

Diss. ETH Nr. 11912

SURFACE SPECIES IN CARBON MONOXIDE AND CARBON DIOXIDE
HYDROGENATION REACTIONS OVER ZIRCONIA SUPPORTED
CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF METHANOL
A DRIFT SPECTROSCOPICAL STUDY

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ZÜRICH
for the degree of Doctor of Technical Sciences

Presented by
Johanna Manuela Weigel
Dipl. Phys. (univ.)
born July 8, 1963
citizen of Germany



accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Wokaun, referee
Prof. Dr. A. Baiker, co-referee

Summary

In the present study methanol synthesis from CO/H_2 and CO_2/H_2 mixtures over binary and ternary zirconia supported catalysts was studied by means of *in situ* diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (DRIFTS). The goal of this work was to obtain some insight into the reactions which occur on the surface of the working catalyst, in order to establish a methanol synthesis mechanism for zirconia supported catalysts. To this end, the adsorption behavior of CO and CO_2 was studied and a series of adsorption experiments with reference compounds (i.e., formic acid, paraformaldehyde, formaldehyde, aqueous solution of formaldehyde, and 1,3,5 - trioxane) was examined. Subsequently the hydrogenation reactions of the adsorbed species were investigated. Further the hydrogenation of both carbon oxides was studied over the prerduced and unreduced surface of a binary copper / zirconia catalysts, over a series of structurally promoted catalysts containing a third metal oxide, and over *Ba* and *Cs* promoted samples. The DRIFT spectra were analyzed by means of least squares fitting and concentration *vs.* reaction time curves were obtained for every important species. These curves were discussed with regard to the methanol synthesis mechanism.

The hydration state of the support plays an important role in providing adsorption sites for the reaction intermediates observed in methanol synthesis over copper / zirconia. In the presence of surface hydroxyl groups, i.e. on the prerduced catalyst, surface formates, carbonates, formaldehyde, and methoxy are immediately observed in CO and CO_2 hydrogenation reactions. If surface hydroxyl groups have not been provided during the activation procedure, i.e. on the unreduced surface, surface formates are not formed. The observations strongly suggest that formates arise from the interaction of the carbon oxides with surface hydroxyl groups.

In a rapid side reaction, both carbon oxides form surface formate on the surface of the zirconia supported catalysts; the surface coverage of formate is quickly reaching saturation. The appearance of surface formates on the one hand and methanol and / or gaseous methanol on the other could not be correlated. It was concluded that surface formate is not involved in methanol synthesis over zirconia supported catalysts. Instead, this species has been identified as the precursor to gaseous methane. Methane formation over zirconia supported catalysts proceeds via surface formates without further observable intermediates.

The surface catalyzed water - gas shift reaction and its reverse reaction involves a carbonate species as intermediate. Since the water - gas shift reaction proceeds under involvement of surface hydroxyl groups, the mechanism formulated represents

a 'basic variant' of the overall reaction.

From the observed correlations of intermediates and gas - phase species a methanol synthesis mechanism is proposed and discussed. It has been demonstrated that *adsorbed* carbon monoxide is the precursor to methanol. When starting from CO_2 as a reactant, adsorbed CO is produced in the reverse water - gas shift reaction and originates from the reduction of surface carbonates. On the methanol synthesis catalysts, the adsorbed CO is further reduced to yield π - bound formaldehyde and methylate. The desired methanol product is generated from methylate in a last reduction step.

No effect of the addition of a third metal oxide to binary copper / zirconia on the overall reaction was observed. However, there were pronounced differences of the surface concentrations of the various surface species in the presence of the third metal oxide.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese von Methanol ausgehend von CO/H_2 und CO_2/H_2 Gasgemischen über binären und tertiären Katalysatoren mit Zirkondioxid als Träger mittels *in situ* Fourier transformierter Infrarot Spektroskopie in diffuser Reflexion (DRIFTS) untersucht. Das Ziel der Arbeit war es, Einblick in die an der Oberfläche des Katalysators unter Synthesebedingungen stattfindenden Reaktionen zu erlangen und daraus einen Mechanismus der Methanolsynthese über Metall / Zirkondioxid – Katalysatoren abzuleiten. Dafür wurde das Adsorptionsverhalten von CO und CO_2 studiert und eine Serie von Adsorptionsexperimenten mit Referenzsubstanzen (Ameisensäure, Paraformaldehyd, Formaldehyd, wässrige Lösung von Formaldehyd und 1,3,5 Trioxan) durchgeführt. Anschliessend wurden die Hydrierungsreaktionen der adsorbierten Spezies studiert. Im Zentrum der Arbeit stand das Hydrierungsverhalten beider Kohlenoxide über der reduzierten und unreduzierten Oberfläche des binären Kupfer / Zirkondioxid – Katalysators, über einer Serie von Katalysatoren, die ein drittes Metalloxid enthalten, und Systemen mit Ba und Cs als Promotor. Die DRIFT Spektren wurden mittels einer Fitprozedur angepasst, um Oberflächenkonzentration der einzelnen Spezies als Funktion der Reaktionszeit zu erhalten. Diese Kurven wurden im Hinblick auf den Methanolsynthesemechanismus diskutiert.

Der Hydrierungszustand des Trägers spielt eine entscheidende Rolle, da er Adsorptionsplätze für die intermediär gebildeten Spezies bereitstellt. In Gegenwart von Oberflächenhydroxylgruppen, d.h. an der Oberfläche des reduzierten Katalysators, werden in CO^- und CO_2^- Hydrierungsreaktionen oberflächengebundene Formiate, Carbonate, Formaldehyd und Methylat sofort beobachtet. Wenn keine Oberflächenhydroxylgruppen zur Verfügung stehen, d.h. über dem unreduzierten Katalysator, werden keine Oberflächenformiate gebildet. Diese Beobachtung zeigt, dass Formiate durch Wechselwirkung der Kohlenoxide mit den Oberflächenhydroxylgruppen gebildet werden.

In einer schnellen Nebenreaktion wird Kohlendioxid an der Katalysatoroberfläche zu Formiate reduziert, wobei nachgewiesen werden konnte, dass diese Spezies nur auf dem Träger lokalisiert ist. Die Oberflächenkonzentration dieser Spezies erreicht schnell ihren Gleichgewichtswert. Das Auftreten von Oberflächenformiaten auf der einen Seite und die Produktion von Methylat und / oder gasförmigen Methanol auf der anderen konnte nicht korreliert werden. Daraus wurde abgeleitet, dass Oberflächenformiate nicht in die Methanolsynthese über Metall / Zirkondioxid – Katalysatoren involviert sind. Formiate wurden als Vorstufe zu gasförmigen Methan

nachgewiesen. Die Bildung von Methan über Zirkondioxid trägergebundenen Katalysatoren verläuft über intermediär gebildetes Formiat ohne weitere nachweisbare Zwischenstufen.

In das ebenfalls katalysierte Wassergasgleichgewicht ist eine Carbonatspezies involviert. Eine basische Variante des Wassergasgleichgewichts wurde nachgewiesen, die unter Einbeziehung von Oberflächenhydroxylgruppen verläuft.

Aus den beobachteten Korrelationen zwischen intermediär gebildeten Oberflächenspezies und den auftretenden gasförmigen Produkten wurde ein Methanolsynthesemechanismus abgeleitet. Es wurde gezeigt, dass *adsorbiertes* Kohlenmonoxid die Vorstufe zu Methanol ist. Ausgehend von CO_2 - haltigen Reaktionsgemischen wird adsorbiertes CO durch die Rückreaktion des Wassergasgleichgewichtes gebildet und stammt aus der Reduktion von Oberflächencarbonaten. Das adsorbierte CO wird im weiteren Verlauf der Reaktion zu π - gebundenem Formaldehyd und zu Methylat reduziert. In einem letzten Reduktionsschritt wird Methanol generiert.

Der Gesamtmechanismus, d.h. die Folge der einzelnen Reaktionsschritte, wird durch die Gegenwart eines dritten Metalloxides nicht verändert. Jedoch wurden die Oberflächenkonzentrationen der verschiedenen Oberflächenspezies durch die Präsenz einer dritten metallischen Komponente beeinflusst.