



Katalysnytt

Nyhetsbrev för Svenska Katalyssällskapet, Juni 2019, nr. 2, årg. 29

Ur redaktörernas synvinkel

Detta är Katalysnytt's Sommarnummer.

Sommaren är en tid för tillväxt och förökning. Gräset blir grönare, Säven susar som aldrig tillförne, Krabborna blir kraftigare och bebisarna blir stora som barn.

Men allt detta går inte av sig självt. Hjälpmedel behövs för att hålla tillväxten i gång. Sådana hjälpmedel kallas för enzymer och består av ganska komplicerat uppbyggda molekyler. Det är enzymernas uppgift att samla och ordna alla de små och stora molekyler som i ett givet sammanhang skall bygga upp den nya materian.

På detta sätt liknar de sådana katalysatorer som används i industrin för att bygga upp användbara kemikalier (t.ex. svavelsyra). Ja man skulle kunna säga att ett enzym **är** en katalysator.

Men också det allra enklast sammansatta enzym har en gång i världen bildats av enkla, för att inte säga små, molekyler. Då, innan enzym - katalysatorn fanns, fanns heller inget liv. Man brukar kalla denna tid för den pre-biotiska eran.

Hur kunde då det hela komma i gång? Det finns många förslag, varav ett är att en komet skulle ha fraktat livets frö hit till planeten Tellus. Men det är ju bara att skjuta frågan framför sig. Det synes nu att den rimligaste lösningen på problemet är att en "oorganisk" katalysator hade bildats under den pre-biotiska tiden och att denna

kunde ta hand om kringflaxande "organiska" molekyler och knyta ihop dem till den komplexitetsgrad att livet kunde få en kick-off.

Den enklaste "organiska" molekylen som redaktören kan tänka på är HCHO, formaldehyd.

En av de enklaste katalysatorerna, SCO, bildades vid höga temperaturer och släpptes ut till jordatmosfären vid vulkanutbrott. Denna enkla molekyl (som är besläktad med koldioxid, OCO) har en beundransvärd förmåga att spruta ut energi genom starka vibrationer vid 2079 cm^{-1} .

Man kan tänka sig att denna energi påverkade HCHO så att C=O-bindningen sprack och lämnade efter sig en C* och en O* atom där C*-O* bindningen lätt kunde hitta en kusin eller flera och bilda långa kedjor av sockermolekyler. Eller hopknutna ringar, som i ribos, som ingår i RNA. Som ingår i liv.

Så kan man fundera i midsommarnatten tillsammans med den lika fundersamma, nedgående solen; den ser ut att säga: titta bara vad jag fortsättningsvis har ställt till med.



Lasermätning för en ökad förståelse av katalys

Universitetslektor Johan Zetterberg
Institutionen för förbränningsfysik
Lunds universitet, Lund

Så här beskriver Johan sitt arbete:

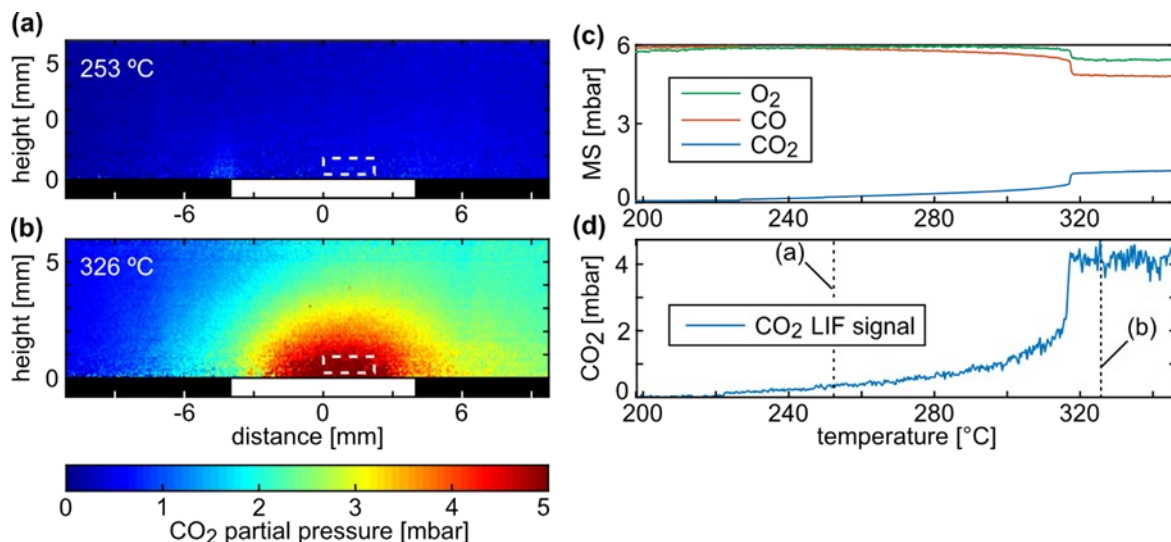
När man ur ett atomärt perspektiv närmar sig katalys, och försöker förstå den underliggande fysiken och kemin har traditionellt majoriteten av studierna utförts vid väldigt låga tryck (UHV förhållanden). Vid så låga tryck beter sig inte gasen som en fluid, utan medelfriväglängden är väldigt lång. Under det senaste decenniet har flera olika ytkänsliga metoder utvecklats för att kunna studera ytorna vid mer realistiska förhållanden, gärna *operando*, alltså när reaktionen sker. När nu högre tryck tillämpas kommer också reaktorgeometrier, flöden och temperaturförändringar att spela en betydligt större roll än tidigare. Gasfördelningen i reaktorn kommer inte längre att vara homogen, särskilt eftersom det katalytiska provet som studeras själv producerar produkter, vi får masstransport begränsade reaktioner och till exempel diffusion och konvektion kan påverka reaktionen såväl som ytan.

Med detta i åtanke är det därför viktigt, framförallt vid *operando* studier, att känna till de lokala gasförhållandena vid ytan, och gärna kombinera detta med ytstudier för att direkt kunna korrelera de två. Vi jobbar sedan några år tillbaka med att tillämpa lasermätmetoder, särskilt laserinducerad fluorescens (LIF) för att mäta gaskoncentrationen och temperaturen nära ytan (~100 μm från ytan). LIFs fördelar jämfört med traditionella tekniker såsom masspektrometri och FTIR är i synnerhet den temporala och rumsliga upplösningen. LIF gör det möjligt att "filma" ett transient förlopp och ger alltså en bild över koncentrationen av den gas som man väljer att studera (varje ämne kräver en viss våglängd på lasern) som funktion av tid (vilket oftast blir temperatur, då temperaturen ändras med tiden). Flera av våra studier har hittills hanterat CO oxidation, där vi både har mätt reaktanten CO och produkten CO_2 .



Johan Zetterberg beskriver här en del av forskningen inom förbränningsfysik på Lunds universitet.

Ett exempel kan ses i fig 1 (a) och (b) där koldioxidfördelningen ovanför en Pd(100) kristall avbildas vid låg respektive hög aktivitet. Vad som tydligt framträder i (b) bilden är det gränsskikt med väldigt hög koncentration av CO_2 nära katalysatorytan, reaktionen är här masstransport begränsad dvs. all CO som når ytan lämnar som CO_2 . Fig 1(c) visar MS signalen vid utloppet av reaktorn och (b) CO_2 koncentrationen nära provet med hjälp av LIF, båda som funktion av temperaturen på provet. Som kan ses i fig 1(d) så antänder katalysatorn vid ca 315 °C. Förloppet följs (som en filmsekvens) med 10 bilder per sekund och även relativt små förändringar blir tydliga, vilket möjliggör studier av till exempel oscillationer [1] eller för att mäta flera prov samtidigt [2].



Figur 1. Operandomätning av CO₂-koncentrationen över en aktiv Pd(100) kristall. (a) och (b) visar en bild av CO₂-koncentrationen över provet vid två olika temperaturer, provet indikeras av den vita rektangeln i vardera bild. (c) visar MS-signalen vid utloppet av reaktorn och (d) visar CO₂-signalen nära provet i området markerat med streckade rektangeln i (a) och (b).

CO oxidation är naturligtvis inte den enda reaktionen som kan studeras. Tidigare arbete (bland annat vid Chalmers) har framförallt utförts på OH-radikalen [3], en molekyl som är väldigt tacksam för laser inducerad fluorescens och välstuderad, inte minst p.g.a. dess viktiga roll inom förbränning, men även NO, NH₃ och CH₄, för att nämna några, är nåbara.

För komplexa reaktioner kan LIF användas för att studera just intermediära steg i processen, något som traditionell masspektrometri har svårigheter med, eller för att studera flöden och koncentrationer, något vi gjort bland annat för att bättre förstå högtrycks XPS [4, 5]. Att kunna göra avbildande mätningar ger också möjligheten att studera mer än ett katalytiskt prov samtidigt och se hur de påverkar varandra [2]. För mer grundläggande ytstudier *operando* så är kombinerade mätningar med ytkänsliga metoder en intressant väg framåt – ju mer information samtidigt, ju säkrare blir våra slutsatser, och det blir möjligt att direkt korrelera aktiviteten med en viss ytstruktur [6]. På detta sätt har vi bland annat kombinerat LIF med ytröntgen och ytans reflektivitet [7, 8] och i ett pågående SSF projekt jobbar vi med att kombinera flera tekniker bland annat LIF med PM-IRAS.

1. Blomberg, S., et al., *2D and 3D imaging of the gas phase close to an operating model catalyst by planar laser induced fluorescence*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2016. **28**(45).
2. Zetterberg, J., et al., *Spatially and temporally resolved gas distributions around heterogeneous catalysts using infrared planar laser-induced fluorescence*. Nature Communications, 2015. **6**.
3. Fridell, E., et al., *Spatially Resolved Laser-Induced Fluorescence Imaging of OH Produced in the Oxidation of Hydrogen on Platinum*. Journal of Catalysis, 1991. **128**(1): p. 92-98.
4. Blomberg, S., et al., *Comparison of AP-XPS and PLIF Measurements During CO Oxidation Over Pd Single Crystals*. Topics in Catalysis, 2016. **59**(5-7): p. 478-486.
5. Zhou, J., et al., *Visualization of Gas Distribution in a Model AP-XPS Reactor by PLIF: CO Oxidation over a Pd(100) Catalyst*. Catalysts, 2017. **7**(1): p. 29.
6. Lundgren, E., et al., *Novel in Situ Techniques for Studies of Model Catalysts*. Accounts of Chemical Research, 2017. **50**(9): p. 2326-2333.
7. Blomberg, S., et al., *Combining synchrotron light with laser technology in catalysis research*. Journal of Synchrotron Radiation, 2018. **25**(5).
8. Pfaff, S., et al., *Combining high-energy X-ray diffraction with Surface Optical Reflectance and Planar Laser Induced Fluorescence for operando catalyst surface characterization*. Review of Scientific Instruments, 2019. **90**(3).

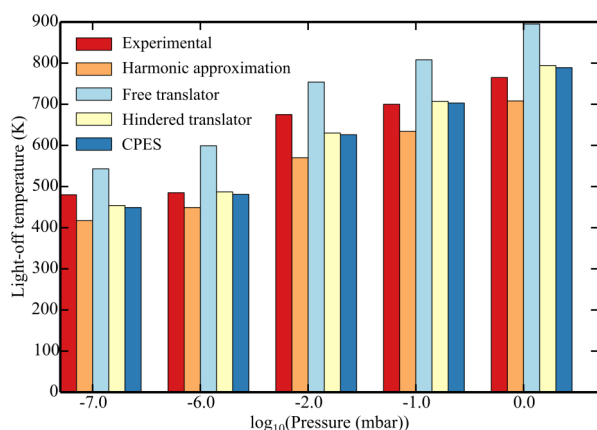
Kinetics of Nanoparticle Catalysis from First Principles

Doktorsavhandling av Mikkel Jørgensen
Institutionen för Fysik,
Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg

Så här beskriver Mikkel sitt arbete:

Första principberäkningar är ett verktyg som blir allt viktigare inom katalysen, eftersom precisionen och beräkningskraften ökar. Idag är dessa beräkningar tillräckligt exakta för att möjliggöra direkt simulering av fullständiga katalytiska cykler på datorn. Reaktionskinetiken kan därmed noggrant studeras för att förstå och i framtiden förbättra katalysatorer för många olika kemiska reaktioner. Reaktionskinetikens datorsimuleringar kan avslöja reaktionsmekanismer, katalytisk aktivitet och inte minst kinetiska flaskhalsar som i slutändan kan bidra till att förbättra katalysatorerna. Dessutom kan alla parametrar styras i en datorsimulering, vilket avslöjar orsakssamband.

Mitt projekt har handlat om att utveckla metoder för direkt simulering av katalytisk reaktionskinetik för reaktioner på nanopartiklar och ytor, främst med användning av täthetsfunktionalteori (DFT) beräkningar. I projektet har jag utvecklat ett mjukvarupaket med namnet MonteCoffee för att utföra Kinetic Monte Carlo-simuleringar. I avhandlingen studerade jag CH_4 och CO oxidation på Pt och C_2H_2 hydrogenering på Pd/Cu-legeringar. Avhandlingen behandlar även framställningen av katalytiskt aktiva nanopartiklar bestående av silver/palladium-legeringar.



Figur 1. Simulerade light-off temperaturer som funktion av tryck för CO-oxidation på Pt(111) för fyra olika beräkningsmetoder, jämfört med experimentella värden i rött.



Mikkel Jørgensen lade fram sin doktorsavhandling den 29 mars 2019 på Chalmers, Göteborg.

Opponent var Michail Stamatakis, University College London, UK.

Katalytisk reaktionskinetik beror exponentiellt av Gibbs fria energibarriärer. Därför är det viktigt att kunna beräkna både intern energi och entropi (ΔS). Entropi av molekyler på ytor har hittills vanligtvis studerats med en harmonisk approximation, som signifikant kan underskatta fria bindningsenergier. Därför utvecklade vi en metod för att beräkna entropi direkt: Komplette potentiell energi-provning (CPES). Med CPES används DFT-beräkningar för att direkt integrera tillståndssumman och härleda ΔS från den. Figur 1 visar resultatet av förbättring av entropiberäkningen genom att jämföra medelfelsimuleringar av light-off temperatur för CO-oxidation på Pt (111).

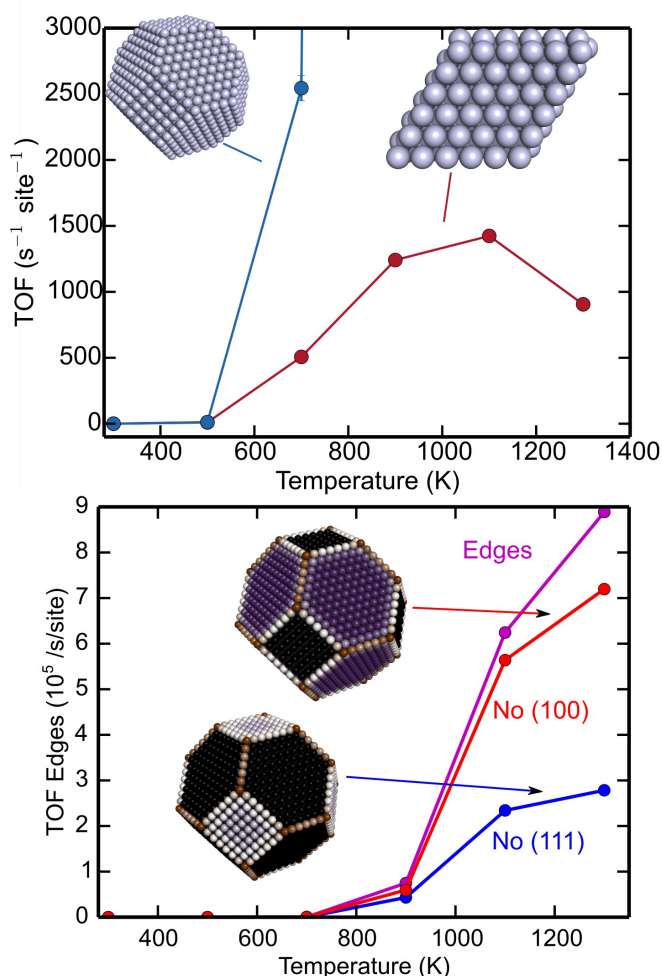
Vid låga temperaturer täcker kolfasen hela ytan och light-off är där CO lämnar från ytan och reaktionen mellan CO och O₂ startar. Figuren jämför fyra olika entropiberäkningsmetoder. CPES förbättrar signifikant light-off temperaturen i förhållande till experimentella värden.

På nanopartiklar är det beräkningsmässigt för dyrt att göra energikalkyler direkt. Därför används plana ytor oftast som modellsystem för nanopartiklar. I projektet utvecklade jag en metod för att modellera energilandskapet på nanopartiklar på ett ekonomisk sätt, som beror på linjära relationer. Metoden behandlar nanopartiklar och ytor i samma teori och kan därför användas direkt för att jämföra de två typerna av system.

kan öka katalytisk aktivitet avsevärt. Dessutom är ett viktigt resultat att kinetiken hos nanopartiklar kännetecknas av kinetiska kopplingar, där olika typer av sites (hörn / kanter och fasetter) kan samverka för att öka katalytisk aktivitet.

Figur 2 (nederst) visar den katalytiska aktiviteten hos kanterna på en nanopartikel med alla sidor aktiva och med (100)-fasetterna avstängda och en kurva där (111)-fasetterna är avstängda. Man ser att kanterna faller i katalytisk aktivitet när fasetterna är avstängda. Detta beror på att reaktionsmekanismen är att O₂ dissocierar på fasetterna, O diffunderar mot kanterna där CO binder och blir oxiderad till CO₂. Denna mekanism uppstår på grund av att O₂ behöver två fria angränsande säten för att dissociera och fasetterna har de flesta av dessa fria grannpar.

En viktig slutsats är att reaktionsmekanismerna på nanopartiklar är fundamentalt annorlunda än de på ytor. Detta observerades både för CO-oxidation på Pt- och C₂H₂-hydrogenering på Pd/Cu-legeringar. Till sist visar resultaten att nanopartiklar ska förstås som system och inte enskilda sites. Därför kan det vara avgörande att tänka på katalys på nanopartiklar i ett systemteoretiskt paradigm. En systemisk förståelse kan potentiellt leda till förbättringar av katalysatorer i framtiden.



Figur 2. Simulerad katalytisk aktivitet som funktion av temperaturen för en Pt nanopartikel (3,5 nm diameter) och Pt (111). Botten: Katalytisk aktivitet av kanter för en fullpartikel, en partikel där (100) fasetterna är avstängda och en där alla (111) fasetterna är avstängda.

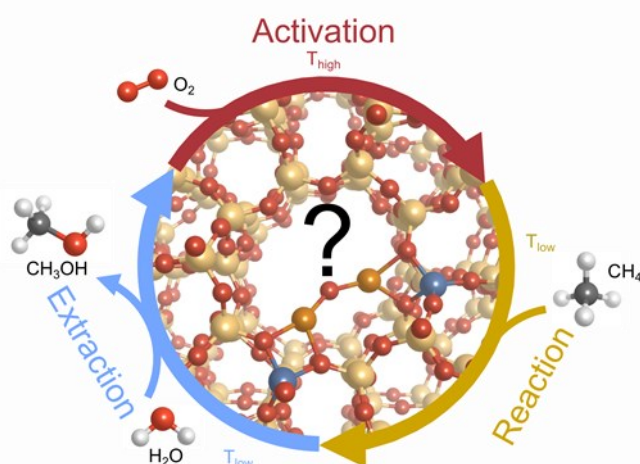
Figur 2 (överst) visar den katalytiska aktiviteten per site (TOF) som en funktion av temperaturen för CO-oxidation på Pt (111) och en Pt-nanopartikel med omkring 3,5 nm i diameter. Kinetisk Monte Carlo gjordes med MonteCoffee. Light-off temperaturen är cirka 500 K för båda systemen, men en avgörande skillnad är att nanopartikeln är mycket mer aktiv. Detta beror på det faktum att på nanopartiklar finns hörn och kanter vilket

Partial methane oxidation: insights from first principles and micro-kinetics calculations

Doktorsavhandling av Adam Arvidsson
Kemisk Fysik och Kompetenscentrum Katalys (KCK),
Chalmers tekniska högskola, Göteborg

Så här beskriver Adam sitt arbete:

Kan man styra vilka produkter som bildas i en kemisk reaktion? Naturen tenderar att föredra den produkt som är mest stabil, men denna är inte nödvändigtvis vad vi vill ha. Hur gör vi för att styra reaktionen mot mer värdefulla men mindre stabila produkter?



Figur 1: Den kvasikatalytiska reaktionscykeln som ofta används för zeoliter med koppar för att omvandla metan till metanol.

För att ta ett konkret exempel: Natur- och biogas, som till största delen består av metan, finns där fossila bränslen som råolja förekommer respektive där matrester bryts ner. Vi kan mycket väl använda denna gas för att till exempel tanka en bil. Problemet är att det är svårt samla upp gasen. På en soptipp där biogas bildas över väldigt stora områden och släpps ut i luften är det väldigt svårt. Där man borrar efter olja får man också upp mängder av naturgas, vilket i praktiken är omöjlig att ta tillvara på eftersom olje-källorna ofta finns på otillgängliga platser. Istället för att släppa naturgasen fri i atmosfären bränner man den så det bildas koldioxid. Det är det minsta av två onda ting – metan är en



Adam Arvidsson presenterade sin doktorsavhandling på Chalmers den 17:e maj 2019. Opponent var Prof. William F. Schneider från University of Notre Dame i USA. Huvudhandledare var Bitr. Prof. Anders Hellman

mycket värre växthusgas än koldioxid. Det hade dock varit mycket effektivare om vi hade kunnat omvandla naturgasen till ett flytande bränsle, till exempel metanol. En vätska är mycket enklare att ta tillvara på och transportera dit man kan ha användning för den. Här återkommer vi till den stora frågan: Kan vi på något sätt styra den kemiska reaktionen och omvandla naturgas till något annat än koldioxid? Helst vill vi också att det ska gå snabbt, vara enkelt och effektivt. För tillfället måste vi välja mellan att göra det som är enkelt och effektivt eller att få något mer användbart men långsamt och ineffektivt.

Den här avhandlingen fokuserar på den partiella

oxidationen av metan till något mer användbart än koldioxid, främst metanol. För att kunna göra detta krävs en katalysator som kan aktivera metan genom att bryta en och endast en kol-vätebindning. Detta kräver i praktiken att man har isolerade aktiva säten och begränsad tillgång till syre.

Zeoliter är ett system av intresse för partiell metanoxidation. I dessa porösa kiseloxider finns aluminiumsäten som isolerade metalljoner kan binda till. Dessa metalljoner kan oxidera metan till metanol i viss utsträckning. Än så länge används oftast en kvasikatalytisk cykel i tre steg där man först aktiverar zeoliten med syre vid hög temperatur, sedan låter man metan reagera med zeoliten vid en lägre temperatur, och till sist måste man spola igenom systemet med vatten eller etanol för att kunna extrahera metanol. Detta illustreras i figur 1. Flera frågor och problem kvarstår med denna cykel. Syreaktiveringen, aktiveringen av och reaktionen med metan, samt extraheringen av metanol är steg vi vill förstå för att kunna förbättra denna process. Vi behöver också förstå på vilka aktiva säten dessa olika reaktionssteg sker. Vi har i den här avhandlingen använt elektronstrukturberäkningar och mikrokinetiska simuleringar för att undersöka den partiella oxideringen av metan.

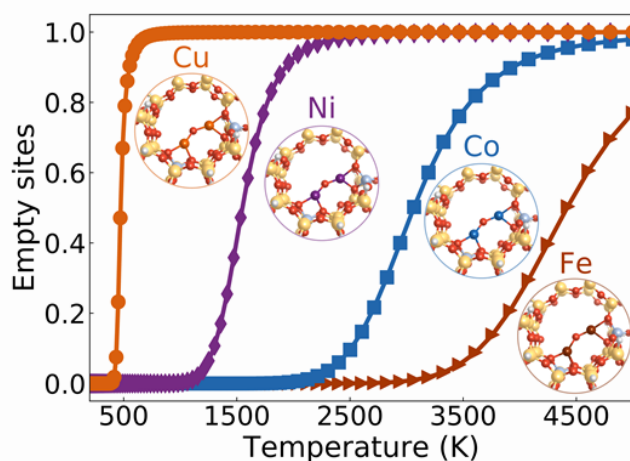


Figure 2: Andelen tomma säten som funktion av temperatur för $[M-O-M]^{2+}$ sätet för Cu, Ni, Co och Fe. Eftersom zeoliten endast är stabil upp till 1400 K kan Ni, Co och Fe uteslutas som relevanta metaller i den här konfigurationen.

En föreslagen kandidat till aktivt säte för den partiella oxidationen av metan till metanol i kopparzeoliter är en koppar-syre-koppar-dimer med ett aktivt syre emellan, $[Cu-O-Cu]^{2+}$. På denna syreatom kan metan aktiveras och den första kol-vätebindningen brytas. I figur 2 har vi använt täthetsfunktionalteori (DFT) och en mikrokinetisk modell för att undersöka om samma konfiguration också kan vara aktuell för andra metalljoner som nickel, kobolt eller järn – metalljoner som också har använts i zeoliter för att omvandla metan till metanol. Figuren visar andelen tomma säten, vilket är densamma som andelen metanol i den här modellen, som funktion av temperatur. Koppar släpper alltså ifrån sig sitt syre och producerar metanol runt 500 K, vilket överensstämmer ganska bra med experiment, medan nickel, kobolt och järn släpper ifrån sig sitt syre vid väldigt höga temperaturer. Zeoliter

är stabila upp till 1400 K, vilket illustrerar att nickel, kobolt och järn inte kan omvandla metan till metanol i denna konfiguration. Det betyder att det förmodligen inte är ett sådant här säte som är det mesta aktiva för zeoliter med nickel, kobolt eller järn. Istället kan vi fokusera på säten med fler metalljoner eller med fler syreatomer.

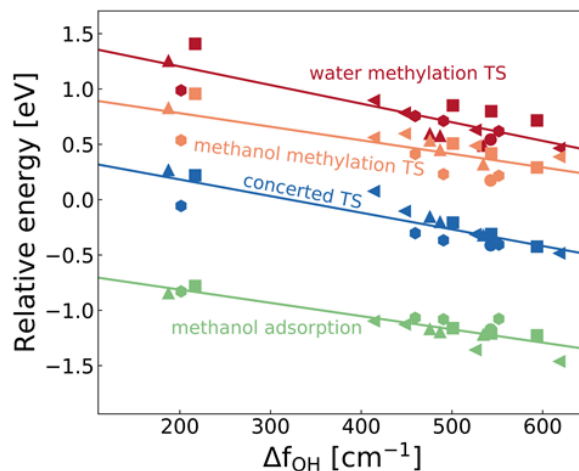


Figure 3: Energier för övergångstillstånd (TS) i metanol-till-DME-reaktionen och metanoladsorption som en funktion av en surhetsdeskriptor för zeoliter. Punkterna är beräknade energier för zeoliter med olika metalljoner.

En annan studie i avhandlingen är hur surhet påverkar reaktionen metanol-till-DME (dimetyleter) i zeoliter. I figur 3 ser vi ett exempel på hur relevanta energier korrelerar linjärt med ett mått av surhet (en deskriptor). Här har vi använt en vibrationsskifts-deskriptor för surheten. Från figuren framgår att för sura zeoliter (till höger i figuren) är övergångsenergierna (TS) lägre, vilket ger lägre energibarriärer och gör det lättare att omvandla metanol till DME, medan zeoliter med lägre surhet (t. ex. med bor eller järn istället för aluminium) har högre energikostnad för att producera DME. Detta har lett till försök att styra surheten i experimentellt framställda zeoliter genom att byta ut en del av aluminiumatomerna i zeolitramverket mot andra metaller. På detta sätt hoppas man kunna styra selektiviteten mellan metanol, som bildas över kopparsätena, och DME, som bildas över de sura sätena.

Genom att använda atomistiska modeller kan vi bättre förstå katalytiska system och vad som kontrollerar dem. Dessa undersökningar av system som kan omvandla metangas till flytande metanol ger förståelse så vi kan designa nya och bättre katalysatorer. I framtiden kanske till och med så pass effektivt att man kan ta tillvara på all den naturgas och biogas som idag går till spillo för att det helt enkelt inte finns något lönsamt och fungerande alternativ.



Förra årets
Berzeliuspristagare
Riikka Puurunen

Nordiska katalyssyposiet i Espoo, Finland 24-26 augusti 2020

Hemsidan info@nsc2020.fi öppnar den 19 augusti 2019

Katalysnytt

är Svenska katalyssällskapets nyhetsbrev

Redaktörer:

Ragnar Larsson och Ingemar Odenbrand

Nyhetsbrevet är tryckt hos JMS i Vellinge 2019

Bidrag till Katalysnytt tas emot av redaktörerna under adress:

Kemiteknik, Lunds universitet, Box 124, 221 00 LUND

E-post: ingemar.odenbrand@outlook.com

Telefon: 070-732 5846

Hemsida: www.nordic-catalysis.org/svenska/index.htm

Postgiro: 498 73 67 - 2

Bankgiro: 681 - 8249

Medlemsavgifter för 2019

Företag	3000 kr
Sponsring	6000 kr
Ordinarie medlem	200 kr
Pensionär och student	100 kr