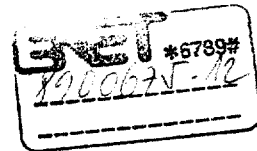


WISSENSCHAFTLICHER SCHLUSSBERICHT



PROJEKT: Katalytische Synthese von Methanol ausgehend von mineralischen CO₂-Quellen.

BBW/BEW Projekt EF-PROC (89) 048

EPA 217710

1. Projektziele 1992

Im Mittelpunkt des letzten Beitragsjahres standen Arbeiten zur Optimierung der Eigenschaften des Cu/ZrO₂ Katalysators durch chemische und strukturelle Promotierung. Basierend auf bisherigen Ergebnissen wurden unter Verwendung einer neu zur Verfügung stehenden Hochdruck-Hochtemperaturzelle weiterführende in situ DRIFTS (diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy) Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsweges der CO₂-Hydrierung durchgeführt.

2. Arbeiten und Ergebnisse

2.1. Einfluss von Promotoren

Die Promotierungsversuche lassen sich schwerpunktmässig in drei Gruppen einteilen: (i) Chemische Promotierung mit Elementen der Gruppen Ia und IIa (Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen), (ii) Promotierung mit Silber und (iii) Strukturelle Promotierung mit Oxiden der Übergangsmetalle. Als Ausgangspunkt der Untersuchungen dienten in der ersten Projekthälfte entwickelte Katalysatoren auf der Basis Kupfer/Zirkondioxid.

(i) Die Promotierung mit Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen erfolgte im Hinblick auf eine Beeinflussung des Selektivitätsverhaltens der Katalysatoren. Insbesondere sollte das Potential hinsichtlich der Bildung höherer Oxygenate (C₂₊) untersucht werden. Die Versuche wurden auf der Basis eines sequentiell gefällten Cu/ZrO₂ - Katalysators (50 at% Cu resp. Zr) durchgeführt. Das Aufbringen der Promotorkomponente (1%w) erfolgte durch Imprägnierung des Katalysators mit wässrigen Lösungen der entsprechenden Alkalimetallnitratre resp. CaCl₂. Abbildung 1 zeigt den Einfluss der Alkali - Promotierung auf das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten im Vergleich zum

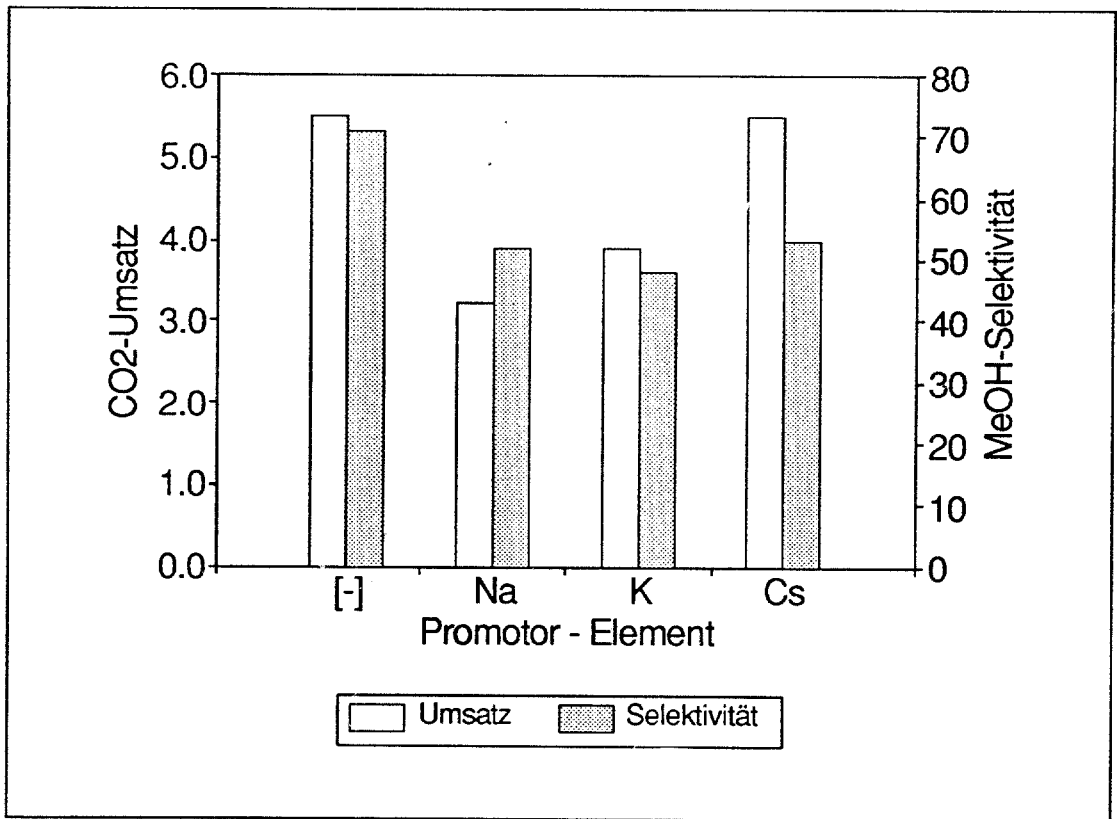


Abbildung 1: Einfluss der Alkali - Promotierung auf das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten eines Cu/ZrO₂ - Katalysators.

unpromotierten System. Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl der CO₂ - Umsatz (unpromotiert, Cs > K > Na) als auch die Methanolselektivität beeinflusst werden, wobei die Alkali - promotierten Proben durch Begünstigung der umgekehrten Wassergaskonvertierungsreaktion (erhöhte CO - Bildung) eine tiefere Methanolselektivität aufweisen. Höhere Oxygenate (Ethanol,...) wurden unter den gewählten Prozessbedingungen ($T_{\max} = 533 \text{ K}$, $p = 1.7 \text{ MPa}$) nicht beobachtet. Versuche bei höheren Temperaturen führten, bedingt durch thermische Instabilität, zu einer irreversiblen Deaktivierung der Katalysatoren. Gemäss Literaturangaben sind für die Bildung höherer Alkohole ausgehend von CO/H₂ - Mischgasen Temperaturen > 573 K erforderlich. Die Promotierung mit Calciumchlorid führte zu einer stark erniedrigten Aktivität des Katalysators bei gleichzeitig erhöhter Methanolselektivität. Ethanolbildung wurde bei 533 K beobachtet, nahm aber drastisch ab und führte nach kurzer Zeit zum bekannten Selektivitätsverhalten mit Methanol und Kohlenmonoxid als Produkten. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ausgehend von CO₂/H₂ Mischgasen durch Alkali- und Erdalkalipromotierung

eines Cu/ZrO_2 - Katalysators nur unwesentliche Mengen höherer Oxygenate gebildet werden.

(ii) Die Promotierung eines Cu/ZrO_2 - Katalysators (50-x at% Cu, 50 at% Zr) mit variablen Mengen Silber (x = 1.3, 4.8 at% Ag) erfolgte auf Grund vorgängiger Untersuchungen (Jahresbericht 1991), in denen festgestellt wurde, dass Ag/ZrO_2 - Katalysatoren gegenüber binären Cu/ZrO_2 - Systemen erhöhte Methanolsekktivität zeigen. Abbildung 2 dokumentiert die Beeinflussung des Aktivitäts- und Selektivitätsverhaltens von Cu/ZrO_2 - Katalysatoren durch Silber - Promotierung. Während der CO_2 - Umsatz durch die Promotierung nur unwesentlich beeinflusst wird, tritt bei der Probe mit 4.8 at% Ag eine deutlich erhöhte Methanolsekktivität auf. Der zu Vergleichszwecken aufgeführte Ag/ZrO_2 Referenzkatalysator (18.6 at% Ag) zeigt ein markant verschlechtertes Aktivitätsverhalten bei gleichzeitig sehr hoher Methanolsekktivität. Charakteristisches Merkmal der silberhaltigen Proben ist eine drastische Abnahme der katalytischen Aktivität durch Kalzinierung der Proben unter oxidativen Bedingungen (623 K), die in einer stark erniedrigten Methanolproduktivität (bis - 45%) resultiert.

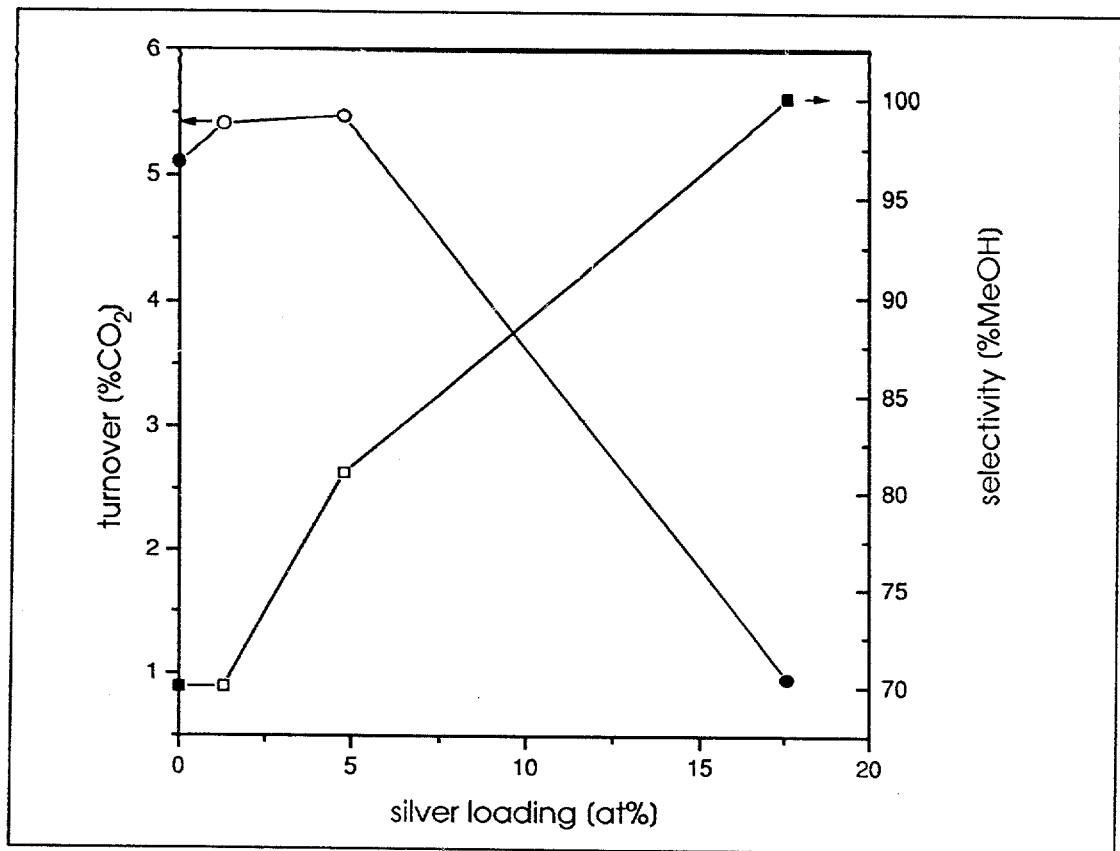


Abbildung 2: Einfluss der Silber - Promotierung auf das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten eines Cu/ZrO_2 - Katalysators.

Binäre Cu/ZrO₂ - Proben erfahren durch die thermische Behandlung nur eine geringfügige Abnahme der Methanolproduktivität (ca.-5%, tieferer CO₂-Umsatz bei gleichzeitig erhöhter Methanolsekktivität). Eine analoge thermische Behandlung der Proben unter Inertgas (623 K) nach vorgängiger Reduktion führte bei den silberhaltigen Proben zu einer deutlich verringerten Abnahme der Methanolproduktivität. In Kombination mit thermoanalytischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die rein thermische Zersetzung von Ag₂O im Gegensatz zur einer reduktiven Aktivierung zu markant weniger aktiven Katalysatoren führt.

Die Bestimmung der Metalloberflächen silberhaltiger Katalysatoren mittels N₂O - Titration zeigte keine eindeutigen Ergebnisse (Jahresbericht 1991). Die Reduktion und anschliessende Behandlung der silberhaltigen Proben mit N₂O wurde deshalb ergänzend mit oberflächenanalytischen Methoden (XPS, Auger) untersucht. Wasserstoffreduktion einer CuO Referenzprobe führte zu metallischem Kupfer (Cu⁰), welches durch die N₂O Behandlung selektiv zu Cu₂O oxidiert wurde. Im Gegensatz dazu wurde bei einer Silberoxid - Referenzprobe sowohl nach der Wasserstoffreduktion als auch nach der N₂O - Behandlung metallisches Silber (Ag⁰) gefunden. Es konnte im weiteren gezeigt werden, dass nach der Wasserstoffreduktion noch beträchtliche Mengen Sauerstoff im Kristallgitter des Silber vorhanden sind. Identische Messungen an einem ternären Ag/Cu/ZrO₂ Katalysator zeigten, dass die Methode der N₂O - Titration für die Bestimmung von Silberoberflächen nicht geeignet ist.

(iii) Ziel der strukturellen Promotierung der binären Cu/ZrO₂ - Katalysatoren mit Übergangsmetalloxiden war eine Verbesserung der thermischen Stabilität der Proben bei gleichzeitig hoher Aktivität und Selektivität. Als Übergangselemente kamen V, Cr, Mn, Zn, Y, La und Ce zum Einsatz. Abbildung 3 zeigt die im Produktgas auftretende Menge Methanol (mol%) in Funktion der Promotorkomponente und der Vorbehandlungstemperatur (3h, Luft). Die unpromotierte, getrocknete (393 K) Cu/ZrO₂ - Probe weist die höchste Methanolproduktionsrate auf. Kalzinierung bei 623 K führt, bedingt durch die thermische Instabilität der Probe, zu einem markanten Rückgang der Methanolbildung. Die Promotierung mit Chromoxid resp. Zinkoxid resultiert in ebenfalls hohen Methanolproduktionsraten, die durch die thermische Behandlung nur unwesentlich beeinflusst werden. Bei den im weiteren eingesetzten Promotorelementen (V, Mn, Y, La, Ce) wird die Methanolbildung durch den Kalziniervorgang positiv beeinflusst. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Mangan - promotierte Probe, die nach der thermischen Vorbehandlung die höchste Methanolproduktionsrate aufwies. Die Resultate zeigen, dass die thermische Stabilität der Katalysatoren durch den Einsatz von Strukturpromotoren ohne drastische Aktivitätseinbusse markant verbessert werden kann. Weitere Untersuchungen in diesem Zusammenhang werden gegenwärtig durchgeführt.

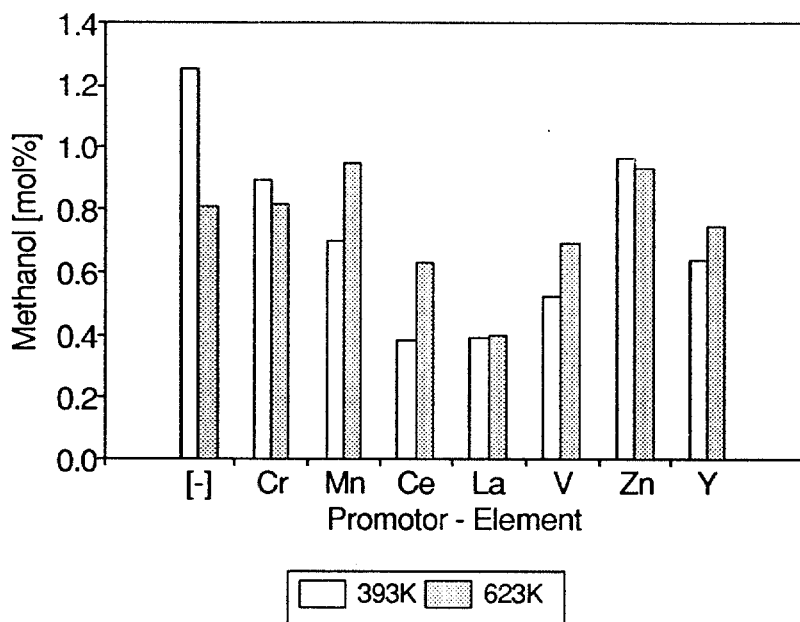


Abbildung 3: Methanolbildung als Funktion der Promotorkomponente und der thermischen Vorbehandlung eines Cu/ZrO₂ basierenden Katalysators.

2.2. Studien zum Reaktionsablauf

Die in der ersten Projekthälfte an einem binären Cu/ZrO₂ - Katalysator bei einem Totaldruck von 0.3 MPa durchgeführten DRIFT - spektroskopischen Untersuchungen zum Mechanismus der CO₂ - Hydrierung wurden durch Messungen bei für die Reaktion relevanteren Drücken im Bereich bis zu 5 MPa erweitert. Es wurde dabei eine starke Druckabhängigkeit der Banden von oberflächenadsorbiertem Methylat und Formiat registriert. Hohe Drücke resultierten in einer starken Zunahme der entsprechenden Bandenintensitäten. Im Gegensatz dazu wurde für adsorbiertes Kohlenmonoxid resp. für adsorbierten Formaldehyd eine schwache Druckabhängigkeit beobachtet. Die spektroskopischen Resultate in Kombination mit reaktionskinetischen Untersuchungen lassen die Vermutung zu, dass abhängig vom Gesamtdruck des Systems unterschiedliche Reaktionsmechanismen dominieren können.

3. Zusammenarbeit

Kontakte bestehen mit Dr. P. Brunner (Vilab AG) im Hinblick auf die Herstellung katalytischer Systeme mittels CVD (chemical vapour deposition) Technik sowie deren anschliessende Untersuchung für die Methanolsynthesereaktion. In situ DRIFTS - Untersuchungen ebenso wie ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) Untersuchungen werden in enger Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. A. Wokaun (Universität Bayreuth) durchgeführt.

4. Transfer von Ergebnissen in die Praxis

Katalytische Synthesen auf der Basis von Kohlendioxid werden mittel- bis langfristig an Bedeutung gewinnen. Konkrete praktische Anwendungen der in diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse sind nach Scale-up Versuchen realisierbar.

5. Perspektiven

Eine Weiterführung des Projektes unter den bisher definierten Rahmenbedingungen ist nicht vorgesehen. Hingegen wurde beim BEW ein Folgeprojekt eingegeben, in dem basierend auf den bisher gewonnen Erkenntnissen Untersuchungen zur direkten Synthese von Aminen aus CO_2/H_2 und NH_3 durchgeführt werden sollen. Längerfristig sollen weitere auf CO_2 als Ausgangskomponente basierende katalytische Synthesen untersucht werden.

6. Publikationen 1989 - 1992

- 1 Effect of Preparation Variables on Catalytic Behaviour of Copper/Zirconia Catalysts for the Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide. R.A. Köppel, A. Baiker, Ch. Schild and A. Wokaun, in Stud. Surf. Sci. Catal., 63 (1991) 59.
- 2 Strukturelle und katalytische Eigenschaften von Kupfer - Zirkondioxid Katalysatoren für die Synthese von Methanol aus Kohlendioxid und Wasserstoff. R.A. Köppel, Dissertation ETH Nr. 9347 (1991).
- 3 Carbon Dioxide Hydrogenation over Au/ZrO_2 Catalysts from Amorphous Precursors: Catalytic Reaction Mechanism. R.A. Köppel, A. Baiker, Ch. Schild and A. Wokaun, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87 (1991) 2821.
- 4 CO_2 Hydrogenation over Nickel/Zirconia Catalysts from Amorphous Precursors: On the Mechanism of Methane Formation. Ch. Schild, A. Wokaun, R.A. Köppel and A. Baiker, J. Phys. Chem., 95 (1991) 6341.
- 5 On the Mechanism of CO and CO_2 hydrogenation reactions on zirconia-supported catalysts: a

- diffuse reflectance FTIR study, Part I. Identification of surface species and methanation reactions on palladium/zirconia catalysts. C. Schild, A. Wokaun and A. Baiker, *J. Mol. Catal.*, 63 (1991) 223.
- 6 On the Mechanism of CO and CO₂ hydrogenation reactions on zirconia-supported catalysts: a diffuse reflectance FTIR study, Part II. Surface species on copper/zirconia catalysts: implications for methanol synthesis selectivity. C. Schild, A. Wokaun and A. Baiker, *J. Mol. Catal.*, 63 (1991) 243.
 - 7 Surface species in CO₂ methanation over amorphous palladium/zirconia catalysts. C. Schild, A. Wokaun and A. Baiker, *J. Mol. Catal.*, 69 (1991) 347.
 - 8 XRD and Raman Identification of the Zirconia Modifications in Copper/Zirconia and Palladium/Zirconia Prepared from Amorphous Precursors. Ch. Schild, A. Wokaun, R.A. Köppel and A. Baiker, *J. Catal.*, 130 (1991) 657.
 - 9 On the hydrogenation of CO and CO₂ over copper/zirconia and palladium/zirconia catalysts. C. Schild, A. Wokaun and A. Baiker, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 341 (1991) 395.
 - 10 Copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide: Influence of preparation variables on structural and catalytic properties of catalysts. R.A. Köppel, A. Wokaun and A. Baiker, *Appl. Catal. A: General*, 84 (1992) 77.
 - 11 Surface Oxide Phases of Binary and Ternary Zirconia-supported Metal Catalysts investigated by Raman Spectroscopy. M. Kilo, Ch. Schild, A. Wokaun and A. Baiker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88 (1992) 1453.
 - 12 Hydrogenation of CO₂ over copper, silver and gold/zirconia catalysts: Comparative study of catalyst properties and reaction pathways. A. Baiker, M. Kilo, M. Maciejewski, S. Menzi and A. Wokaun, 10th International Congress on Catalysis, 19-24 July 1992, Budapest, Hungary.
 - 13 Transformation of amorphous glassy metal/zirconium alloys into CO₂ hydrogenation catalysts: an XPS, SIMS, and SNMS investigation. Ch. Schild, A. Wokaun and A. Baiker, *Surf. Sci.*, 269/270 (1992) 520.
 - 14 Hydrogenation of carbon dioxide over silver promoted copper/zirconia catalysts. C. Fröhlich, R.A. Köppel, A. Baiker, M. Kilo and A. Wokaun, in preparation.