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

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 SiO_2 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/SiO_2 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 RuO_2 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 CO_2 were found on these catalysts causing the high methanol conversion.

บทคัดย่อ

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

ลักษณะสมบัติและโปรแกรมการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อการหลุดจากผิวดูดซับ(Temperature-Programmed Methods) ถูกศึกษาบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะประกอบรูธิเนียมและทองบนซิลิกา เพื่อตรวจสอบความว่องไวในการทำปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชั่นของสารเมธานอล โปรแกรมการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อการหลุดจากผิวดูดซับ(Temperature-Programmed Desorption) ของเมธานอลและออกซิเจน รวมถึงโปรแกรมการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชั่น (Temperature-Programmed Reduction) ถูกใช้ทดสอบบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยานี้เช่นกันเพื่อศึกษาลักษณะสมบัติการดูดซับและลักษณะการรีดักชั่น ปริมาณสัมพันธ์ของรูธิเนียมและทองมีผลต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ได้แก่ การรีดักชั่น(TPR), การคาย (TPD) รวมถึงพื้นที่ผิว (BET surface area), รูปแบบและโครงสร้าง (SEM micrographs), ลักษณะของผลึก (XRD patterns) ของตัวเร่งปฏิกิริยาและความว่องไวปฏิกิริยาออกซิเดชั่นสารเมธานอล ถึงแม้ว่าโลหะสองชนิดนี้จะไม่รวมตัวกันก็ตาม แต่ลักษณะของการรีดักชั่น, รูป SEM และ XRD ช่วยชี้ให้เห็นชัดเจนถึงการเกิดปฏิกิริยาระหว่างรูธิเนียมและทองในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา RS091 (3.42 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของรูธิเนียม และ 0.61 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของทอง) ซึ่งมีพื้นที่ผิวสูงสุดและว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ ในการออกซิไดซ์สารเมธานอลตัวเร่งปฏิกิริยานี้ต้องการอุณหภูมิต่ำสุดในการเปลี่ยนเมธานอลที่ระดับ 50 และ 90 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังมีค่าพลังงานกระตุ้นต่ำสุดอีกด้วย หลังจากเกิดปฏิกิริยารูธิเนียมถูกออกซิไดซ์เป็นรูธิเนียมออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยารูธิเนียมบนอะลูมินาถูกทดสอบคุณลักษณะเช่นเดียวกัน พบว่าตัวสนับสนุนมีผลต่อคุณลักษณะปฏิกิริยาออกซิเดชั่นของเมธานอล เมธานอลถูกออกซิไดซ์เป็นสารประกอบอื่น ๆ หลากหลายชนิดนอกจากคาร์บอนไดออกไซด์ที่พบเมื่อใช้ซิลิกาเป็นตัวสนันสนุน นอกจากนี้แล้วรูธิเนียมและทองไม่เกิดปฏิริยากันบนตัวสนับสนุนอะลูมินานี้

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 Chantaravitoon, 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

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

FIGURE PAGE