

Molecular-Level Understanding of Support and Promoter Effects in Copper-Based Catalysts for CO₂-to-CH₃OH Hydrogenation

Doctoral Thesis

Author(s):

Lam, Erwin

Publication date:

2019

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000397725>

DISS. ETH NO. 26471

Molecular-Level Understanding of Support and Promoter Effects in Copper-Based Catalysts for CO₂-to-CH₃OH Hydrogenation

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

Presented by
ERWIN LAM

MSc. ETH Chemistry, ETH Zürich, Switzerland

Born on May 18, 1993
Citizen of Obergerlafingen (SO), Switzerland

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. C. Copéret, examiner
Prof. Dr. J. A. van Bokhoven, co-examiner
Prof. Dr. B. D. Chandler, co-examiner
Prof. Dr. A. Urakawa, co-examiner

2019

Abstract

Copper-based heterogeneous catalysts can hydrogenate CO_2 into CH_3OH , but their catalytic performance (activity, selectivity and stability) greatly depend on the nature of the support and the presence of promoters such as ZrO_2 , Ga_2O_3 or ZnO . However, the roles of the support and promoters and how they affect the reaction mechanism are still highly debated. In order to rationally develop new generations of copper-based hydrogenation catalysts, a detailed understanding of promoter and support effects at the molecular level is an essential step to establish structure–activity relationships. This dissertation addresses the generation of tailored heterogeneous catalysts amenable for detailed mechanistic investigation in the selective CO_2 hydrogenation to CH_3OH through Surface Organometallic Chemistry (SOMC).

Through this approach, small and narrowly distributed copper nanoparticles dispersed on a tailored support consisting of well-defined Zr^{IV} surface sites on SiO_2 are prepared that display a similar catalytic performance as copper nanoparticles supported on zirconia (Cu/ZrO_2). These materials with well-defined isolated Zr^{IV} sites that allows to readily distinguish surface from bulk properties of an element, shows that the role of zirconium is to act as Lewis acidic surface sites and thereby favor CH_3OH formation by stabilizing reaction intermediates (formate and methoxy) at the metal nanoparticle – support interface. This study also helped to show that Lewis acidic Zr^{IV} surface sites of more complex materials such as copper supported on zirconia-silica mixed oxides ($\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$) are also the key species that enables the selective hydrogenation of CO_2 to CH_3OH .

The combination of ZrO_2 with different metal oxides in $\text{Cu}/\text{MO}_x\text{-ZrO}_2$ was also investigated, where it was shown that CaO-ZrO_2 , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ mixed oxides are particularly efficient to enhance the activity of Cu/ZrO_2 . The additional promoters change various physicochemical properties of the catalyst such as enhancing the adsorption of CO_2 , the formation of new copper sites or the increase of copper dispersion that could be connected to improved catalytic performances.

Moreover, studying copper nanoparticles supported on highly Lewis acidic alumina ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$) prepared via SOMC shows that alumina promotes the formation of both CH_3OH and CO , but also yields dimethylether (DME) through CH_3OH dehydration. Combined computational and experimental studies including transient operando IR spectroscopy indicate that the Lewis acidic aluminum sites at the copper-alumina interface promotes the formation of both CH_3OH and CO . In addition, highly stabilized formate and methoxy surface species are also responsible for the formation of CO and DME, respectively upon further reaction with

CH₃OH. The former is produced by the formation of methyl formate that further decomposes to CO and CH₃OH under reaction conditions. The reactivity of Cu/Al₂O₃ further highlights how Lewis acidity can have a large influence on the catalysis of CO₂ hydrogenation.

Finally, the effects of ZnO and Ga₂O₃ in copper-based CO₂ hydrogenation catalysts were also investigated using copper nanoparticles generated from tailored silica-supports containing well-defined Ga^{III} or Zn^{II} surface sites. In these cases, CuM_x (M = Ga or Zn) alloys with residual Ga^{III} or Zn^{II} sites (Cu-Ga/SiO₂ and Cu-Zn/SiO₂) are formed; these materials display increased CH₃OH formation rates and CH₃OH selectivity at higher conversion by comparison to Cu/SiO₂ or Cu-Zr based catalysts. Under reaction conditions, all the gallium sites are oxidized, while zinc remains partially reduced as shown by in situ X-ray absorption spectroscopy. Noteworthy, Cu-Ga/SiO₂ and Cu-Zn/SiO₂ catalysts only show the formation of methoxy and no formate species in contrast to Zr-based catalysts or Cu/Al₂O₃, an observation that seems to be related to the increased CH₃OH selectivity.

In summary, a more fundamental understanding of promoter effects in copper supported CO₂-to-CH₃OH catalysts is obtained through SOMC showing the importance of Lewis acidic surface sites in driving the activity and selectivity. It highlights the power of SOMC to tailor specific well-defined surface sites that can be readily studied by advanced spectroscopic methods thus enabling the interrogation and understanding of the role of promoters in heterogeneous catalysts. The results of these studies provide guidelines to improve catalyst design and synthesis, and the developed methodologies can be readily applied to study a broad range of catalytic reactions.

Zusammenfassung

Kupfer-basierte heterogene Katalysatoren können CO_2 zu CH_3OH hydrogenieren, aber ihre katalytischen Eigenschaften (Aktivität, Selektivität und Stabilität) hängen stark von der Natur der Trägeroberflächen und der Gegenwart von Promotoren wie ZrO_2 , Ga_2O_3 oder ZnO ab. Die Rolle von Trägeroberflächen und Promotoren sowie deren Einfluss auf den Reaktionsmechanismus wird jedoch immer noch diskutiert. Um ein rationales Design für neue Generationen Kupfer-basierter Katalysatoren zu entwickeln, braucht es ein detailliertes Verständnis des Effekts der Trägeroberflächen und der Promotoren auf molekularer Ebene, um eine Beziehung zwischen Struktur und Aktivität herzustellen. Diese Dissertation befasst sich mit der Herstellung massgeschneiderter Katalysatoren, die eine detaillierte Untersuchung von Reaktionsmechanismen in der selektiven Hydrogenierung von CO_2 zu CH_3OH mittels organometallischer Oberflächenchemie erlaubt.

Diese Methode ermöglicht die Herstellung kleiner und gleichmässig verteilter Kupfernanopartikel auf einer massgeschneiderten Trägeroberfläche, welche gut definierte Zr^{IV} Oberflächenspezies auf Siliziumoxid (SiO_2) enthält. Diese Katalysatoren haben ähnliche katalytische Eigenschaften wie Kupfernanopartikel auf Zirkoniumoxid (ZrO_2). Diese Materialien mit gut definierten und isolierten Zr^{IV} Oberflächenspezies erlauben die Unterscheidung von Oberflächeneigenschaften und Eigenschaften des Oxids. Das Zirkonium agiert als Lewis-saure Oberflächenspezies, welche Reaktionsintermediate (Formate und Methoxide) an der Grenzfläche zwischen Metallnanopartikel und der Trägeroberfläche stabilisiert und damit die Produktion von CH_3OH bevorzugt. Ausserdem konnte gezeigt werden, dass Lewis-saure Zr^{IV} Oberflächenspezies von komplexeren Materialien wie Kupfernanopartikeln auf Zirkonium-Silizium Mischoxiden ($\text{Cu/ZrO}_2/\text{SiO}_2$) die entscheidende Rolle spielen, um selektiv CO_2 zu CH_3OH zu hydrogenieren. Die Kombination von ZrO_2 mit anderen Mischoxiden ($\text{Cu/MO}_x\text{-ZrO}_2$) wurde auch untersucht. Es zeigt sich, dass insbesondere CaO-ZrO_2 , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ und $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Mischoxide effizient die Aktivität von Cu/ZrO_2 erhöhen können. Die zusätzlichen Promotoren beeinflussen verschiedene physikochemischen Eigenschaften des Katalysators: Die Erhöhung der CO_2 Adsorption, die Bildung neuer Kupferspezies und die Erhöhung der Kupferdispersion. All diese Eigenschaften können die katalytischen Eigenschaften positiv beeinflussen.

Zusätzlich wurden Kupfernanopartikel auf einer sehr Lewis-sauren Aluminiumoxid Trägeroberfläche ($\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$) mittels organometallischer Oberflächenchemie generiert. Diese

Katalysatoren begünstigen die Produktion von CH_3OH und CO , aber auch die Produktion von Dimethylether (DME) mittels Dehydrierung von CH_3OH . Mittels computerunterstützter Chemie und experimenteller Studien konnte gezeigt werden, dass an der Kupfer-Aluminiumoxid Grenzfläche die Produktion von CH_3OH und CO bevorzugt wird. Ausserdem sind hochstabile Formate und Methoxide als Oberflächenspezies für die Produktion von CO und DME verantwortlich. CO wird in diesem Fall durch die Produktion von Ameisensäuremethylester, der unter Reaktionsbedingungen zu CH_3OH und CO zerfällt, geformt. Die Reaktivität von $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hebt hervor, wie die Stärke einer Lewis-Säure die Katalyse in der Hydrogenierung von CO_2 beeinflussen kann.

Der Effekt von ZnO und Ga_2O_3 in der Hydrogenierung von CO_2 mittels Katalysatoren die auf Kupfer basieren wurde untersucht. Kupfernanopartikel wurden auf einer massgeschneiderten Trägeroberfläche, die gut-definierte Ga^{III} oder Zn^{II} Oberflächenspezies auf Siliziumoxid enthalten, hergestellt. In diesem Fall werden CuM_x ($\text{M} = \text{Ga}$ or Zn) Legierungen mit verbleibenden isolierten Ga^{III} oder Zn^{II} Spezies ($\text{Cu-Ga}/\text{SiO}_2$ and $\text{Cu-Zn}/\text{SiO}_2$) geformt. Diese Materialien zeigen eine erhöhte Rate in der CH_3OH Produktion und eine höhere Selektivität auch bei höherem Umsatz im Vergleich zu Cu/SiO_2 oder Cu/ZrO_2 basierten Katalysatoren. Unter Reaktionsbedingungen zeigt sich mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie, dass Gallium vollständig re-oxidiert wird während Zink zum Teil reduziert bleibt. Im Gegensatz zu Cu/SiO_2 oder Cu/ZrO_2 basierten Katalysatoren können für die $\text{Cu-Ga}/\text{SiO}_2$ und $\text{Cu-Zn}/\text{SiO}_2$ Katalysatoren nur Methoxid und keine Format Intermediate detektiert werden. Diese Beobachtung könnte im Zusammenhang mit der hohen CH_3OH Selektivität stehen.

Zusammengefasst, konnte ein fundamentales Verständnis des Einflusses von Promotoren in Kupfer basierten Katalysatoren für den Umsatz von CO_2 zu CH_3OH mittels organometallischer Oberflächenchemie erzielt werden. Diese Arbeit veranschaulicht die Bedeutung Lewis-saurer Oberflächenspezies zur Steuerung katalytischer Parameter wie Aktivität und Selektivität. Zudem hebt sie die Möglichkeit hervor, mittels organometallischer Oberflächenchemie spezifische massgeschneiderte und gut definierte Oberflächenspezies zu generieren, die es erlauben den Effekt von Promotoren in heterogenen Katalysatoren mittels moderner spektroskopischen Methoden zu untersuchen. Diese Resultate liefert Richtlinien, um Katalysatoren zu designen und zu synthetisieren. Die entwickelten Methoden können auf verschiedene katalytische Reaktionen angewandt werden.