

# المولارية النسبة تحسين :الميثانول لإنتاج الكربون أكسيد ثاني هدرجة السيريوم أكسيد /الزنك البلاديوم:محفز في الزنك إلى للبلاديوم

اوجيلاي الله عبد اوبيمي

إشراف

د. شريف فخور زمان

## المستخلص

التحويل المستدام لثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ ) عن طريق الهدرجة لا يخدم فقط في إيجاد مسار بديل لاستيعاب الطلب العالمي للميثانول بل أيضا التخفيف من تحديات تغير المناخ، بشرط ان الهيدروجين ( $H_2$ ) يجب ان يكون منتجا من مصادر خضراء. هذه الرسالة تقرر النسبة المولارية المثلى للبلاديوم: زنك من (0.7 to 1.1) على داعم ثاني أكسيد السيريا ( $CeO_2$ ) المحضر باستعمال طريقة محلول-هلامي وتم اختبار هدرجة ثاني أكسيد الكربون الى الميثانول تحت ظروف تفاعل معتدلة. النتائج أظهرت أن نشاط المحفز يزيد بزيادة النسبة المولارية لـ البلاديوم: زنك الى ١,٠ ثم بعد ذلك يظهر هبوط في النشاط. ولذلك، ان محفز ١,٠ بلاديوم: زنك / السيريا هو المحفز الأمثل لهدرجة ثاني أكسيد الكربون الى الميثانول من ضمن المحفزات المختبرة. أفضل ظروف التشغيل لمحفز (١,٠ بلاديوم: زنك / السيريا) هي عند ٢٢٠ درجة مئوية و ٢٠ بار و  $2400h^{-1}$  GHSV مع نسبة مدخل المتشكل، تم الحصول على ١٤% ثاني أكسيد الكربون محول و ٩٥% اختيارية للميثانول. تم اختزال المحفز تحت درجة حرارة عالية (٥٥٠ درجة مئوية) وتحت تدفق الهيدروجين لينتشل  $Ce^{3+}$  و مزيج بلاديوم - زنك (عبر وسيط  $PdZn$ ) لخلق مواقع نشطة لثاني أكسيد الكربون وامتزاز ذرة الهيدروجين وإيجاد روابط فلزية قوية على السطح تكون مسؤولة عن النشاط التحفيزي العالي. تحليل سطح المحفزات تم بواسطة جهاز XPS لحالة الاكسدة:  $Pd^0$  والنسبة الذرية للبلاديوم: زنك التي تصل للقمة عند ١,٠ بلاديوم: زنك / السيريا والتي تتوافق جيدا مع الملاحظات التجريبية للدرجة العالية زمانا- مكانا لانتاجية الميثانول. دراسة الانجراف (DRIFTS) في - الموقع أيضا، أظهر علم حركة السطح في تكوين الميثانول ليتم اقتراح طريقتين مختلفتين لعملية التفاعل تتنافسان في السطح وهما: (١) الفورمالدهايد و (٢) حمض الفورميك كتفاعل سطحي وسي.

# **CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol: Optimizing Pd:Zn Molar Ratio in PdZn/CeO<sub>2</sub> Catalyst**

**OPEYEMI ABDULAH I OJELADE**

**Supervised By**

**Dr. Sharif Fakhruz Zaman**

## **ABSTRACT**

Sustainable conversion of CO<sub>2</sub> via hydrogenation will not only serve as an alternative route to address global demand for methanol but also mitigate the climate change challenges, with the condition that H<sub>2</sub> must be produced from green sources. This thesis reports the optimization of Pd:Zn molar ratio (0.7 to 1.1) over CeO<sub>2</sub> support prepared using sol-gel method and tested for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol under mild reaction conditions. The results revealed that catalytic activity increases with the increase Pd:Zn molar ratio up to 1.0 and then showed a decline in activity. Therefore, 1.0PdZn/CeO<sub>2</sub> is the optimum catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol among the investigated catalysts. The best operating condition for 1.0PdZn/CeO<sub>2</sub> catalyst is at 220°C, 20bar and 2400h<sup>-1</sup> GHSV with stoichiometric feed ratio (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1:3), having 14% CO<sub>2</sub> conversion and 95% methanol selectivity. Catalyst reduced at high temperature (550°C) under H<sub>2</sub> flow formed Ce<sup>3+</sup> and PdZn alloy (via Pd<sub>2</sub>Zn intermediate) creating the active sites for CO<sub>2</sub> and atomic H adsorption and generates a strong metal surface interaction which is responsible for the high catalytic activity. Catalysts surface analysis by XPS study for Pd<sup>0</sup> oxidation state and surface Pd:Zn atomic ratio goes through a maximum for 1.0PdZn/CeO<sub>2</sub> which is well correlated with experimental observation for high space time yield of methanol. In-situ DRIFTS study also revealed the surface kinetics of methanol formation proposing two different reaction mechanisms competing over the surface via (1) Formaldehyde (2) Formic acid surface reaction intermediates.