

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: Chemie

Betreuer: Dr. Sebastian Wohlrab

Dipl.-Chem. Denis Makhmutov

E-Mail: denis.makhmutov@catalysis.de

Catalyst development and investigation of the reaction pathways in heterogeneous CO₂-to-methanol hydrogenation

Englische Zusammenfassung

The heterogeneous hydrogenation of CO₂ to methanol involves complex reaction pathways, where mechanistic understanding is key to optimizing catalyst design and selectivity. While multiple routes to methanol exist, the interplay between active sites, intermediates, and supports remains insufficiently understood. This thesis explores three catalytic systems in CO₂-to-methanol hydrogenation by investigating structure-activity relationships and reaction mechanisms. First, Pd-based catalysts supported on CeO₂, ZrO₂, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, and CeO₂-SiO₂ were studied, revealing that Pd-only supported catalysts predominantly convert CO₂ to gaseous CO, followed by CO readsorption and hydrogenation to methanol. In contrast, CuZnPd-based catalysts facilitate direct CO₂-to-methanol conversion via a formate-mediated pathway. Second, a Cu-based metal-organic framework (Cu_x/UiO-66) exhibited selective methanol formation and catalyst stability, where kinetic isotope effect studies revealed distinct reaction pathways for methanol and CO formation. Finally, Mo₂C-based catalysts, particularly Cu/Mo₂C, demonstrated high methanol selectivity and activity at milder reaction conditions (160-200 °C). These findings provide critical insights into reaction pathways, contributing to the development of efficient CO₂ hydrogenation catalysts.

Deutsche Zusammenfassung

Die heterogene Hydrierung von CO₂ zu Methanol umfasst komplexe Reaktionswege, deren mechanistisches Verständnis als Schlüssel zur Optimierung von Katalysatordesign und Selektivität ist. Es existieren zwar mehrere Reaktionspfade hin zu Methanol, jedoch ist das Zusammenspiel zwischen aktiven Zentren, Zwischenprodukten und Trägern noch nicht ausreichend erforscht. In dieser Arbeit werden drei katalytische Systeme für die Hydrierung von CO₂ zu Methanol untersucht, indem die Struktur-Aktivitäts-Beziehungen und die Reaktionsmechanismen erkundet werden. Zunächst wurden Pd-basierte Katalysatoren auf den Trägermaterialien CeO₂, ZrO₂, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, und CeO₂-SiO₂ untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass reine geträgerte Pd Katalysatoren überwiegend CO₂ in gasförmiges CO umwandeln, gefolgt von CO-Rücksorption und Hydrierung zu Methanol. Im Gegensatz dazu fördern Katalysatoren auf CuZnPd-Basis die direkte Umwandlung von CO₂ in Methanol über einen Format-vermittelten Weg. Zweitens zeigte ein metallorganisches Framework auf Cu-Basis (Cu_x/UiO-66) eine selektive Methanolfbildung und Katalysatorstabilität, wobei kinetische Isotopeneffektstudien unterschiedliche Reaktionswege für die Methanol- und CO-Bildung ergaben. Schließlich zeigten Katalysatoren auf Mo₂C-Basis, insbesondere Cu/Mo₂C, eine hohe Methanelselektivität und Aktivität bei mildereren Reaktionsbedingungen (160-200 °C). Diese Ergebnisse liefern wichtige Einblicke in die Reaktionswege und tragen zur Entwicklung effizienter CO₂-Hydrierungskatalysatoren bei.