

**INTERACTION OF MONO- AND BIMETALLIC RUTHENIUM
CATALYSTS WITH OXYGENATED COMPOUNDS**

Ms. Duangdao Sukjit

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

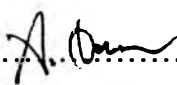
1999

ISBN 974-331-890-9

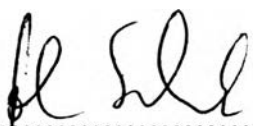
I19584684

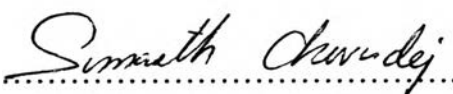
Thesis Title : Interaction of Mono-and Bimetallic Ruthenium Catalysts
with Oxygenated Compounds
By : Ms. Duangdao Sukjit
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. Johannes Schwank
Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej


Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


..... College Director
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee:


.....
(Prof. Johannes Schwank)


.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)


.....
(Prof. Somchai Osuwan)

ABSTRACT

##971004 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORDS : Bimetallic Catalysts/ TPD/ TPR/ Ruthenium/ Gold/
Oxygenated Compounds

Duangdao Sukjit : Interaction of Mono-And Bimetallic
Ruthenium Catalysts with Oxygenated Compounds. Thesis Advisors: Prof.
Johannes Schwank and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej 70 pp ISBN 974-
331-890-9

Characterization and temperature-programmed studies were performed over a series of bimetallic Ru-Au catalysts supported on SiO₂ to examine their activity in methanol oxidation. Temperature-programmed reduction (TPR) and temperature-programmed desorption (TPD) of methanol and oxygen were used to probe the surface to understand its adsorption/desorption characteristics and redox characteristics. The relative amounts of Ru and Au in these bimetallic catalysts affected their characteristics (TPR and TPD profiles, BET surface areas, surface morphologies observed in SEM micrographs, and XRD patterns) and the catalytic activity in methanol oxidation. Although Au and Ru are immiscible in their bulk state, the TPR profiles, SEM micrographs, and XRD patterns provided evidence for interactions between Ru and Au in the bimetallic catalysts, especially in sample RS091 (3.32 %wt Ru, 0.61 %wt Au). Compared to other Ru-Au/SiO₂ catalysts investigated, catalyst RS091 had the highest BET surface area and was proved to be the best candidate for methanol oxidation. It required the lowest temperature to achieve both methanol conversion levels of 50 and 90 %. It also exhibited the lowest apparent activation energy values. After reaction, Ru was oxidized to RuO₂ and the active species deriving from the interaction between Ru and Au on silica was still active. The support material also affected on catalyst

characteristics and methanol oxidation. No evidence for bimetallic clusters was found on the bimetallic catalysts supported on alumina. Various products in addition to CO₂ were found on these catalysts causing the high methanol conversion.

บทคัดย่อ

ดวงดาว สุขจิตต์ : การศึกษาคุณลักษณะและปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะประกอบรูทีเนียมและทองกับสารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ (Interaction of Mono-and Bimetallic Ruthenium Catalysts with Oxygenated Compounds) อ.ที่ปรึกษา : ศ. โจฮันเนส ชววงค์ และ รศ. สุเมธ ชวเดช 70 หน้า ISBN 974-331-890-9

ลักษณะสมบัติและ โปรแกรมการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อการหลุดจากผิวดูดซับ(Temperature-Programmed Methods) ถูกศึกษาบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะประกอบรูทีเนียมและทองบนซิลิกา เพื่อตรวจสอบความว่องไวในการทำปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารเมธานอล โปรแกรมการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อการหลุดจากผิวดูดซับ(Temperature-Programmed Desorption) ของเมธานอลและออกซิเจน รวมถึงโปรแกรมการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Temperature-Programmed Reduction) ถูกใช้ทดสอบบนตัวเร่งปฏิกิริยานี้เช่นกันเพื่อศึกษาลักษณะสมบัติการดูดซับและลักษณะการรีดักชัน ปริมาณสัมพัทธ์ของรูทีเนียมและทองมีผลต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ได้แก่ การรีดักชัน(TPR), การคาย (TPD) รวมถึงพื้นที่ผิว (BET surface area), รูปแบบและโครงสร้าง (SEM micrographs), ลักษณะของผลึก (XRD patterns) ของตัวเร่งปฏิกิริยาและความว่องไวปฏิกิริยาออกซิเดชันสารเมธานอล ถึงแม้ว่าโลหะสองชนิดนี้จะไม่รวมตัวกันก็ตาม แต่ลักษณะของการรีดักชัน, รูป SEM และ XRD ช่วยชี้ให้เห็นชัดเจนถึงการเกิดปฏิกิริยาระหว่างรูทีเนียมและทองในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา RS091 (3.42 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของรูทีเนียม และ 0.61 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของทอง) ซึ่งมีพื้นที่ผิวสูงสุดและว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ ในการออกซิไดส์สารเมธานอลตัวเร่งปฏิกิริยานี้ต้องการอุณหภูมิต่ำสุดในการเปลี่ยนเมธานอลที่ระดับ 50 และ 90 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังมีค่าพลังงานกระตุ้นต่ำสุดอีกด้วย หลังจากเกิดปฏิกิริยารูทีเนียมถูกออกซิไดส์เป็นรูทีเนียมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมบนอะลูมินาถูกทดสอบคุณลักษณะเช่นเดียวกัน พบว่าตัวสนับสนุนมีผลต่อคุณลักษณะปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมธานอล เมธานอลถูกออกซิไดส์เป็นสารประกอบอื่น ๆ หลากหลายชนิดนอกจากคาร์บอนไดออกไซด์ที่พบเมื่อใช้ซิลิกาเป็นตัวสนับสนุน นอกจากนี้แล้วรูทีเนียมและทองไม่เกิดปฏิกิริยากันบนตัวสนับสนุนอะลูมินานี้

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work was carried out at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University with the academic partnership among University of Michigan, University of Oklahoma, and Case Western Reserve University during the years 1997-1999. The scholarship from this college throughout my study is gratefully acknowledged.

I am very grateful to Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej for entrusting me with this challenging topic, and for supporting my work over the year. To my US advisor, Prof. Johannes Schwank, I extend thanks for providing this invaluable work as well as the catalyst materials, contributions, advice and comments, as well as for the fine spirit maintained throughout the work. Above all, my thank is due to Mr. Pakornphant Chantaraviton, PhD student, for the pleasant cooperation and useful suggestions.

My greatest debt of gratitude lines with the members of my family and my friends who have filled my life with daily joys and sorrows making the frustrations of an extended research effort easier to handle. And vice versa, it is surely my family and my friends who are most grateful that this work is finally at an end.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vi
Table of Contents	vii
List of Tables	x
List of Figures	xi
CHAPTER	
I INTRODUCTION	
1.1 Introduction	1
1.2 Research Objective	2
II LITERATURE REVIEW	
2.1 Background	3
2.2 Theory	
2.2.1 Temperature-Programmed Methods	8
(a) Temperature-Programmed Reduction (TPR)	8
(b) Temperature-Programmed Desorption (TPD)	10
2.2.2 Bimetallic Catalysts	12
2.2.2.1 Ruthenium-Gold Catalysts	15
2.2.3 Methanol Oxidation	17

CHAPTER	PAGE
III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	
3.1.1 Studied Catalysts	20
3.1.2 Studied Gases and Oxygenated Compounds	22
3.2 Catalysts Characterization	
3.2.1 BET Surface Area	22
3.2.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)	22
3.2.3 X-ray Diffraction Measurement (XRD)	22
3.2.4 Temperature-Programmed Desorption (TPD) and Temperature-Programmed Reduction (TPR)	23
3.3 Study of Methanol Oxidation Reaction	
3.3.1 Equipment Set Up	25
3.3.2 Procedure of Oxidation Experiment	26
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Catalyst Characterization	
4.1.1 BET Surface Area	29
4.1.2 Morphology of Catalysts	32
4.1.3 X-ray Diffraction Analysis (XRD)	38
4.1.4 Temperature-Programmed Methods	
(a) TPD Profile of Methyl Alcohol	42
(b) TPD Profile of Oxygen	44
(c) TPR Profile with Pretreatment with Oxygen	47
(d) TPR Profile without Pretreatment with Oxygen	50
4.2 Methanol Oxidation	52

CHAPTER	PAGE
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	
5.1 Conclusions	64
5.2 Recommendations	65
REFERENCES	66
CURRICULUM VITAE	70

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 The electron structure of the transition metal group VIII and non-transition metal group IB	12
2.2 Metal-oxygen interaction for Pt, Ru, and Ni	15
3.1 Chemical composition, average particle size of the Ru-Au/SiO ₂	21
3.2 Chemisorption data for Ru-Au/SiO ₂	21
4.1 Chemical composition and BET surface area of the mono- and bimetallic Ru-Au catalysts on silica support	30
4.2 BET surface area of the bimetallic catalysts Ru-Au on the different supports at the metal content of about 1 %wt	32
4.3 The methanol conversion observed at 473 K on the different support ruthenium catalysts	63

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Pathway of methanol oxidation	18
2.2 Schematic representation of the main reaction products as a function of acido-basic character of the active sites	19
3.1 Schematic diagram of TPD/TPR 2900 instrument for TPD and TPR experiments	24
3.2 Flow diagram of the experiment of methyl alcohol oxidation	27
4.1 The BET surface area of the bimetallic Ru-Au/SiO ₂ as a function of Au content by weight percent of the total weight	30
4.2 The BET surface area of the bimetallic Ru-Au/SiO ₂ as a function of Au content by atomic percent of the metal content	31
4.3 SEM micrograph of RS000 (4.69 %wt Au/SiO ₂)	33
4.4 SEM micrograph of RS014 (Ru-Au/SiO ₂)	33
4.5 SEM micrograph of RS048 (Ru-Au/SiO ₂)	34
4.6 SEM micrograph of RS091 (Ru-Au/SiO ₂)	34
4.7 SEM micrograph of RS100 (3.86 %wt Ru/SiO ₂)	35
4.8 SEM micrograph of silica support (Davison 951N)	35
4.9 SEM micrograph of 0.7 %wt Ru-Au/ η -Al ₂ O ₃	36
4.10 SEM micrograph of 0.7 %wt Ru/ η -Al ₂ O ₃	36
4.11 SEM micrograph of 1 %wt Ru/SiO ₂	37
4.12 SEM micrograph of 1 %wt Ru/ γ -Al ₂ O ₃	37
4.13 XRD patterns of (a)RS014 (b)RS048 (c)RS000 (d)RS091 and (f)Davison 951N silica	39

FIGURE	PAGE
4.14 XRD patterns for (a)Ru-Au/ η -Al ₂ O ₃ (b)Ru/ η -Al ₂ O ₃ (c)Ru/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (d)Ru/ γ -Al ₂ O ₃ (e)1 %wt Ru/SiO ₂	41
4.15 Temperature-programmed desorption of methanol on (a)Ru metal (b)RS100 (c)RS091 (d)RS048 (e)RS014 (f)RS000 (g)SiO ₂	43
4.16 Temperature-programmed desorption of methanol on (a)Ru/ η -Al ₂ O ₃ (b)Ru/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (c)Ru/ γ -Al ₂ O ₃	45
4.17 Temperature-programmed desorption of 5% oxygen on (a)RS000 (b)RS091 (c)RS048 (d)RS014 (e)RS000	46
4.18 Temperature-programmed desorption of 5% oxygen on (a)Ru/ γ -Al ₂ O ₃ (b)Ru/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (c)Ru/ η -Al ₂ O ₃ (d)Ru-Au/ η -Al ₂ O ₃	48
4.19 Temperature-programmed reduction on (a)RS100 (b)RS091 (c)RS048 (d)RS014 (e)RS000 without pretreatment with 5%oxygen	49
4.20 Temperature-programmed reduction on (a)RS100 (b)RS091 (c)RS048 (d)RS014 (e)RS000 pretreatment with 5%oxygen	50
4.21 Temperature-programmed reduction on (a)Ru/SiO ₂ (b)Ru/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (c)Ru/ γ -Al ₂ O ₃	53
4.22 Methanol conversion as a function of time on RS000 at the different temperatures	54
4.23 Methanol conversion as a function of time on RS014 at the different temperatures	55
4.24 Methanol conversion as a function of time on RS048 at the different temperatures	55
4.25 Methanol conversion as a function of time on RS091 at the different temperatures	56

FIGURE	PAGE
4.26 Methanol conversion as a function of time on RS100 at the different temperatures	56
4.27 Light-off temperature of methanol conversion in methanol oxidation on the silica supported ruthenium catalysts	57
4.28 Arrhenius plots for the bimetallic ruthenium-gold catalysts	60
4.29 The rate of methanol oxidation on mono-and bimetallic Ru catalysts as a function of Au content in atomic percent	61
4.30 XRD patterns after methanol oxidation for (a)RS014 (b)RS048 (c)RS000 (d)RS100 (e)RS091	62