



Understanding the Activity of Zn-Cu Sites in Methanol Synthesis.

E.D. Batyrev

Samenvatting

Dit proefschrift beschrijft een onderzoek van Cu/ZnO interactie in geactiveerde Cu/ZnO katalysatoren voor de synthese van methanol CH_3OH . Een combinatie van de klassieke karakteriseringstechnieken met oppervlakte gevoelige technieken was gebruikt om de dynamische modificatie van de katalysator structuur te onderzoeken tijdens activering in waterstof. Op basis van de bevindingen beschreven in dit proefschrift, de actieve sites van de Cu/ZnO katalysatoren bestaan uit de Zn-Cu legeringselementen (Fig. 1) welke volledig zijn gevormd na reductie bij 800 K. Behalve de vorming van actieve sites, speelt ZnO een belangrijke rol in de methanolsynthese als bron van atomaire waterstof. ZnO volume speelt als een waterstofreservoir voor de reactie. De geabsorbeerde atomaire waterstof komt vrij bij de temperaturen rond 500 K en is beschikbaar voor de reactie bij industriële condities van 520 K. De metallisatie van ZnO aan het oppervlak tot Zn tijdens de reductie versnelt de ontleding van H_2 vanuit gasfase bij de temperaturen boven 500 K. Koper bevordert deze metallisatie.

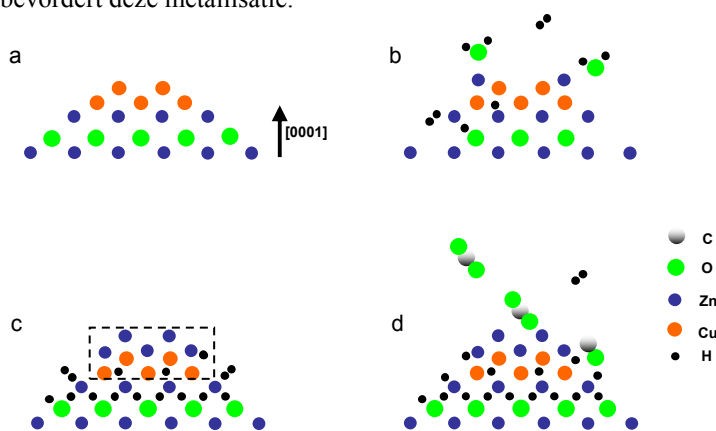


Fig. 1. Schema van de Cu/ZnO transformatie naar de Cu clusters gecoat met Zn: a) Cu cluster aangebracht op de schoon ZnO(0001)-Zn oppervlak met O op de randen; b) een reductie proces bij 700 K - het oppervlak is verrijkt met Zn en zuurstof is verdreven in de vorm van water; c) een geactiveerde staat van Cu/ZnO oppervlakte legering is gevormd aangegeven met de onderbroken lijn ($\text{Zn}(\text{OH})_2$ niet aangetoond); d) adsorptie van CO/CO_2 met O naar beneden op de Zn-Cu atomen.

Uiteindelijk, na de reductie bij 800 K, levert de interactie een hoogst actief oppervlak van Zn-Cu sites op aan de top van de vastzittende Cu nanodeeltjes van 5 nm gemiddeld. De deeltjes zijn homogeen verspreid over de ZnO oppervlak. De actieve structuur heeft een goede weerstand tegen hoge temperaturen tot 800 K. Bovendien suggereert de stabiele Zn-Cu legeringstructuur bovenop ZnO sterk dat er geen re-activeringstap nodig is. Dat betekent dat de huidige lage druk methanol synthese nog efficiënter gebruikt kan worden.