

DISS. ETH NO. 29677

# Design of Promoted Reducible Oxide Catalysts for Green Methanol Synthesis

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

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

THAYLAN PINHEIRO ARAÚJO

M.Sc. in Chemistry,  
University of São Paulo, Brazil  
born on 17.07.1994  
citizen of Brazil

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Javier Pérez-Ramírez, examiner  
Prof. Dr. Robert N. Grass, co-examiner  
Prof. Dr. Núria López, co-examiner

2023

# Summary

Methanol is a key platform compound widely applied at industrial scale to produce a plethora of valuable chemical derivatives, and its great potential as a transportation fuel is envisaged to revolutionize the energy sector landscape in the coming years. Currently, the growing demand for methanol coupled with increasing global efforts to control anthropogenic carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions and lessen our reliance on fossil resources has propelled research into manufacturing processes with potential to effectively close the carbon cycle *via* CO<sub>2</sub> capture and utilization. Methanol synthesis *via* thermocatalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> using renewable resources has emerged as a strategic route to enable its sustainable production. However, the industrial implementation of this approach is largely contingent on identifying efficient heterogeneous catalysts for this transformation. The recent discoveries of indium oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and zinc-zirconium oxides (ZnZrO<sub>x</sub>) as highly selective catalysts represent a key milestone towards this goal. Still, several practical challenges and fundamental questions need to be addressed to enable the application of such oxide catalysts. Firstly, the impact of carbon monoxide (CO) on these systems has been scarcely investigated, although CO may comprise up to half of the carbon feedstock, depending on the origin of CO<sub>2</sub> and process configuration. Secondly, while metal promoters are considered crucial to improve the sluggish hydrogen splitting ability of these reducible oxide catalysts, the lack of fundamental understanding of their speciation and promotional effects hampers the rational design of optimal catalytic architectures. Thirdly, despite metal promotion and deposition on a ZrO<sub>2</sub> carrier being effective strategies to boost the performance of pure In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no study has thus far tackled integrating these approaches to generate an optimal catalyst formulation that meets the high activity and stability standards of the industry. Finally, the role of oxygen vacancy formation and dynamics in generating active ensembles in promoted reducible oxide catalysts remains poorly understood. With these premises, this thesis aims at advancing the design of promoted

reducible oxide catalysts based on  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnZrO}_x$  for the sustainable methanol production *via*  $\text{CO}_2$  hydrogenation. Towards this goal, a holistic approach consisting of controlled and precise synthesis, quantitative performance evaluation, *ex situ*, *in situ*, and *operando* characterization, and kinetic analyses coupled with theoretical modelling studies was employed.

In a first step, the impact of CO on methanol synthesis over  $\text{In}_2\text{O}_3$ -based catalysts in bulk, supported, or palladium- or nickel-promoted forms is evaluated using cycle experiments with variable  $\text{CO}_2$  and CO contents at  $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2) = 4$ . CO addition decreased methanol productivity on all catalysts except  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{monoclinic}(m)\text{-ZrO}_2$ , the activity of which was increased by 10%. Controlled formation of oxygen vacancies and improved resistance to sintering are revealed as the main reasons for the activation of the latter, and an interplay of CO/ $\text{H}_2\text{O}$ -induced sintering and CO inhibition as the origin of performance loss, which is partially recovered for Pd- $\text{In}_2\text{O}_3$  upon re-exposure to  $\text{CO}_2$ -rich streams. Focusing on the most promising systems ( $\text{In}_2\text{O}_3/m\text{-ZrO}_2$  and Pd- $\text{In}_2\text{O}_3$ ), operation protocols in hybrid  $\text{CO}_2$ -CO feeds are explored to maximize their methanol yield.

Although a plethora of metal promoters have been reported to enhance the performance of pure  $\text{In}_2\text{O}_3$  in  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methanol, the lack of systematic catalyst preparation and evaluation hinder direct comparison of their speciation and promotional effects, and consequently, the design of an optimal system. To address this aspect, flame spray pyrolysis (FSP) is employed as a standardized synthesis method to incorporate nine metal promoters ( $M = 0.5 \text{ wt.}\%$ ) in  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Methanol productivity generally increased on  $M\text{-In}_2\text{O}_3$  with selectivity following  $\text{Pd} \approx \text{Pt} > \text{Rh} \approx \text{Ru} \approx \text{Ir} > \text{Ni} \approx \text{Co} > \text{Ag} \approx \text{In}_2\text{O}_3 > \text{Au}$ . The promoters display different speciation. Atomically-dispersed promoters (Pd, Pt, Rh, Ru, and Ir) grant the highest improvement in performance, particularly Pd and Pt, which markedly promote hydrogen activation while hindering undesired CO formation. In contrast, metals in clustered (Ni and Co) or nanoparticle (Ag and Au) forms display moderate and no promotion, respectively.

To attain a single catalytic system with superior reactivity on the basis of the formerly introduced  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  and  $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$ , a suitable synthetic approach capable of harnessing synergic effects of the individual components must be identified. Ternary  $\text{Pd-In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  catalysts prepared by FSP display outstanding methanol productivity, surpassing their binary counterparts ( $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$  and  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ). Unlike established impregnation and co-precipitation methods, FSP promotes the formation of materials combining low-nuclearity palladium species associated with  $\text{In}_2\text{O}_3$  monolayers dispersed on the  $\text{ZrO}_2$  carrier. A pioneering protocol developed to quantify oxygen vacancies using *in situ* electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy reveals their enhanced generation because of this unique catalyst architecture, thereby rationalizing its high and sustained methanol productivity.

With the aim to develop  $\text{Pd-In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  catalysts *via* a more scalable method, ternary systems prepared by impregnation are investigated. The structure of  $\text{Pd-In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  systems is found to evolve under  $\text{CO}_2$  hydrogenation conditions into a selective and stable architecture. Detailed *operando* characterization and simulations reveal a rapid restructuring driven by the metal-metal oxide interaction energetics. The findings highlight the crucial role of reaction-induced restructuring in complex  $\text{CO}_2$  hydrogenation catalysts and offer insights into the optimal integration of acid-base and redox functions for practical implementation.

Shifting the focus to  $\text{ZnZrO}_x$  systems, while highly selective and stable their activity remains moderate, and descriptors to improve their design are lacking. Here, FSP is also applied to synthesize a series of  $\text{ZnZrO}_x$  materials with different zinc contents, which are systematically compared to coprecipitated (CP) analogs to establish synthesis-structure-performance relationships. FSP systems generally display a threefold higher methanol productivity compared to their CP counterparts. Unlike CP, FSP maximizes the surface area and formation of atomically dispersed  $\text{Zn}^{2+}$  sites incorporated in lattice positions within the  $\text{ZrO}_2$  surface, which is key to improving performance.

The last part of the thesis builds on this knowledge and investigates the promotion of  $\text{ZnZrO}_x$  catalysts with small amounts (0.5 mol%) of diverse hydrogenation metals (Re, Co, Au, Ni, Rh, Ag, Ir, Ru, Pt, Pd, and Cu) prepared *via* a standardized FSP approach. Cu, an earth-abundant and less costly metal, emerges as the most effective promoter, doubling methanol productivity. *Operando* X-ray absorption, infrared, and electron paramagnetic resonance spectroscopic analysis and simulations reveal that  $\text{Cu}^0$  species form Zn-rich low-nuclearity  $\text{CuZn}_x$  clusters on the  $\text{ZrO}_2$  surface during reaction, which correlates with the generation of oxygen vacancies in their vicinity. This catalytic ensemble promotes the rapid hydrogenation of intermediate formate into methanol while effectively suppressing CO production.

Overall, the concepts and findings presented in this thesis offer design criteria for the development of innovative and efficient catalytic technologies that can propel green methanol production *via*  $\text{CO}_2$  hydrogenation at industrial scale.

# Zusammenfassung

Methanol ist eine wichtige Verbindung, die in großem Maßstab in der Industrie zur Herstellung einer Vielzahl chemischer Derivate eingesetzt wird, und großes Potenzial als alternativen Kraftstoff für den Transportsektor birgt, mit der Aussicht den Energiesektor in den kommenden Jahren zu revolutionieren. Derzeit stellen die wachsende Nachfrage nach Methanol, die zunehmenden weltweiten Bemühungen zur Kontrolle anthropogener Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>)-Emissionen und das Ziel der Verringerung unserer Abhängigkeit von fossilen Ressourcen die massgeblichen Treiber dar für die Erforschung von Herstellungsverfahren, die das Potenzial haben, den Kohlenstoffkreislauf effektiv durch CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Nutzung zu schließen. Die Synthese von Methanol durch thermokatalytische Hydrierung von CO<sub>2</sub> unter Verwendung erneuerbarer Ressourcen hat sich als strategisch wichtige Route erwiesen, um die nachhaltige Produktion von Methanol zu ermöglichen. Die industrielle Umsetzung dieses Ansatzes hängt jedoch weitgehend von der Identifizierung effizienter heterogener Katalysatoren für diese Umwandlung ab. Die jüngsten Entdeckungen von Indiumoxid (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Zink-Zirkonoxid (ZnZrO<sub>x</sub>) als hochselektive Katalysatoren stellen wichtige Meilensteine dar. Dennoch bestehen mehrere grundlegende und praktische Herausforderungen für die Anwendung solcher Oxidkatalysatoren. Erstens wurde der Einfluss von Kohlenmonoxid (CO) auf diese Systeme kaum erforscht, obwohl CO je nach CO<sub>2</sub>-Quelle und Prozesskonfiguration bis zur Hälfte des Kohlenstoff-Feedstocks ausmachen kann. Zweitens, obwohl die entscheidende Rolle von Metallpromotoren für die Beschleunigung der trägen Wasserstoffspaltung über reduzierbare Oxidkatalysatoren bekannt ist, verhindert das mangelnde, grundlegende Verständnis ihrer Speziation und Promotion die rationale Gestaltung optimaler Katalysatorarchitekturen. Drittens, obwohl die Metallpromotion und -trägerung auf ZrO<sub>2</sub> effektive Strategien zur Steigerung der Leistung von reinem In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind, hat bisher keine Studie versucht, beide Ansätze zu integrieren, um eine optimale Katalysatorformulierung

zu generieren, die den hohen Aktivitäts- und Stabilitätsstandards der Industrie entspricht. Schließlich bleibt die Rolle der Entstehung und Dynamik von Sauerstoffvakanz, die für die Bildung aktiver Ensembles in promovierten, reduzierbaren Oxidkatalysatoren massgeblich ist, untererforscht. Vor diesem Hintergrund zielt diese Arbeit darauf ab, die Gestaltung promovierter, reduzierbarer Oxidkatalysatoren auf der Grundlage von  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnZrO}_x$  für die nachhaltige Methanolproduktion durch  $\text{CO}_2$ -Wasserstoffierung voranzutreiben. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde ein ganzheitlicher Ansatz angewendet, der kontrollierte und präzise Synthese, quantitative Leistungsbewertung, ex-situ, in-situ und operando-Charakterisierung sowie kinetische Analysen in Kombination mit theoretischen Modellierungsstudien umfasst.

In einem ersten Schritt wird der Einfluss von CO auf die Methanolsynthese über  $\text{In}_2\text{O}_3$ -basierte Katalysatoren in Form von Bulk-, Träger- oder palladium- oder nickelpromovierten Varianten bewertet. Dies geschieht durch Versuche mit variablen  $\text{CO}_2$ - und CO-Gehalten bei  $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2) = 4$ . Die Zugabe von CO verringerte die Methanolproduktivität auf allen Katalysatoren, ausser auf  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{monoklinischem}(m)\text{ZrO}_2$ , wo die Aktivität um 10% erhöht wurde. Die kontrollierte Bildung von Sauerstoffleerstellen und eine verbesserte Beständigkeit gegen Aggregation wurden als Hauptgründe für die Aktivierung des letzteren identifiziert, während ein Zusammenspiel von CO/ $\text{H}_2\text{O}$ -induzierter Aggregation und CO-Inhibition als Ursprung des Leistungsverlusts festgestellt wurde. Dieser Leistungsverlust wurde teilweise durch erneute Exposition von Pd- $\text{In}_2\text{O}_3$  gegenüber  $\text{CO}_2$ -reichen Strömen wiederhergestellt. Bei den vielversprechendsten Systemen ( $\text{In}_2\text{O}_3/m\text{-ZrO}_2$  und Pd- $\text{In}_2\text{O}_3$ ) werden Betriebsbedingungen in hybriden  $\text{CO}_2$ -CO-Strömen erforscht, um die Methanolausbeute zu maximieren.

Obwohl eine Fülle von Metallpromotoren für die Leistungssteigerung von reinem  $\text{In}_2\text{O}_3$  in der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu Methanol bekannt sind, fehlt eine systematische Katalysatorherstellung und -bewertung, die einen direkten Vergleich ihrer Speziation und Promotionseffekten sowie folglich die Gestaltung eines optimalen Systems ermöglicht. Um

diesen Aspekt anzugehen, wird die Flammenpyrolyse (FSP) als standardisiertes Syntheseverfahren verwendet, um neun Metallpromotoren ( $M = 0,5 \text{ Gew}\%$ ) in  $\text{In}_2\text{O}_3$  zu integrieren. Die Methanolproduktivität stieg im Allgemeinen auf  $M\text{-In}_2\text{O}_3$ , wobei die Selektivität in der Reihenfolge  $\text{Pd} \approx \text{Pt} > \text{Rh} \approx \text{Ru} \approx \text{Ir} > \text{Ni} \approx \text{Co} > \text{Ag} \approx \text{In}_2\text{O}_3 > \text{Au}$  lag. Die Promotoren zeigen unterschiedliche Speziation. Atomar dispergierte Promotoren (Pd, Pt, Rh, Ru und Ir) führen zu der höchsten Verbesserung der Leistung, insbesondere Pd und Pt, die die Wasserstoffaktivierung erheblich fördern, während sie die unerwünschte CO-Bildung unterdrücken. Im Gegensatz dazu zeigen Metalle in Clustern (Ni und Co) oder Nanopartikel (Ag und Au) eine mässige bzw. keine Förderung.

Um ein einzelnes katalytisches System mit überragender Reaktivität auf der Grundlage der zuvor vorgestellten  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  und  $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$  zu erreichen, muss ein geeigneter Synthesansatz identifiziert werden, der die synergistischen Effekte der einzelnen Komponenten nutzen kann. Ternäre  $\text{Pd-In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Katalysatoren, hergestellt durch FSP, weisen eine hervorragende Methanolproduktivität auf, die der ihrer binären Gegenstücke ( $\text{Pd-In}_2\text{O}_3$  und  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) übertrifft. Im Gegensatz zu etablierten Imprägnierungs- und Co-Fällungsmethoden fördert FSP die Bildung von Materialien, die geclusterte Palladiumspezies mit  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Monolagen auf dem  $\text{ZrO}_2$ -Träger enthalten. Ein bahnbrechendes Protokoll zur Quantifizierung von Sauerstoffvakanzien, das in-situ-Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie (EPR) verwendet, zeigt ihre verstärkte Bildung aufgrund der einzigartigen Katalysatorarchitektur und erklärt so die hohe und stabile Methanolproduktivität.

Mit dem Ziel,  $\text{Pd-In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Katalysatoren über ein skalierbares Verfahren zu entwickeln, werden ternäre Systeme, die durch Imprägnierung hergestellt wurden, untersucht. Die Struktur der  $\text{Pd-In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Systeme entwickelt sich unter  $\text{CO}_2$ -Hydrierungsbedingungen zu einer selektiven und stabilen Architektur. Detaillierte operando-Charakterisierung und Simulationen zeigen eine schnelle Umstrukturierung aufgrund der Wechselwirkung zwischen Metall und Metalloxid. Die Ergebnisse unterstreichen die entscheidende Rolle der reaktionsinduzierten Umstrukturierung in

komplexen Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung und bieten Einblicke in die optimale Integration von Säure-Base- und Redox-Funktionen für die praktische Anwendung.

Wenn wir den Fokus auf ZnZrO<sub>x</sub>-Systeme richten, zeigt sich, dass ihre Aktivität trotz hoher Selektivität und Stabilität moderat bleibt, wobei Kenngrößen fehlen, um ihr Design zu verbessern. Hier wird auch die Flammenpyrolyse (FSP) angewendet, um eine Reihe von ZnZrO<sub>x</sub>-Materialien mit unterschiedlichen Zinkgehalten herzustellen. Diese werden systematisch mit co-gefällten (CP) Analoga verglichen, um Beziehungen zwischen Synthese, Struktur und Leistung herzustellen. FSP-Systeme zeigen im Allgemeinen eine dreifach höhere Methanolproduktivität im Vergleich zu ihren CP-Gegenstücken. Im Gegensatz zu CP maximiert FSP die Oberfläche und die Bildung von atomar dispergierten Zn<sup>2+</sup>-Stellen, die in Gitterpositionen auf der Oberfläche von ZrO<sub>2</sub> eingebunden sind. Dies ist entscheidend für die Leistungsverbesserung.

Der letzte Teil der Arbeit baut auf diesem Wissen auf und untersucht die Förderung von ZnZrO<sub>x</sub>-Katalysatoren mit geringen Mengen (0,5 Mol%) verschiedener Hydrierungsmetalle (Re, Co, Au, Ni, Rh, Ag, Ir, Ru, Pt, Pd und Cu), die über einen standardisierten FSP-Ansatz hergestellt wurden. Cu, ein in der Erde reichlich vorhandenes und relativ kostengünstiges Metall, erweist sich als der effektivste Promotor und verdoppelt die Methanolproduktivität. Operando-Röntgenabsorption, Infrarot- und Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie sowie Simulationen zeigen, dass Cu<sup>0</sup>-Spezies während der Reaktion die Bildung Zn-reicher CuZn<sub>x</sub>-Cluster auf der Oberfläche von ZrO<sub>2</sub> fördern, was mit vermehrten Sauerstoffvakanz in ihrer Umgebung einhergeht. Dieses katalytische Ensemble fördert die schnelle Hydrierung von Formiatintermediaten zu Methanol und unterdrückt effektiv die CO-Produktion.

Insgesamt bieten die in dieser Arbeit vorgestellten Konzepte und Erkenntnisse Designkriterien für die Entwicklung innovativer und effizienter katalytischer Technologien, die die grüne Methanolproduktion durch CO<sub>2</sub>-Wasserstoffierung im industriellen Maßstab vorantreiben können.