ELUCIDATING THE ROLE OF METAL OXIDE INTERACTIONS AND OXYGEN VACANCY DEFECTS IN TUNING THE METHANOL AND DME SELECTIVITY DURING CO_2 HYDROGENATION

RAJAN SINGH

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

MAY 2023

ELUCIDATING THE ROLE OF METAL OXIDE INTERACTIONS AND OXYGEN VACANCY DEFECTS IN TUNING THE METHANOL AND DME SELECTIVITY DURING CO_2 HYDROGENATION

by

Rajan Singh

Department of Chemical Engineering

Submitted

In fulfilment of the requirements of the degree of

Doctor of Philosophy

to the

Indian Institute of Technology Delhi

May 2023

Certificate

This is to certify that the thesis entitled **"Elucidating the role of metal oxide interactions and Oxygen vacancy defects in tuning the methanol and DME selectivity during CO_2 hydrogenation"** submitted by Mr. Rajan Singh to the Indian Institute of Technology Delhi for the award of the degree of Doctor of Philosophy, is a record of the original bonafide research work carried out by him. He has worked under my supervision and has fulfilled the requirements, which to my knowledge, has reached the requisite standard for the submission of this thesis. The results contained in this thesis have not been submitted in part or full to any University or Institute for the award of any degree or diploma

Prof. Kamal K Pant
Supervisor
Department of Chemical Engineering
Indian Institute of Technology Delhi

Prof. Jigisha K Parikh
Co-Supervisor
Department of Chemical Engineering
SVNIT Surat

Acknowledgements

Every project is synthesis of knowledge & experience of students and experts in the related field. However, no project is possible without proper guidance and the help extended by experts to the students with the sole benevolent purpose of intellectual development to generate a feeling of profound respect for them. I take this opportunity to express my deep sense of gratitude and respect towards **Prof. K.K Pant** and **Prof. J.K Parikh** under whose guidance I ventured to take and complete this effort. I am grateful to them for their invaluable guidance, supervision, encouragement, and constructive criticism, without which it had not been possible for me deliver the level of achievement in this work.

I am also thankful to the Head of the Department of Chemical Engineering Indian Institute of Technology Delhi and all the faculty members of the department for their support and valuable suggestions. I wish to convey my gratitude to members of my research committee Prof. V.V Buwa, Prof. S. Upadhyayula and Prof. S.N. Naik for their valuable suggestions and critical review of my work. I am thankful to all the staff members in the departmental characterization laboratory and Central Research Facility (CRF), their eagerness of helping will always be appreciated and remembered.

I express my special thanks to my senior lab members Dr. Sonal Asthana, Dr. Rohit Kumar, Dr. Sonit Balyan, Dr. Kaushal Parmar, Dr. Sourabh Mishra, Miss. Uma Dwivedi, Dr. Ejaz Ahmed, Dr. Prashant Jadhao, Dr. Sonal, Dr. Ashish Pandey, Dr. Ashish Bohre, Dr Kunwar Pal, Dr. Arindam Modak, Dr. Shireen Qureshi, Dr. Ashutosh Kumar, Dr. B. Das, Dr. Meena and Dr. Arun for their valuable suggestions to make the research work more cordial. I would like to thank my colleagues in the lab Ms Komal Tripathi, Mr. Sagar Dhanuskar, Mr. Vaibhav Pandey, Dr. Akshay Mankar, Dr Ramdayal Panda, Mr. Kuldeep Singh, Ms. Akshata Ramteke, Ms. Singdha Mishra, Ms. Vallari Chourasia, Ms. Shreya Singh, Mr. Pranit Samanta, Mr.

Venkanna, Mr. Shashank Shekhar Pandey, Ms. Iqra, Ms. Deepti Mishra, Ms. Komal Sharma, Ms Amrita Preetam, Mr. Avijit Das, Mr. Marut Jain, Ms. Sadaf, Ms. Shally Gupta, Mr Abhishek Shaoo, Ms. Nidhi, Mr. Abdul, Ms. Neetu, Ms. Aisha Noor and finally special thanks to Mr. Kaushik Kundu. for the peasant lab environment and for helping me with doubts throughout my studies.

I am thankful to all my friends of IIT Delhi Mr. Amrish Kumar, Mr. Abhishek Barnwal, Ms. Marvi Kaushik, Mr. Dwijraj, Mr. Pranav, Ms. Chaitra, Mr. Iyas, Mr. Syed Saif Ali, Mr. Varun Gupta, Mr S.C Tiwari and Mr. Akash. I would like to thank Dr. Tarak Mondal and my B. Tech senior Mr. Piyush Singh for fruitful technical discussion during my Ph.D. I would like to extend my thanks to Mr. Vishesh Kumar, Mr. Krishna Kumar, Mr. Suchit Kumar, Mr. Ashish and Mr. Vijay Pal for their constant help in every possible way to carry forward my research and performing experiments.

Last but not the least I would like to thank my parents Mr. Awadesh Kumar Singh and Mrs. Asha Singh for their blessing and love. I would like to thank my relatives staying in Delhi Mr. Satyendra Singh, Mrs Rashmi Singh, Master Parikshit Singh, Mr. Sandeep Singh, Mrs. Kanchan Singh and Master. Reyansh Singh and friends and those who directly or indirectly helped me in the completion of my work.

I also want to express my sincere thanks to all those who were directly or indirectly helped me at various stages of this work thereby making it a total success.

At last, thanks to the almighty God for his blessing and giving me patience, strength, and peace throughout the journey of life.

Rajan Singh

Abstract

To satisfy the energy demand of an increasing population fossil fuel reserves are being exploited at an unprecedented rate. The burning of these fossil fuels produces CO_2, which is the main constituent of greenhouse gases and leads to global warming. Therefore, use of CO_2 as feed for methanol and DME production can be a possible route to close the anthropogenic carbon cycle. The reverse water gas shift reaction (RWGS) poses major challenge to the design of methanol selective catalyst. Recently oxygen deficient catalytic system like In_2O_3, ZnO-ZrO_2 and $Zn_2Ga_2O_4$ have been documented to be very selective for methanol synthesis reaction even at high temperature (300°C). The oxygen defective sites are helpful in CO_2 activation. However, the catalytic activity of these oxygen deficient catalytic system is low due to absence of metallic sites for H_2 adsorption. Studies reporting interaction between the metallic Cu and oxygen deficient supports, and its consequence in the catalytic performance are a few.

In this regard, a comparative study to investigate the role of oxygen vacancies and basic site density in tuning methanol selectivity during CO_2 hydrogenation over Cu/CeO_2, CuZrO_2 and Cu/ZnO catalyst was performed. The catalysts were prepared by constant pH co-precipitation method and their catalytic performance was evaluated in a fixed bed tubular reactor. The methanol selectivity over Cu/CeO_2 catalyst reaches 90% at 220°C, 30 bar and 2400 mL g_{cat}^{-1} h^{-1}. The abundance of oxygen defects on the Cu/CeO_2 catalyst surface facilities formation of unidentate carbonate species, which leads to selective methanol synthesis. The concentration of the oxygen vacancies was altered by preparing Cu/CeO_2 catalyst with co-precipitation, surfactant assisted co-precipitation and sol-gel method. The improved catalytic activity of Cu/CeO_2 catalyst prepared by sol-gel method is ascribed superior physicochemical properties like Cu surface area, small Cu particle size, strong basic site density and oxygen vacancy defects. The H_2-TPR and XPS results confirms partial reduction of Ce^{4+} to Ce^{3+}. This reduced

CeO_2 promotes CO_2 adsorption and activation. The methanol space time yield for Cu/CeO_2-SG catalyst reaches 70.8 g kg_{cat}^{-1} h^{-1} at 30 bar, 260 °C, 7200 mL kg_{cat}^{-1} h^{-1} and CO_2:H_2 ratio 1:3. Further as CeO_2 supported Cu catalyst was more selective towards methanol synthesis reaction. CeO_2 was incorporated as promoter into the conventional Cu/ZnO catalyst and for a constant Cu wt% (70 wt%), the ratio of Zn/Ce was optimized. The catalytic activity of Cu/ZnO/CeO_2 catalyst reached maximum for Zn/Ce ratio of 2:1 and was 106.4 g kg_{cat}^{-1} h^{-1} at 30 bar, 250°C, 3000 mLg_{cat}^{-1} h^{-1} and 1:3 H_2/CO_2 ratio. The kinetic data was measured within 220°C-310°C temperature, 10-30 bar pressure, 3000-7500 mLg_{cat}^{-1} h^{-1} GHSV and 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 and 1:5 CO_2:H_2 ratio. The dual site LHHW model with formate hydrogenation as the rate determining step fitted well to the experimental results.

Single step DME synthesis poses additional advantage of overcoming the thermodynamic barrier for CO_2 hydrogenation to methanol. However, excess water produced in the methanol dehydration deactivates catalytic performance. Therefore, mildly hydrophobic ZrO_2 is used as promoter to the Cu/ZnO catalyst. The synergistic effect between Cu, Zn and Zr oxides leads to higher DME selectivity and consequently inhibit the side reactions over the bifunctional catalyst. The ZnO-ZrO_2 interaction leads to formation of oxygen defective sites and improve the activity of bifunctional catalyst. The methanol and DME selectivity reache up to 19% and 60% respectively with 14% CO_2 conversion at 30 bar, 260°C, 2400 mLg_{cat}^{-1} h^{-1} and 1:3 CO_2/H_2 ratio. Altogether the tuning metal oxide interactions and oxygen vacancy defects is the keys to enhance methanol yield by CO_2 hydrogenation.

सारांश

एक बढ़ती हुई आबादी की ऊर्जा मांग को पूरा करने के लिए जीवाश्म ईंधन का अभूतपूर्व दर से दोहन किया जा रहा है। इन जीवाश्म ईंधनों के जलने से CO_2 पैदा होती है, जो ग्रीनहाउस गैसों का मुख्य घटक है और ग्लोबल वार्मिंग की ओर ले जाती है। इसलिए, मेथनॉल और डीएमई उत्पादन के लिए फ़ीड के रूप में CO_2 का उपयोग मानवजनित कार्बन चक्र को बंद करने का एक संभावित मार्ग हो सकता है। रिवर्स वॉटर गैस शिफ्ट रिएक्शन (RWGS) मेथनॉल चयनात्मक उत्प्रेरक के डिजाइन के लिए बड़ी चुनौती है। हाल ही में ऑक्सीजन अभावपूण उत्प्रेरक जैसे In_2O_3, ZnO-ZrO_2 और $Zn_2Ga_2O_4$ को उच्च तापमान (300 डिग्री सेल्सियस) पर भी मेथनॉल संश्लेषण प्रतिक्रिया के लिए बहुत चयनात्मक होने के लिए प्रलेखित किया गया है। ऑक्सीजन दोषपूर्ण स्थल CO_2 सक्रियण में सहायक होते हैं। हालांकि, H_2 अवशोषण के लिए धातु स्थलों की अनुपस्थिति के कारण इन ऑक्सीजन की कमी वाले उत्प्रेरको की उत्प्रेरकता गतिविधि कम है। धातुयुक्त सहायकों और ऑक्सीजन दोषपूर्ण समर्थन के बीच संवेदनशीलता में अवसरों की रिपोर्ट करने वाले अध्ययनों परिणाम बहूत कम हैं।

इस संबंध में, Cu/CeO_2, CuZrO_2 और Cu/ZnO उत्प्रेरक पर CO_2 हाइड्रोजनीकरण के दौरान मेथनॉल चयनात्मकता समायोजन में ऑक्सीजन रिक्तियों और बुनियादी साइट घनत्व की भूमिका की जांच करने के लिए एक तुलनात्मक अध्ययन किया गया था। उत्प्रेरक निरंतर पीएच सह-वर्षा विधि द्वारा तैयार किए गए थे और उनके उत्प्रेरक प्रदर्शन का मूल्यांकन फिक्स्ड बेड ट्यूबलर रिएक्टर में किया गया था। Cu/CeO_2 उत्प्रेरक पर मेथनॉल चयनात्मकता 220°C, 30 बार और 2400 mL $gcat^{-1}$ h^{-1} पर 90% तक पहुंच जाती है। Cu/CeO_2 उत्प्रेरक सतह सुविधाओं पर ऑक्सीजन दोषों की प्रचुरता एकरूप कार्बोनेट प्रजातियों का निर्माण करती है, जो चयनात्मक मेथनॉल संश्लेषण की ओर ले जाती है। सह-वर्षा, सर्फैक्टेंट सहायक सह-वर्षा और सोल-जेल विधि के साथ Cu/CeO_2 उत्प्रेरक तैयार करके ऑक्सीजन रिक्तियों की एकाग्रता को बदल दिया गया था। सोल-जेल विधि द्वारा तैयार Cu/CeO_2 उत्प्रेरक की बेहतर उत्प्रेरक

गतिविधि को Cu सतह क्षेत्र, छोटे Cu कण आकार, मजबूत बुनियादी साइट घनत्व और ऑक्सीजन रिक्ति दोष जैसे बेहतर भौतिक-रासायनिक गुण दिए गए हैं। H_2-TPR और XPS परिणाम Ce_{4+} के Ce_{3+} में आंशिक कमी की पुष्टि करते हैं। CO_2 विज्ञापन और सक्रिय करने को बढ़ावा दिया है। Cu/CeO_2-SG उत्प्रेरक के लिए मेथनॉल स्पेस टाइम यील्ड 70.8 g kg_{cat}^{-1} h^{-1} 30 बार, 260 °C, 7200 mL kg_{cat}^{-1} h^{-1} और CO_2:H_2 अनुपात 1: 3. इसके अलावा CeO_2 समर्थित Cu उत्प्रेरक मेथनॉल संश्लेषण प्रतिक्रिया के प्रति अधिक चयनात्मक था। CeO_2 को पारंपरिक Cu/ZnO उत्प्रेरक में प्रमोटर के रूप में शामिल किया गया था और स्थिर Cu wt% (70 wt%) के लिए, Zn/Ce के अनुपात को अनुकूलित किया गया था। Cu/ZnO/CeO_2 उत्प्रेरक की उत्प्रेरक गतिविधि 2:1 के Zn/Ce अनुपात के लिए अधिकतम पहुंच गई और 30 बार, 250°C, 3000 mLg_{cat}^{-1} h^{-1} पर 106.4 g kg_{cat}^{-1} h^{-1} थी और 1:3 H_2/CO_2 अनुपात। काइनेटिक डेटा को 220°C-310°C तापमान, 10-30 बार प्रेशर, 3000-7500 mLg_{cat}^{-1} h^{-1} GHSV और 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 और 1: 5 CO_2:H_2 अनुपात के भीतर मापा गया था। दर निर्धारित करने वाले चरण के रूप में फ़ॉर्मेट हाइड्रोजनीकरण के साथ दोहरी साइट LHHW मॉडल प्रयोगात्मक परिणामों के लिए अच्छी तरह से फिट है।

सिंगल स्टेप डीएमई संश्लेषण से मेथनॉल में CO_2 हाइड्रोजनीकरण के लिए उष्मागतिकी बाधा पर काबू पाने का अतिरिक्त लाभ मिलता है। हालांकि, मेथनॉल निर्जलीकरण में उत्पादित अतिरिक्त पानी उत्प्रेरक प्रदर्शन को निष्क्रिय कर देता है। इसलिए, हल्के जलविरोधी ZrO_2 का उपयोग Cu/ZnO उत्प्रेरक के प्रवर्तक के रूप में किया जाता है। Cu, Zn और Zr ऑक्साइड के बीच सहक्रियात्मक प्रभाव उच्च DME चयनात्मकता की ओर ले जाता है और परिणामस्वरूप द्विभाजित उत्प्रेरक पर पार्श्व प्रतिक्रियाओं को रोकता है। ZnO-ZrO_2 अन्योन्य क्रिया ऑक्सीजन दोषपूर्ण साइटों के गठन की ओर ले जाती है और द्वि-कार्यात्मक उत्प्रेरक की गतिविधि में सुधार करती है। 30 बार, 260°C, 2400 mLg_{cat}^{-1} h^{-1} और 1:3 CO_2/H_2 अनुपात में 14% CO_2 रूपांतरण के साथ मेथनॉल और DME चयनात्मकता क्रमशः 19% और

60% तक पहुंच जाती है। कुल मिलाकर ट्यूनिंग मेटल ऑक्साइड इंटरैक्शन और ऑक्सीजन रिक्ति दोष CO_2 हाइड्रोजनीकरण द्वारा मेथनॉल उपज बढ़ाने की कुंजी है।

Table of Content

List of Figures

List of Tables