetään usein puhdistamaan synteesikaasua, koska se poistaa CO:n ja epäpuhtaudet seoksesta.<sup>8</sup> Reaktiokaavat metanoinnille ovat:



Tarkoituksena on jatkaa katalyyttien kehittämistä ja pyrkiä tuomaan aktivaatioenergia mahdollisimman alas, mutta samalla säilyttää järkevä hinta-laatusuhde. Katalyytiksi on kokeiltu monia eri metalleja ja kehityksen aikana huomattiin, että rodiumkatalyytti vaikuttaa muuntoprosentin suhteen parhaalta vaihtoehdolta, mutta sitä on maailmassa niukasti. Tämä tekee rodiumista kallista ja täten se on huono massatuotantoon.<sup>2,9</sup> Halvempia katalyyttejä tutkitaan parhaillaan ja niiden kehitys etenee koko ajan.

FT-reaktiolla päästään myös muuntamaan synteesikaasua. Synteesikaasun muuntamiseen liittyy kuitenkin useita haasteita. Reaktio-olosuhteet voivat olla vaativia ja energiaintensiivisiä, mikä vaikeuttaa joissakin tapauksissa kustannustehokkuuden saavuttamista. Lisäksi synteesikaasun tuotanto tuottaa usein merkittäviä määriä CO<sub>2</sub>:ta, joka on otettava talteen ja varastoitava kasvihuonekaasupäästöjen minimoimiseksi. Lopuksi uusien ja tehokkaampien menetelmien synteesikaasun muuntamiseen on jatkuva tutkimusalue, joka vaatii merkittäviä investointeja tutkimukseen ja kehitykseen.<sup>5</sup>

## 4 Kuparin ja koboltin vahvuudet katalyytteinä

FT-reaktioissa katalyytteinä käytetään paljon eri metalleja ja seoksia. Työhön valittiin kupari ja koboltti, koska niiden ominaisuudet tekevät niistä otollisia katalyyteiksi. Molemmilla on omat hyvät ja huonot puolensa FT-reaktioissa, kun ne toimivat yksinään. Kun kuparista ja koboltista tehdään seos, niiden omat vahvuudet auttavat toisen heikkouksia. Kuparikoboltti on vaikuttanut kaikin puolin lupaavalta ja sillä on kyky tuottaa pidempiä hiiliketjuja.<sup>6</sup>

### 4.1 Kupari

Kupari on myös monipuolinen katalyytti, ja sitä voidaan käyttää monissa kemiallisissa reaktioissa, mukaan lukien hapetus-, pelkistys- ja jopa hydrausreaktioissa.<sup>10</sup> Esimerkiksi kuparia on käytetty katalyyttinä polyeteenin valmistuksessa, joka on laajalti käytetty muovimateriaali. Kupari on erinomainen sekä lämmön- että sähkönjohdin. Tämä ominaisuus on erityisen tärkeä katalyyttisissä reaktioissa, joihin liittyy korkeita lämpötiloja, kuten hiilivetyjen hapettuminen. Kuparin korkea lämmönjohtavuus mahdollistaa tehokkaan lämmönsiirron reagoiville aineille, mikä edistää nopeampia reaktioita. Monipuolisuuden lisäksi kupari on myös erittäin kustannustehokas verrattuna muihin katalyytteihin, joten se on suosittu valinta. Sitä on todella runsaasti luonnossa ja se onkin yksi eniten maasta kaivetuista mineraaleista.<sup>11</sup> Sen lisäksi kupari on helposti uutettavissa ja prosessoitavissa, minkä ansiosta se on laajalti saatavilla teollisuudelle halpaan hintaan.<sup>7,10,12</sup>

Kuparilla on kuitenkin myös heikkouksia FT-reaktioita ajatellen. Kupari ei ole yhtä tehokas kuin muut metallit katalysoimaan tiettyjä kemiallisia reaktioita, erityisesti sellaisia, joihin liittyy esimerkiksi hiili-hiili-sidoksen muodostumista.<sup>10</sup> Kuparilla on myös suuri taipumus muodostaa kuparioksidia, mikä voi olla haitallista katalyyttiselle aktiivisuudelle. Kuparioksidi voi muodostaa passiivisen kerroksen katalyytin pinnan päälle ja estää tehokkaasti katalyysissä tarvittavat aktiiviset kohdat. Kupari on suhteellisen pehmeä metalli, mikä tarkoittaa, että se voi syöpyä altistuessaan reaktiivisille kemikaaleille tai korkeille lämpötiloille. Tämä on ongelmallista heterogeenisessä katalyysissä, koska katalyyttisen pinnan on pysyttävä vakaana

ja aktiivisena ankarissa reaktio-olosuhteissa. Pinnan muodonmuutokset voivat johtaa katalyyttisen aktiivisuuden, selektiivisyyden ja stabiilisuuden vähenemiseen ajan myötä.<sup>10</sup>

#### 4.2 Koboltti

Koboltilla on myös joukko ominaisuuksia, jotka tekevät hyvän katalyytin. Yksi tärkeimmistä syistä, miksi koboltti on hyvä heterogeeninen katalyytti, on sen kyky osallistua monenlaisiin reaktioihin, kuten hapetukseen, pelkistykseen ja hydraukseen. Koboltin valikoituvuus suosii pitkiä hiilivetyjä ja se on aktiivinen vain tietyissä olosuhteissa, esim. hiilimonoksidin hapettaminen. Sen aktiivisuus riippuu dispersiosta. Koboltti tehostaa FT-reaktion toimintaa, kun kantaja on pelkistävä metallioksidi.<sup>13</sup> Kemiallisten ominaisuuksiensa lisäksi koboltilla on myös useita fysikaalisia ominaisuuksia, jotka tekevät siitä erinomaisen katalyytin. Yksi koboltin tärkeä ominaisuus on sen korkea lämmönkestävyys, mikä tekee siitä ihanteellisen käytettäväksi korkeissa lämpötiloissa tapahtuvissa kemiallisissa reaktioissa<sup>13</sup>. Koboltti kestää myös erittäin hyvin korroosiota. Tämä on erityisen tärkeää teollisuusympäristöissä, joissa katalyytit altistuvat usein syövyttävälle kemikaaleille. Teollisuudessa katalyytit suunnitellaan pitkän ajan käyttöön. Koboltin lämmön- ja korroosionkestävyys varmistaa, että katalyytti pysyy aktiivisena ja tehokkaana pitkän ajan, myös siis teollisuusympäristöissä.<sup>10</sup>

Koboltillakin on huonot puolensa. Koboltti on altis hapettumiselle, mikä vaikuttaa merkittävästi sen katalyyttiseen aktiivisuuteen. Kobolttioksidin muodostuminen muuttaa koboltin pinnalla olevien aktiivisten kohtien kemiallista luonnetta. Koboltti on erittäin myrkyllistä ja voi aiheuttaa merkittäviä haittoja ympäristölle. Koboltille altistuminen on myös yhdistetty erilaisiin terveysongelmiin, mukaan lukien keuhko- ja sydänsairauksiin ja jopa syöpään. Kobolttipohjaisten katalyyttien hävittäminen voi siis olla ongelmallista, koska se voi johtaa myrkyllisten kobolttiyhdisteiden vapautumiseen ympäristöön. Toisin kuin kupari, koboltti on suhteellisen kallista verrattuna muihin siirtymämetalleihin, kuten nikkeliin ja rautaan. Tämä tekee siitä vähemmän houkuttelevan suurissa teollisissa sovelluksissa, joissa kustannukset ovat merkittävä tekijä katalyytin valinnassa.<sup>10</sup>

#### 4.3 Kuparikoboltti seoksen hyödyt

Kuparikobolttiseos koittaa hyödyntää molempien metallien etuja samalla kuin se vähentää toistensa haittoja. Seos on ensinnäkin halvempi ratkaisu kuin pelkkä kobolttikatalyytti.



Koboltin lämmönkesto ja kovuus tekee seoksestakin kestävä. Kuparin pehmeuden haitta vähentyy seoksessa. Myös kuparin huono hiiliketjujen valikoituvuus FT-reaktioissa parantuu koboltin ansioista. Koboltti on vastuussa CO:n hajoamisesta ja ketjun lisääntymisestä. Kupari absorboi hiilimonoksidin pintaansa ja täten auttaa reaktion tapahtumista alentamalla aktivaatioenergiaa.<sup>7,13,14</sup>

## 5 Synteesikaasun muuntamista kuparikobolttikatalyytillä

Tutkielmaan on koottu yksi laskennallinen ja kuusi kokeellista tutkimusta eri artikkeleista, kaikki hiukan eri näkökulmista. Artikkelit valittiin, jotta kuparin, koboltin ja olosuhteiden merkitystä voitaisiin tarkastella. Tutkimuksissa on eri koostumuksia kuparikoboltille ja eri reaktio-olosuhteita. Viitteissä käytetyt katalyytit ovat taulukossa 2 ja kootut tulokset ovat taulukossa 3. Viite 16 on laskennallinen tutkimus. Viitteiden 7 ja 16 tulokset ovat lämpötilan mukaan ja viitteessä 16 on myös kahden eri pinnan (111 ja 211) tulokset. Viitteiden 15 ja 19 tulokset ovat kuparin ja koboltin suhteiden mukaan. Viitteessä 16 tuloksissa muuttujana on aika. Viitteissä käytetty paine oli 1 atm ellei toisin mainittu.

Taulukko 2. Viitteissä käytetyt katalyytit

Viite	Käytetty katalyytti
7	CuCo bimetallisia nanohiukkasia, jotka muuttuivat kuori-ydin rakenteiksi. Kupari oli rakenteessa ydin ja koboltti kuori.
15	Kuori-ydin rakenne, jossa ytimenä toimi kupari ja kuorena kuparikoboltiseos
16	Kaksi eri pintamallia (111 ja 211) kuparikoboltista suhteessa 1:1
17	CuCo-komposiittioksidi, jossa pienet CuO-nanohiukkaset levisivät katalyytin pinnalle
18	CuCo nanohiukkasia, jotka olivat levittäytyneet tasaisesti Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :een
19	Sarja bimetallisia CuCo-katalyyttejä, joissa oli mukana alumiinia
20	Kolmiosainen nanokokoisten hiukkasten rakenne, joka oli pallon muotoinen ja levymäinen. Katalyytti koostui CuMn-Co:sta

Taulukko 3. Eri artikkeleista kootut selektiivisyydet synteetikaasun muuntamisreaktioille kuparikobolttikatalyytillä. Taulukon ensimmäisessä sarakkeessa on artikkeli, josta kyseiset tulokset on otettu. Seuraavana taulukkoon on listattu lämpötila, kuparin ja koboltin suhteet ja esikäsitteily, joilla on suurimmat vaikutukset siihen, miten reaktiot etenevät. Muuntamisen ja selektiivisyyksien prosenttimäärät ovat taulukossa viimeisenä niin, että alkaen tulevat ensin ja alkoholit viimeisenä.

Kirjallisuusviite	Lämpötila (C°)	Suhteet (Cu:Co)	Esikäsitteily/ Muuttuja	CO muuntaminen (%)	CH <sub>4</sub> selektiivisyys (%)	C <sub>2-4</sub> (%)	C <sub>5+</sub> (%)	CH <sub>3</sub> OH (%)	C <sub>2-5</sub> OH (%)	C <sub>5+</sub> OH (%)
7	240, 260, 280	~1:3		16, 38, 65	35, 30, 25	45, 50, 60	23, 20, 20	30, 24, 26	64, 68, 57	8, 9, 21
15	220	1:5, 1:2, 2:1, 5:1	Paine oli 2 MPa	32,9; 21,5; 20,7; 21,9	-	-	-	15,1; 19,2; 20,9; 66,7	C <sub>2</sub> : 16,8; 16,5; 17,6; 10,3 C <sub>3-5</sub> : 18,5; 15,4; 22,3; 9,2	49,6; 48,9; 39,2; 13,8
16	126, 326, 526, 726	1:1	Kaksi pintaa* (111 ja 211) Paine oli 20 bar	-	0, 0, 10, 23 14, 100, -, -	-	-	100, 100, 90, 77 0, 0, 0, 0	C <sub>2</sub> : 0, 0, 0, 0 C <sub>2</sub> : 71, 0, -, -	-
17	250	1:2	Mukana TiO <sub>2</sub> Muuttujana aika (24h ja 144h) Paine oli 2MPa	19,1; 14,7	39,7; 43,5	43,3; 44,7	17,0; 11,8	48,0; 58,2	39,8; 41,8	12,2; 0
18	250	1:2, 1:5	Yhteissaostuksella valmistettu, mukana Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Paine oli 3Mpa	30,1	-	-	-	4,9	C <sub>2</sub> : 24,4 C <sub>3</sub> : 6,1 C <sub>4</sub> : 7,7	-

19	270	1:2, 1:1, 2:1, 4:1, 8:1	Ureamenetelmällä hydrotermisissä olosuhteissa, mukana alumiinia	57,5; 36,5; 29,2; 25,7; 10,0	43,5; 27,7; 22,1; 24,4; 23,1	C <sub>2+</sub> : 24,9; 32,6; 32,3; 35,3; 36,9	-	44,5; 43,5; 40,7; 49,4; 63,1	C <sub>2</sub> : 29,0; 29,0; 34,3; 32,3; 25,1 C <sub>3</sub> : 16,6; 15,1; 15,6; 12,3; 7,9 C <sub>4</sub> : 8,4; 10,8; 7,3; 4,3; 2,5	C <sub>5+</sub> : 1,5; 1,6; 2,1; 1,7; 1,4
20	270	2:1	Yhteissaostuksella tasaisessa pH:ssa	36,2	24,0	C <sub>2+</sub> : 33,5	-	45,1	C <sub>2</sub> : 30,7 C <sub>3</sub> : 14,6 C <sub>4</sub> : 8,0	C <sub>5+</sub> : 1,6

## 5.1 Kuparin ja koboltin suhteiden vaikutus

Tulokset osoittavat, että kuparin ja koboltin suhteilla on vaikutusta. Viitteissä 15 ja 19 muuntoprosentti on molemmissa suurempi, kun kobolttia on enemmän suhteessa kupariin (32,9% verrattuna 21,9% ja 57,5% verrattuna 10,0%). Selektiivisyyksissä on myös eroja, Gao et al.<sup>15</sup> tutkimuksessa enemmän kobolttia sisältävä katalyytti selkeästi suosi pidempiä hiiliketjuja (jopa 49,6 % selektiivisyys). Enemmän kuparia sisältänyt katalyytti sen sijaan vahvasti suosi lyhyempiä hiiliketjuja. Sama ei kuitenkaan toistu Sun et al.<sup>19</sup> löydöksissä, vaan tulokset ovat melko erilaisia toisiinsa verrattuina, sillä heidän tutkimuksissansa pidempien hiiliketjujen saanto jäi todella pieneksi (kaikki alle 2,1%). Tähän kuitenkin vaikuttaa ainakin eri paine, sekä 50 asteen lämpötila ero reaktioissa. Gao et al.<sup>15</sup> totesivat, että puhdas koboltti on selektiivisempi metaanin suhteen, kun taas puhdas kupari suosii metanolia. Sekä Gao et al.<sup>15</sup>, että Sun et al.<sup>19</sup> tutkimuksissa kuparivoittoinen katalyytti suosi metanolia yli 60 prosentin saannolla ja Sun et al.<sup>19</sup> tuloksissa kobolttivoittoinen suosi selkeästi metaania. Kuparin ja koboltin suhteilla on siis paljon merkitystä FT-reaktioiden kannalta.

## 5.2 Rakenteen vaikutus

Cao et al.<sup>16</sup> laskennallisessa tutkimuksessa, he kokeilivat kahta eri pintaa ja niiden vaikutuksia reaktioon. Ensimmäinen kuparikoboltin pinta oli (111) eli tasainen pinta, kun taas toinen oli (211) eli porrastettu pinta. Kuten taulukosta 2 nähdään, pintarakenne vaikuttaa selektiivisyyteen. Tasainen pinta suosii selkeästi metanolia ja porrastettu pinta puolestaan etanolia. Cao et al.<sup>16</sup> myös totesivat, että porrastettu pinta hajotti paremmin C–O-sidoksen ja sillä oli täten nopeampi CH<sub>x</sub>–CO reaktio. Tämä aktivaatioenergian lasku johtaa korkeaan aktiivisuuteen ja selektiivisyyteen etanolia kohtaan. Lisäksi on kokeellisesti testattu myös kuori–ydin rakenteita. Toisin kuin edellisissä rakenteissa, joissa atomit ovat vierekkäin, kuori–ydin rakenteissa koboltti kuori ympäröi kuparikeskusta. Tämän rakenteen ansiosta elektroninen vuorovaikutus parantuu. Gao et al.<sup>15</sup> tuloksissa selektiivisyys tällä rakenteella suosi huomattavasti pidempiä hiiliketjuja.

### 5.3 Kolmannen metallin hyödyt

Taulukossa on myös kahdet tulokset (viitteet 17 ja 18), joissa kuparikobolttiseokseen tehtiin kolmannen metallin lisäyksiä. Xiang et al.<sup>14</sup> katsauksessa huomattiin, että mangaania, molybdeenia ja niobiumia oli lisätty kuparikobolttiin, koska kuparikoboltin valikoituvuus ja yleinen vakaus eivät yleensä ole riittävät laajamittaiseen teolliseen toteutukseen. Siksi oli sitouduttu lisäämään valikoituvuutta ja tarjoamaan pitkäaikaista katalyyttisen suorituskyvyn vakautta lisäämällä kolmas metalli oksalaattiyhteissaostuksessa. Seoksissa he kokeilivat metallien lisäämistä eri suhteissa. He huomasivat, että mangaanin ja molybdeenin seoksilla pidempien hiiliketjujen todennäköisyys reaktioissa kasvoi verrattuna muihin katalyytteihin. Niobiumin seos sen sijaan laski todennäköisyyttä pidemmille hiiliketjuille, koska se muutti pinnan koostumusta huomattavasti. On myös näyttöä sille, että koboltin ja ruteniumin, sekä koboltin ja reniumin seoksista tehdyt katalyytit ovat erinomaisia pidempien hiiliketjujen valmistamisessa, koska ne parantavat koboltin leviämistä ja auttavat kobolttioksidien pelkistystä.<sup>21</sup> Koko ajan tutkijat etsivät optimaalisempaa seosta ja vaihtoehtoja riittää.

### 5.4 Kantaja-aineen vaikutus

Suurimmassa osassa viiteissä kantaja-aineena käytettiin LDH:ta (Layered Double Hydroxide eli kerrostettu kaksoishydroksidi). Kerrostetut kaksoishydroksidi nanolevyt ovat brusiitin kaltaisia rakenteeltaan ja ne omistavat monipuolisen kemiallisen koostumuksen (ne sisältävät erilaisia kaksi- ja kolmiarvoisia kationeja, esim. Fe, Co ja Ni). Täten ne ovat erinomaisia erilaisten metallipohjaisten katalyyttien synteisiin. Tämä on erityisen tärkeää reaktioissa, joissa on korkea CO:n muuntoprosentti ja syntyy suuria määriä vettä.<sup>22</sup> Taulukkoon 3 kerätyistä seoksien tuloksista huomataan, että metallioksidit kantaja-aineina kuten TiO<sub>2</sub> ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, suosivat enemmän lyhyempiä hiiliketjuja. Kuten luvussa 4.2 mainittiin pelkistyvät oksidit, esimerkiksi juuri TiO<sub>2</sub> ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tai SiO<sub>2</sub> ja ZrO<sub>2</sub> saavat koboltin tehostamaan FT-reaktion toimintaa, lisäämällä aktiivisuutta ja säätämällä selektiivisyyttä kohti haluttuja tuotteita.<sup>13</sup>

### 5.5 Kuparikoboltin vahvuudet ja heikkoudet

Taulukon 3 tulokset osoittavat, että selektiivisyys CuCo-katalyyteillä vaihtelee, mutta parhaimmassa tapauksessa sillä saadaan tuotettua pitkiä hiiliketjuja korkealla

selektiivisyydellä. Lisäksi CuCo-katalyyttejä voidaan räätälöidä edistämään tiettyjen tuotteiden muodostumista säätämällä niiden koostumusta ja rakennetta. Esimerkiksi katalyytin kuparipitoisuuden lisääminen voi parantaa sen selektiivisyyttä metanolin ja dimetyylieetterin tuotantoa kohtaan. Seokseen voidaan myös lisätä kolmas metalli, joka vielä tehostaa katalyytin toimintaa, kuten luvussa 5.3 todetaan. Tämä katalyyttisuunnittelun joustavuus mahdollistaa CuCo-katalyyttien optimoinnin tiettyihin sovelluksiin ja tuoteportfolioihin. CuCo-katalyytin heikkouksiin kuuluu muun muassa CO:n muuntamisprosentin alhaisuus ja yleinen taipumus suosia lyhyitä hiiliketjuja.

## 6 Esimerkki laskennallisesta tutkimuksesta

Ennen laskennalliseen osuuteen siirtymistä, tarkastellaan esimerkkiartikkelia Cao et al.<sup>16</sup> tutkimuksesta, jossa he tutkivat pinnan vaikutusta katalyytin toiminnassa laskennallisia keinoja hyödyntäen. Artikkelin valittiin, koska se demonstroi hyvin laskennallista tutkimusta käyttäen kuparikoboltin pintoja. He käyttivät laskuihin DFT-menetelmää ja Quantum Espresso -ohjelmistoa. Artikkelissa käsitellään atomististen ja elektronisten rakennetekijöiden ymmärtämisen tärkeyttä, jotka määrittävät synteetikaasun konversioprosessien aktiivisuuden ja selektiivisyyden suunniteltaessa katalyyttejä, joilla on korkea selektiivisyys korkeampia alkoholeja kohtaan. Artikkelin keskittyy CuCo (211)- ja (111)-pintojen vertailevaan tutkimukseen käyttäen Cu- ja Co-seosta suhteessa 1:1, ja tutkii koordinoitujen pintakohtien reaktiivisuutta. Cao et al. käyttivät tiheysfunktionaaliteoriaa ja mikrokineettistä mallintamista tunnistaakseen mahdollisia reaktiomekanismeja ja määrittääkseen CO-hydrausprosessin rakenne–aktiivisuus/selektiivisyys-suhteen, keskittyen kolmeen reaktiotuotteeseen, metanoliin, etanoliin ja metaaniin.<sup>16</sup>

Cao et al.<sup>16</sup> käyttivät ohjelmistoa yhdessä Atomic Simulation Environmentin (ASE) kanssa tiheysfunktionaalisten teorialaskelmien suorittamiseen. He käyttivät myös BEEF-vdW-vaihtokorrelaatiofunktioita, koska se on tarkka adsorptioenergian arvioinnissa ja se sisältää van der Waalsin vuorovaikutukset. Siirtymätilarakenteiden ja niiden energioiden tunnistamiseen käytettiin kiinteän sidospituuden (FBL) menetelmää. He käyttivät 500 eV:n tasoallon rajaa, 5000 eV:n tiheysrajaa ja Monkhorst–Pack-tyyppistä k-piste-joukkoa (4×4×1). CuCo-seokselle laskettiin hilavakio 3,61 Å minimoimalla energia suhteessa yksikkökopin yksikkötilavuuteen. Pinta (211) ja pinta (111) mallinnettiin käyttämällä toistettuja yksikkösoluja p-(4×3) ja p-(4×2), molemmilla tapauksissa nelikerroksisilla laatoilla (111)-suunnassa. Kaksi alinta

metallikerrosta kiinnitettiin, kun taas kaksi ylintä kerrosta ja adsorbaatit relaxoitiin geometrisesti niin, että maksimivoima mihin tahansa suuntaan mihin tahansa relaxoituneeseen atomiin oli alle  $0,03 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Levyt erotettiin vähintään  $10 \text{ \AA}$ :n tyhjiöllä. Dipolikorjaus sisällytettiin kaikissa tapauksissa erottamaan sähköstaattinen vuorovaikutus ajoittain toistuvien laattojen välillä.<sup>16</sup>

DFT-menetelmällä selvitettiin vaihtuvuustajudet ja ns. ”aktiivisuustulivuoret”. Nämä aktiivisuustulivuoret osoittivat selektiivisyydet metaanille, metanolille ja etanolille. He havaitsivat, että CuCo (211)-pinta on selektiivisempi etanolin muodostuksen suhteen, ja sen selektiivisyys on 65 %, kun taas puhdas koboltti on selektiivinen metaanin suhteen ja puhdas kupari on selektiivinen metanolin suhteen. CuCo (111)-pinnalla oli jopa yli 90 % selektiivisyys metanolia kohtaan.<sup>16</sup>

Mikrokinettinen mallinnus on yksi tapa tuoda laskennalliset tulokset lähemmäksi kokeellista dataa. Sillä käytetään havaintoja monimutkaisten kemiallisten reaktioiden tulosten ennustamiseksi eri olosuhteissa ja se suoritettiin CatMAP-ohjelmistolla. Nopeudet määritettiin ratkaisemalla numeerisesti kytketyt differentiaaliyhtälöt vakaan tilan approksimaatiolla. Selektiivisyys määriteltiin kiinnostuksen kohteena olevan tuotteen muodostumisnopeudeksi jaettuna metaanin, metanolin ja etanolin muodostumisnopeuksilla ilman hiilen lukumäärän painotusta. Porrastettuun (211)-pintaan sisällytettiin neljä erilaista adsorptiokohtaa reaktion monimutkaisuuden vangitsemiseksi. (111)-pinta mallinnettiin käyttämällä kahta pintakohtaa: "vetysäiliö"-kohta ja kohta kaikille muille välituotteille. Värähtelytaajuudet laskettiin käyttämällä Hessenin ja sitä seuraavaa diagonalisointia normaalitilojen löytämiseksi ASE:ssa toteutetulla tavalla. Värähtelytaajuuksista otettiin mukaan nollapisteen energiakorjaukset (ZPE) ja määritettiin entropia ja entalpia reaktio-olosuhteissa.<sup>16</sup>

Mikrokinettistä mallia käytettiin CO:n hydraukseen (211)-CuCo-pinnalla, jotta voitaisiin huomata kehitystrendejä tuotteiden muodostumisnopeuksissa ja saada parempi käsitys CuCo-seoskatalyyttien ominaisuuksista. He totesivat, että kupari heikentää CO:n dissosiaatiota. CuCo-katalyyttien parempaa ymmärrystä voidaan käyttää puitteena monimutkaisempien katalyyttien aktiivisuuden ja selektiivisyysmallien ymmärtämiselle, mikä on hyödyllistä muiden bimetallikatalyyttien laskennallisessa suunnittelussa ja optimoinnissa.<sup>16</sup>

## 7 Yhteenveto

Synteetikaasun muuntamisen rooli maailmassa on tulossa kriittiseen vaiheeseen fossiilisten resurssien hiipussa. Synteetikaasun muuntamisella päästäisiin tuottamaan lisää esimerkiksi polttoaineita uusiutuvasti. Muuntamista käytetään jo pitkälti teollisuudessa, mutta ongelmana yhä on tehokkaiden katalyyttien ja tyydyttävien reaktioreittien löytäminen. Rodium olisi erinomainen katalyyttinä, mutta sen niukka saatavuus ajaa tutkijat katsomaan muualle.<sup>3,5</sup> Kuparin ja koboltin saatavuus on siinä luokassa, että niistä katalyyttien tekeminen on järkevää. Varsinkin kuparia on maailmassa ympäriinsä, se olisi todella halpa katalyytti arvometalleihin verrattuna. Saatavuuden lisäksi luvussa 4 myös osoitettiin, että sekä kuparilla, että koboltilla on ihanteellisia ominaisuuksia katalyytteinä FT-reaktioissa. Siksi juuri kuparia ja kobolttia on tutkittu ja tullaan tutkimaan paljon.

Kirjallisuuskatsauksessa huomattiin, että tutkimusta katalyyteistä on tehty erittäin monipuolisesti, tutkijat ovat käyneet läpi eri rakennelmia, eri ainesosia, eri reaktiolämpötiloja ja erilaisia reaktio-olosuhteita. Kaikki haluavat löytää parhaimman katalyytin synteetikaasun muuntamiselle, koska sen löytäminen voisi olla jopa miljardien arvoinen teollisuuden näkökulmasta. Kuparikoboltin osalta tulokset olivat lupaavia selektiivisyyden kannalta, mutta eivät huippuluokkaa. Vertailusta kävi ilmi, että rakenteella, metallien suhteilla ja reaktio-olosuhteilla on kaikilla merkitystä lopputulokseen.



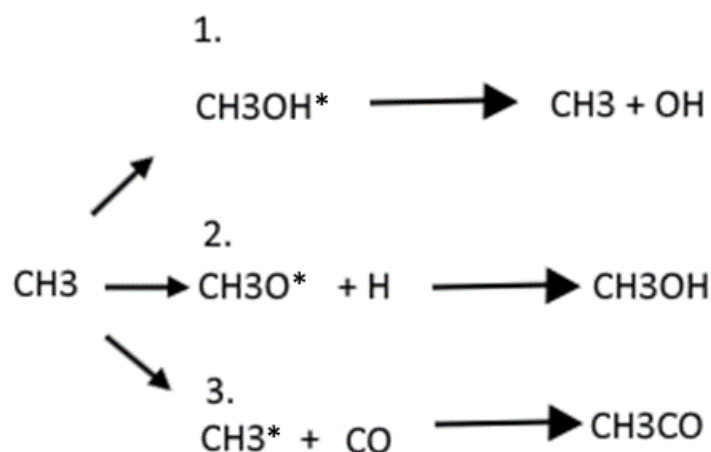


## Laskennallinen osuus

### 8 Johdanto/työn tarkoitus

Projektissa pyritään selvittämään, mitä lopputuotteita kuparipinta suosii, pidempiä hiiliketjuja, alkoholeja vai muita sivutuotteita. Näitä tuloksia vertaillaan Zhang et al.<sup>24</sup> laskennallisiin tuloksiin, joissa kuparipinnalla oli yksi koboltti-atomi. Näin saamme tietoa siitä, kuinka koboltti-atomi suosii tiettyjä reaktioita.

Kuparipinnaksi valittiin (211) eli ns. porrastettu pinta. Cao et al.<sup>16</sup> tutkimuksessa todettiin, että porrastettu pinta on reaktioille suotuisampi kuin tasainen pinta, koska sen särmäkohta on aktiivisempi. Tämä johtuu alhaisemmasta C–O hajoamiskynnyksestä. Reaktioihin mietittiin todennäköisintä CH<sub>3</sub>:n seuraavaa vaihetta, metoksidin reaktio vedyn kanssa, metyylin reaktio hiilimonoksidin kanssa ja metanolin hajoaminen metyyliksi ja hydroksidiksi. Kuvassa 4 on reaktiokaavat työhön valituille alkeisreaktioille. Zhang et al.<sup>24</sup> kokeiden perusteella määritettiin tärkeäksi havaitut reaktiot.



**Kuva 4.** Työhön mietittyjen alkeisreaktioiden reaktiokaavat.

### 9 Teoria ja menetelmät

Työssä tehdyt laskut hyödyntävät kvanttimekaniikkaan perustuvaa tiheysfunktiaalteoriaa. Tiheysaaltofunktio perustuu kahteen Hohenberg–Kohn-teoreemaan. Ensimmäinen osoittaa,

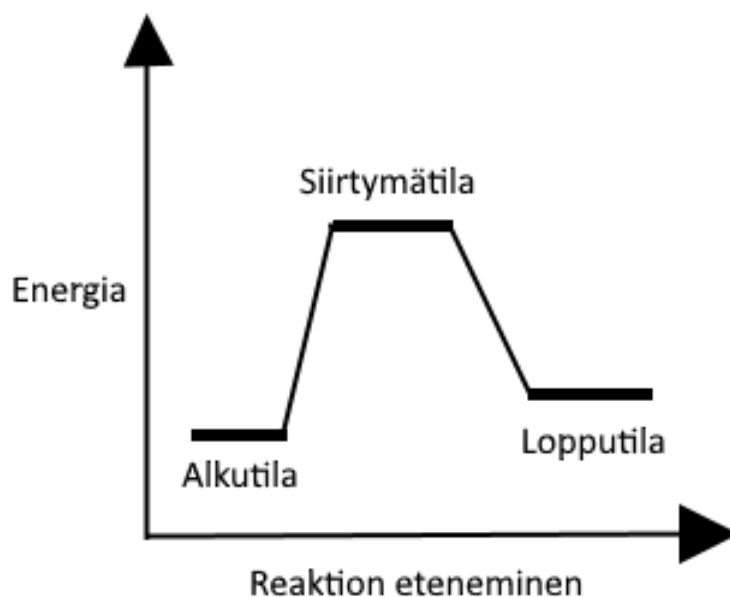
että monielektronijärjestelmän perustilan ominaisuudet määräytyvät yksiselitteisesti elektronitiheydellä, joka riippuu vain kolmesta tilakoordinaatista. Toinen toteaa, että oikea perustilan elektronitiheys on se, joka tuottaa pienimmän perustilan energian. Laskujen kannalta se tarkoittaa sitä, että elektronitiheysfunktio korvaa aaltofunktion systeemin sisäenergiaa laskettaessa. Tämä ei tee laskuista yhtä raskaita ja täten helpottaa laskuja huomattavasti.<sup>25</sup>

NEB (Nudged Elastic Band) on menetelmä, jolla etsitään siirtymätiloja lähtöaineiden ja lopputuotteiden välillä.<sup>26</sup> Aktivaatioenergia ja reaktioenergia lasketaan seuraavasti:

$$E_a = \text{Siirtymätilan } E - \text{Alkutilan } E \quad (6)$$

$$\Delta E = \text{Lopputilan } E - \text{Alkutilan } E \quad (7)$$

Siirtymätila määritellään tilaksi, joka vastaa korkeinta potentiaalienergiaa reaktiokoordinaatilla. Kuvassa 5 on esitetty yleisesti reaktion tilat reaktion edetessä. NEB toimii optimoimalla kuvia reaktiopolun varrelta. Kuvista se pyrkii löytämään vähiten energiaa vaativan reitin. NEB:illä määritetyt siirtymätilat todennettiin vibraatioanalyysillä.<sup>26</sup> Vibraatioanalyysillä tunnistetaan molekyylin värähdystaajuuksia, joita hyödyntäen voidaan todistaa NEB laskujen tulokset. Minimi potentiaalienergioilla taajuuudet ovat reaalisia, kun taas siirtymätiloilla eli korkeimmilla potentiaalienergioilla on imaginäärinen taajuus.



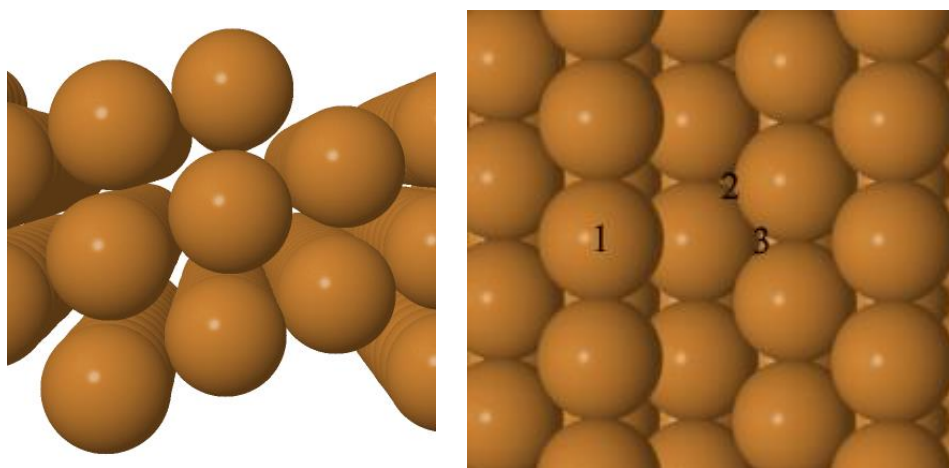
**Kuva 5.** Reaktion eri tilat ja niiden energiat reaktion edetessä.

PAW (Projector Augmented Wave) on tekniikka, jolla lasketaan ab initio kvanttikemiaa. PAW-lähestymistapa muuntaa nopeasti atomien ytimien lähellä värähtelevät aaltofunktiot tasaisiksi aaltofunktioiksi, jotka ovat laskennallisesti kätevämpiä. PAW korvaa atomien ytimet ja niihin vaikuttavat elektronit.<sup>27</sup>

## 10 Käytetyt ohjelmat ja laskentaparametrit

Laskut ajettiin Jyväskylän yliopiston tietokoneilla käyttäen Puck-klusteria. GPAW (versio 20.1.0) ratkaisee ja kertoo atomeihin kohdistuvat voimat.<sup>28</sup> ASE (Atomic Simulation Environment, versio 3.21.1) on GPAW:in käyttöliittymä. Se on joukko työkaluja ja Python-moduuleja atomististen simulaatioiden asettamiseen, manipulointiin, suorittamiseen, visualisointiin ja analysointiin.<sup>29</sup> Liitteessä 1 on esimerkki optimointiin käytetystä koodista.

Cu(211)-pinta mallinnettiin niin, että alin kerros oli kiinnitettyä (kuva 6), yksikkökopin koko oli  $8\text{\AA} \times 10\text{\AA} \times 21\text{\AA}$  ja pinnan periodisuus oli laskennallisesti ääretön vaakasuuntiin. Kuvassa 6 on myös kuvattuna reikäpaikat hcc ja fcc, sekä topasema. K-pistehilaksi valittiin  $2 \times 2 \times 1$  ja tätä käytettiin kaikissa laskuissa. Kuparin hilavakio on  $3,597\text{\AA}$ .<sup>30</sup> Vaihtokorrelaatiofunktiona käytettiin BEEF-vdW, jolla huomioidaan dispersiovuorovaikutukset.<sup>29</sup>

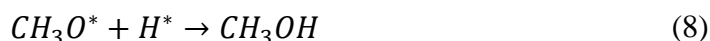


**Kuva 6.** Cu(211)-pinta sivulta (vasemmalla) ja ylhäältä (oikealla) kuvattuna. Ylhäältä otettuun kuvaan on merkitty reunapaikka, joka toimii topasemana (1), fcc-reikäpaikka (2), sekä hcp-reikäpaikka (3). fcc-rakenne kiertää kolmen kerroksen välillä, kun taas hcp-rakenne kiertää kahden kerroksen välillä.

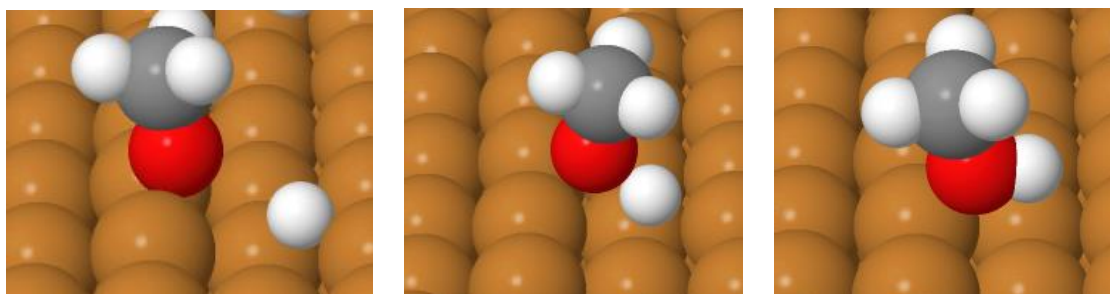
## 11 Työn suoritus ja tulokset

Alkeisreaktioiksi valittiin metanolin ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ja metyylikarboxylin ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) muodostuminen, sekä metanolin hajoaminen, koska nämä olivat todennäköisimmät reaktiot hiiliketjun reagoidessa toisen kanssa. Näin saadaan parempi kuva siitä, mitä reaktioita kuparipinta suosii. Kaikille reaktioille määritettiin NEB:in avulla siirtymätilat. Reaktiolle (8–10) määritettiin siirtymätila ja laskettiin reaktio- ja aktivaatioenergiat. Jokaisessa reaktiossa hiiltä sisältäneet molekyylit parhaiten sitoutuivat top-asemaan. Yksinäinen vety sen sijaan suosi adsorptiopaikkana hcp-reikäpaikkaa. Kaikki reaktiot tapahtuivat top-aseman päällä, joka onkin kuparipinnan aktiivisin kohta.

Metanolireaktiossa metoksidi reagoi vedyn kanssa muodostaen metanolia. Kaava reaktiolle:



Metanolireaktiolle kokeiltiin muutamaa reaktioreittiä, esimerkiksi vedyn adsorptiopaikaksi kokeiltiin fcc-reikäpaikkaa ja vaikka adsorptioenergia (-1,28eV) oli järkevä, ei reaktion kulku onnistunut tyydyttävästi. Reaktiopoluksi valittiin kuvassa 7 oleva reitti, jonka adsorptioenergia oli -1,4eV. Metoksidi suosii kuparipinnan aktiivisinta kohtaa, reunapaikkaa. Vety sen sijaan suosii askelmakohdan alla olevaa hcp-reikäpaikkaa ennen reaktion alkua. Metanolin muodostumisessa reaktioenergiaksi saatiin 0,09eV ja aktivaatioenergiaksi 1,05eV.

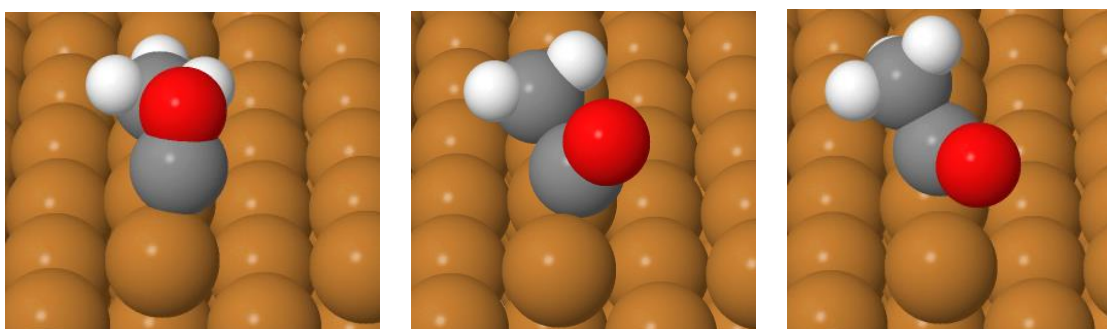


**Kuva 7.** Metanolireaktion kulku askelmakohdassa. (Vasemmalla alku-, keskellä siirtymä- ja oikealla lopputila).

Metyylikarbonyylireaktiossa metyyli reagoi hiilimonoksidin kanssa muodostaen metyylikarbonyyliä. Kaava reaktiolle:



Metyylikarbonyylireaktiollekin kokeiltiin eri vaihtoehtoja. Ensin molekyylit asetettiin askelmakohdan molemmille puolille, jolloin adsorptioenergia oli -1,56eV. Kuitenkaan reaktion eteneminen ei luonnistunut järkevästi. Lopulta päädyttiin kuvassa 8 olevaan reaktiopolkuun, jonka alkutilan adsorptioenergia oli -2,32eV. Jälleen reaktiopaikkana on reunapaikka. Happi suosii alussa ylöspäin suuntautumista. Metyylikarbonyylin muodostumisessa reaktioenergiaksi saatiin -0,31eV, eli kyseessä on eksoterminen reaktio. Aktivaatioenergiaksi saatiin 0,62eV.



**Kuva 8.** Metyylikarbonyylireaktion kulku askelmakohdassa. (Vasemmalla alku-, keskellä siirtymä- ja oikealla lopputila).

Metyylireaktiossa metanoli hajoaa metyyliksi ja hydroksidiksi. Kaava reaktiolle:



Metyylireaktion reaktioenergia oli -1,71eV. Järkevää siirtymätilaa reaktiolle ei löytynyt. NEB laskujen aikana CH<sub>3</sub>-molekyyli karkasi leijailemaan kuparipinnan yläpuolelle joka kerta, kun reaktiota yritettiin. Lopulta aikarajoitteitten takia se päätettiin jättää kesken.

Taulukko 4. Vibraatioanalyysillä selvitetty siirtymätilojen taajuudet

Reaktio	Taajuus (cm <sup>-1</sup> )
Metanoli (siirtymätila)	1233,1i

Metyylikarbyyli (siirtymätila)	506,6i
--------------------------------	--------

Taulukkoon 4 on listattu metanoli- ja metyylikarbyylyireaktioiden vibraatioanalyysin tuloksia. Molemmista NEB:illä saadut siirtymätilat saatiin todennettua. Suurin imaginäärinen taajuus on reaktiokoordinaatin suuntainen.

## 12 Vertailu kirjallisuuteen

Zhang et al.<sup>24</sup> tekemissä laskuissa Cu(211)-pinnalla oli yksi kobolttiatomi. Tuloksia vertailemalla nähdään, kuinka koboltti vaikuttaa reaktioihin. Täytyy huomioida, että Zhang et al.<sup>24</sup> käyttivät laskuihin VASP (Vienna Ab initio Simulation package) ohjelmistoa ja vaihtokorrelaatiofunktiona he käyttivät eli GGA:ta (Generalized Gradient Approximation). Tulokset voivat vaihdella ohjelmistojen ja vaihtokorrelaatiofunktioiden vuoksi.

Heidän saamat tulokset ovat taulukossa 5. Kobolttiatomi aiheuttaa reaktioenergioiden eroon pintojen välillä, koska reagoivat molekyylit sitoutuvat pintoihin eri tavoin. Kuten viitteessä 13 on todettu, puhdas kuparipinta suosii enemmän alkoholireaktioita. Puhdas pinta myös saa myös metyylikarbyylyireaktiosta eksotermisen. Ero voi johtua sidosgeometriasta, tämän työn reaktiossa happi on enemmän kallellaan kuparia kohti. Kun taas kuparipinta kobolttiatomin kanssa saa metyylyireaktiosta eksotermisen. Sidosgeometrian osalta myös Zhang et al.<sup>24</sup> tutkimuksessa CH<sub>3</sub>-molekyylä lähti nousuun lopputilassa, mutta koboltti sitoo hapen ja vedyn.

Taulukko 5. Tämän työn ja Zhang et al. reaktio- ja aktivaatioenergiat

Reaktio	Tämän työn $\Delta E$ (eV)	Zhang et al. $\Delta E$ (eV)	Tämän työn $E_a$ (eV)	Zhang et al. $E_a$ (eV)
Metanoli	0,09	0,47	1,05	1,07
Metyylikarbyyli	-0,31	0,32	0,62	0,86
Metyyli	1,17	-0,32	-	0,96

Toiseksi vertailuartikkeliksi valittiin tasainen Cu(111). Vertailemalla tämän työn ja Wang et al.<sup>31</sup> tuloksia, pitäisi saada kuva siitä, miten paljon kuparipinnan askelma vaikuttaa. Täytyy jälleen huomioida, että Wang et al.<sup>31</sup> käyttivät laskuihin VASP ohjelmaa ja vaihtokorrelaatiofunktiona he käyttivät GGA:ta. Tulokset ovat koottuna taulukkoon 6.

Taulukko 6. Tämän työn ja Wang et al. reaktio- ja aktivaatioenergiat

Reaktio	Tämän työn $\Delta E$	Wang et al. $\Delta E$ (eV)	Tämän työn $E_a$ (eV)	Wang et al. $E_a$ (eV)
Metanoli	0,09	-0,01	1,05	1,03
Metyylikarbonyyli	-0,31	-0,06	0,62	1,17

Siirtymätilojen geometriat metanolireaktioissa olivat lähes identtiset. Koska metyylikarbonyyli vaatii enemmän tilaa, (211)-pinnan kulma on reaktiolle parempi kuin (111)-pinta. Tästä johtuu alempi aktivaatioenergia (211)-pinnalla. Tasaisella pinnalla myös metanolireaktio on termoneutraali. Viitteessä 14 onkin jo todettu, että tasainen pinta suosii enemmän metanolia. Rakenne siis vaikuttaa tuloksiin.

### 13 Yhteenveto

Projektissa päästiin kokeilemaan, kuinka tutkimusta katalyyteistä tehdään laskennallisin keinoin. Supertietokoneet ajavat todella hankalia laskuja, jotka eivät ihmisiltä edes luonnistu. Todettiin, että koboltti aiheuttaa reaktioenergiaeroja puhtaan kuparin ja kuparikoboltti seoksen välillä, ja että pinnan rakenne vaikuttaa, koska se johti eroon metyylikarbonyylireaktiossa. Tulokset antoivat lisänäyttöä kuparin, koboltin ja kuparikoboltin hyödyllisyydestä. Kuparin todettiin suosivan vahvasti alkoholiin muodostamista, kun taas koboltti hiiliketjujen muodostamista.

Tutkielmassa todettiin, että lupaavia tuloksia kuparikoboltin toiminnasta katalyyttina on paljon. Tulevaisuus synteetikaasun muuntamisen osalta näyttää hyvältä. Muuntaminen on yksi keino taistella ilmastonmuutosta vastaan, jos sillä päästään tuottamaan uusiutuvaa polttoainetta. On siis selvää, että matkaa on vielä synteetikaasun muuntamiseen teollisuuden maailmassa, mutta edetty on koko ajan.

### Kirjallisuusluettelo

1. Shafiee S.; Topal E. When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy policy*, **2009**, 37, 181–189



2. Gupta M.; Smith M. L.; Spivey J. J. Heterogeneous Catalytic Conversion of Dry Syngas to Ethanol and Higher Alcohols on Cu-Based Catalysts, *ACS Catal.*, **2011**, *1*, 641–656.
3. Caballero J. J. B.; Zaini I. N.; Yang W. Reforming processes for syngas production: A mini-review on the current status, challenges, and prospects for biomass conversion to fuels, *Appl. In Energy And Combust. Sci.*, **2022**, *10*, 100064.
4. Jiménez-González C.; Gil-Calvo M.; de Rivas B.; González-Velasco J. R.; Gutierrez-Ortiz J. I.; López-Fonseca R. Oxidative Steam Reforming and Steam Reforming of Methane, Isooctane, and N-Tetradecane over an Alumina Supported Spinel-Derived Nickel Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *55*, 3920-3929.
5. Wei J.; Ge Q.; Yao R.; Wen Z.; Fang C.; Guo L.; Xu H. Directly converting CO<sub>2</sub> into a gasoline fuel, *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 15174.
6. Santen R. A.; Markvoort A. J.; Filot I. a. W.; Ghouri M. M.; Hensen E. J. M. Mechanism and Microkinetics of the Fischer–Tropsch Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 17038–63.
7. Xiao, K.; Qi, K.; Bao, Z.; Wang, X.; Zhong, L. CuFe, CuCo and CuNi nanoparticles as catalysts for higher alcohol synthesis from syngas: a comparative study, *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, *3*, 1591–1602.
8. Ren J.; Liu Y.; Zhao X.; Cao J. Methanation of syngas from biomass gasification: An overview. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**, *45*, 4223-4243.
9. Prieto G.; Beijer S.; Smith M. L.; He M.; Au Y. Design and Synthesis of Copper–Cobalt Catalysts for the Selective Conversion of Synthesis Gas to Ethanol and Higher Alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2014**, *53*, 6397–6401.
10. Wilkins, R. G. *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, Saks, 1991.

11. U.S. Geological Survey, *Mineral commodity summaries 2022*, U.S. Geological Survey, Reston, Yhdvullat, 2022.
12. Eren B.; Zhrebetskyy D.; Patera L. L.; Wu C.H.; Bluhm H.; Wang L.W.; Somorjai G.A.; Salmeron M.; Africh C. Activation of Cu(111) surface by decomposition into nanoclusters driven by CO adsorption, *Science*, **2016**, *351*, 475.
13. Mabry J. *Utilization of cobalt catalyst for high temperature Fischer-Tropsch synthesis in a fluidized bed reactor*, Southern Illinois University, Carbondale, Yhdsvullat, 2014.
14. Xiang Y.; Kruse N. Cobalt–copper based catalysts for higher terminal alcohols synthesis via Fischer–Tropsch reaction, *J. Energy Chem.*, **2016**, *25*, 895–906.
15. Gao W.; Zhao Y.; Chen H.; Chen H.; Li Y.; He S.; Zhang Y.; Wei M.; Evans D. G.; Duan X. Core–shell Cu@(CuCo-alloy)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the synthesis of higher alcohols from syngas, *Green Chem*, **2015**, *17*, 1525–1534.
16. Cao A.; Schumann J.; Wang T.; Zhang L.; Xiao J.; Bothra P.; Liu Y.; Abild-Pedersen F.; Nørskov J. K. Mechanistic Insights into the Synthesis of Higher Alcohols from Syngas on CuCo Alloys, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 10148–55.
17. Yang Y.; Qi X.; Wang X.; Lv D.; Yu F.; Zhong L.; Wang H.; Sun Y. Deactivation study of CuCo catalyst for higher alcohol synthesis via syngas, *Catal. Today*, **2016**, *270*, 101–107.
18. Wang L.; Cao A.; Liu G.; Zhang L.; Liu Y. Bimetallic CuCo nanoparticles derived from hydrotalcite supported on carbon fibers for higher alcohols synthesis from syngas, *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, *360*, 77–85.
19. Sun K.; Gao X.; Bai Y.; Tan M.; Yang G.; Tan Y. Synergetic catalysis of bimetallic copper–cobalt nanosheets for direct synthesis of ethanol and higher alcohols from syngas, *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, *8*, 3936–3947.

20. Sun K.; Tan M.; Bai Y.; Gao X.; Wang P.; Gong N.; Zhang T.; Yang G.; Tan Y. Design and synthesis of spherical-platelike ternary copper-cobalt-manganese catalysts for direct conversion of syngas to ethanol and higher alcohols, *J. Chem*, **2019**, 378, 1–16.
21. Borodko Y. ja Somorjai G.A. Catalytic hydrogenation of carbon oxides – a 10-year perspective. *Appl. Catal. A: Gen.l*, **1999**, 186, 355–362.
22. Shanmuganathan K.; Ellison C. J., *Polymer Green Flame Retardants*, Elsevier Inc., Austin, Yhdysvallat, **2014**, ss. 675-707.
23. Schrier J. *Introduction to Computational Physical Chemistry*. University Science Books, Beaverton, Yhdysvallat, 2017.
24. Zhang R.; Liu F.; Wang B. Co-decorated Cu alloy catalyst for C2 oxygenate and ethanol formation from syngas on Cu-based catalyst: insight into the role of Co and Cu as well as the improved selectivity, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 8036–8054.
25. Hohenberg P.; Kohn W. Inhomogenous Electron Gas, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, 864-871.
26. Henkelman G.; Uberuaga B. P.; Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy path, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 9901–9904.
27. P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, **1994**, 50, 17953–79.
28. Mortensen J. J.; Hansen L. B.; Jacobsen K. W. Real-space grid implementation of the projector augmented wave method, *Phys. Rev.*, 2005, 71.
29. Larsen A. H.; Mortensen J. J.; Blomqvist J.; Castelli I. E., Christensen R.; Dułak M.; Friis J.; Groves M. N.; Hammer B.; Hargus C.; Hermes E. D.; Jennings P. C.; Jensen P. B.; Kermode J.; Kitchin J. R.; Kolsbjerg E. L.; Kubal J.; Kaasbjerg K.; Lysgaard S.; Maronsson J. B.; Maxson T.; Olsen T.; Pastewka L.; Peterson A.; Rostgaard C.; Schiøtz J.; Schütt O.; Strange M.; Thygesen K. S.; Vegge T.; Vilhemsen L.; Walter M.; Zeng

Z.; Jacobsen K. W. Atomic Simulation Environment—A Python library for working with atoms, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2017**, *29*.

30. Wheeler D. Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals, *Phys. Rev.*, 1925, *25*, 753-761.

31. Wang J.; Sun Q.; Chan S.; Su H. The acceleration of methanol synthesis and C2 oxygenates formation on copper grain boundary from syngas, *Appl. Catal. A, Gen.*, **2016**, *509*, 97–104.

### **Liitteet:**

1. Optimointiin käytetty Python-skripti ASE-käyttöliittymälle

---

```

from ase.constraints import FixAtoms, FixBondLength
from ase.io import read, write, Trajectory
from ase.optimize import BFGS
from ase.parallel import paropen
from gpaw import GPAW, FermiDirac, RMMDIIS, PoissonSolver, Mixer
from datetime import datetime, timedelta
import numpy as np

name = "Cu211"

# Read atoms from file
atoms = read(f"Cu211.xyz")

# Periodic in xy-plane, not in z
atoms.set_pbc((True, True, False))

# Fix bottom atoms (z-component < 12 Å) in place
mask = [a.position[2] < 9.0 for a in atoms]
c = FixAtoms(mask=mask)
atoms.set_constraint(c)

# Use GPAW calculator
calc = GPAW(
    gpts = (32,40,104), # Grid points (x,y,z)
    #h = 0.2, # Grid spacing. Use only gpts or h, not both
    kpts = (2,2,1), # Number of k-points (x,y,z). Try, eg. 1, 2, 4, 6, 8, 10
    xc = "BEEF-vdW",
    txt = f"Cu211K2.txt",
    occupations = FermiDirac(width=0.1),
    eigensolver = RMMDIIS(niter=3),
    #symmetry={'do_not_symmetrize_the_density': True},
    nbands = -300,
    maxiter = 500,
    mixer = Mixer(0.05, 5, weight=75.0))

atoms.set_calculator(calc)

atoms.get_total_energy()

# Structure optimisation

traj = Trajectory(f"K20pt.traj", "a", atoms) # Trajectory file
dyn = BFGS(atoms, logfile=f"K20pt.log") # Optimisation algorithm = BFGS
dyn.attach(traj)
dyn.run(fmax=0.02) # Run until maximum residual force less than this amount

```