INTERACTION OF METHANOL MOLECULES WITH PLATINUM AND BIMETALLIC PLATINUM-TIN CATALYSTS SURFACES

Mr. Pakornphant Chantaravitoon

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2003

ISBN 974-9651-01-4

I 21615962

Thesis Title	:	Interaction of Methanol Molecules with Platinum and Bimetallic Platinum-Tin Catalysts Surfaces
By	:	Mr. Pakornphant Chantaravitoon
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 Doctor of Philosophy.

K. Bunyakiat.
..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

K. Bunyakiat.
..... (Chairman)
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

.....
(Prof. Johannes Schwank)

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

Boonyarach Kitiyanan
.....
(Dr. Boonyarach Kitiyanan)

.....
(Asst. Prof. Vissanu Meeyoo)

ABSTRACT

4091001063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Mr. Pakornphant Chantaravitoon: Interaction of Methanol Molecules with Platinum and Bimetallic Platinum-Tin Catalysts Surfaces
Thesis Advisors: Prof. Johannes Schwank and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, 117 pp. ISBN 974-9651-01-4
Keywords : VOC/ Platinum/ Methanol oxidation

Two different series of bimetallic Pt-Sn/Al_2O_3 catalysts were studied. The first series was prepared by coimpregnation, while the second series was prepared by sequential impregnation using Sn first followed by Pt as the second component. In both preparative methods, the primary metal (platinum) was kept constant at a nominal loading of 1 wt%, while the amount of the secondary metal (tin) was varied. In the coimpregnated catalyst series, the O/Pt ratio increased with increasing Sn content. The H/Pt ratio, on the other hand, reached a maximum at 0.1 wt% Sn and decreased with further increase in tin content. The oxidation state of tin in the reduced alumina supported Pt-Sn samples, as determined by XPS, was either Sn (II) or Sn (IV). From the TPD results, methanol was decomposed primarily into H_2 and CO. Hydrogen was desorbed first, followed by desorption of carbon monoxide at higher temperatures. The addition of Sn to Pt resulted in the shift of the H_2 and CO desorption peaks to higher temperatures. The oxidation of methanol results showed that the monometallic Pt catalyst was the most active. The coimpregnated catalysts were found to be more active than the sequentially impregnated catalysts. CO_2 and methyl formate (CH_3OCHO) were the only carbon-containing products to be formed from methanol oxidation. Methyl formate was the principle product at low temperatures but its yield decreased sharply with increasing temperature, while CO_2 became the principle product at high temperatures. The reaction order of the methanol oxidation reaction was found to be 1.15 $\pm$ 0.05. The apparent activation energy of the monometallic platinum catalyst was 14.35 kJ/mol. For coimpregnated catalysts, the addition of tin increased the apparent activation energy. The sequentially impregnated catalysts gave the close proximity of the apparent

activation energy on 0.6% – 1.5% of Sn catalysts, then it shifted to 66.81 kJ/mol for 1%Pt -5%Sn/Al_2O_3 catalyst.

บทคัดย่อ

นาย ปกรณ์พันธ์ จันทรวิทูร : การเกิดปฏิกิริยาภายในของโมเลกุลของเมทานอลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีแพลทินั่มและตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะคู่แพลทินั่มกับดีบุก (Interaction of Methanol Molecules with Platinum and Bimetallic Platinum-Tin Catalysts Surfaces) อ. ที่ปรึกษา : ศ.โจฮานเนส ชวางค์ และ รศ.สุเมธ ชวเดช 117 หน้า 974-9651-01-4

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะคู่แพลทินั่มกับดีบุกที่ใช้ในการศึกษามี 2 ชุด ชุดแรกใช้วิธีการเตรียมการทำให้ซึมซาบของสารละลายโลหะพร้อมกันและชุดที่สองใช้วิธีเตรียมแบบทำให้ซึมซาบดีบุกก่อนแล้วตามด้วยแพลทินั่ม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีทั้งสองชุดมีสัดส่วนปริมาณของแพลทินั่มคงที่ที่ร้อยละ1โดยน้ำหนักและปริมาณของดีบุกแตกต่างกัน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะคู่ที่เตรียมโดยทำให้ซึมซาบโลหะพร้อมกัน ให้อัตราส่วนของออกซิเจนต่อแพลทินั่มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณดีบุกเพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อแพลทินั่มสูงสุดที่ปริมาณของดีบุกร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักและลดลงเมื่อปริมาณดีบุกเพิ่มขึ้น จากการศึกษาสถานะของดีบุกในโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะคู่แพลทินั่มและดีบุกพบว่าดีบุกอยู่ในสถานะออกไซด์ของดีบุกโดยมีประจุ +2 หรือ +4 และจากการศึกษาการหลุดออกของโมเลกุลของเมทานอลเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอย่างคงที่พบว่า เมทานอลย่อยสลายเป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนโมโนออกไซด์โดยที่ไฮโดรเจนหลุดออกมาก่อนแล้วตามด้วยคาร์บอนโมโนออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงจากผลการศึกษาปฏิกิริยาออก-ซิเดชั่นของเมทานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะเดี่ยวแพลทินั่มเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ดีที่สุด และตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะคู่ที่เตรียมโดยทำให้ซึมซาบโลหะพร้อมกันเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะคู่ที่เตรียมโดยการทำให้ซึมซาบของดีบุกก่อนแล้วตามด้วยแพลทินั่ม นอกจากนี้ยังพบว่าสารประกอบที่เกิดขึ้นที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบมีเพียงคาร์บอนไดออกไซด์ และ เมทิลฟอร์เมต โดยเมทิลฟอร์เมตเป็นสารผลิตภัณฑ์หลักในช่วงอุณหภูมิปฏิกิริยาเคมีต่ำ แต่ลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิปฏิกิริยาเคมีสูงขึ้น ในขณะที่คาร์บอนไดออกไซด์กลายเป็นสารผลิตภัณฑ์หลักในช่วงอุณหภูมิปฏิกิริยาเคมีสูง อันดับของปฏิกิริยาเคมีมีค่า 1.15 ± 0.05 และพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะเดี่ยวแพลทินั่มมีค่า 14.35 กิโลจูลต่อโมล การเพิ่มปริมาณของดีบุกในตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะคู่ที่เตรียมโดยทำให้ซึมซาบโลหะพร้อมกันทำให้พลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีเพิ่มขึ้น แต่ในตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะคู่ที่เตรียมโดยทำให้ซึมซาบดีบุกก่อนแล้วตามด้วยแพลทินั่มมีค่าของพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีใกล้เคียงกัน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะคู่ที่มีปริมาณของดีบุกอยู่ร้อยละ 0.6-1.5 และมีเพิ่มเป็น 66.81 กิโลจูลต่อโมลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะคู่ที่มีปริมาณของดีบุกอยู่ร้อยละ 5

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะคู่ที่มีปริมาณของดีบุกอยู่ร้อยละ 0.6-1.5 และมีเพิ่มเป็น 66.81 กิโลจูลต่อโมลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีโลหะคู่ที่มีปริมาณของดีบุกอยู่ร้อยละ 5

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all I would like to thank Professor Johannes Schwank and Associate Professor Sumaeth Chavadej, my thesis advisors, who not only introduced me to the exciting field of research on bimetallic catalysts, but also provided me with encouragement and sound advice throughout the duration of my thesis. The National Science and Technology Development Agency (NSTDA) is gratefully acknowledged in providing a Ph.D. scholarship for me. I would like to thank the other members of my thesis committee, namely, Associate Professor Kunchana Bunyakiat, Dr. Boonyarach Kitiyanan, Dr. Vissanu Meeyoo for their valuable comments and suggestion during my doctorate work. I would like to acknowledge the help of Dr. Amit Sachdev and Dr. Krishnan Ballakrishnan for preparing in the both series of catalysts

I would like to acknowledge the help of the various staff of the Department of Chemical Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, USA who helped my work progress in a smooth manner. I also would like to thank staff of EMAL for helping me to get trained on the XPS instrument.

Finally I would like to thank my parents and other members of my family for their support and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		v
Acknowledgements		vii
Table of Contents		viii
List of Tables		ix
List of Figures		x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE SURVEY**	8
III	**EXPERIMENTAL**	16
	3.1 Catalyst Preparation	16
	3.2 Catalyst Characterization	17
	3.2.1 Neutron Activation Analysis	17
	3.2.2 Chemisorption	17
	3.2.2.1 Pulse Chemisorption	18
	3.2.2.2 Static Volumetric Chemisorption	18
	3.2.3 Temperature-Programmed Desorption of Methanol	19
	3.2.3.1 Quantitative TPD Experiments	23
	3.2.3.2 Qualitative TPD Experiments	24
	3.2.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy	25
	3.3 Methanol Oxidation Experiment	29

CHAPTER		PAGE
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	31
	4.1 Static and Pulse Chemisorption	31
	4.2 Temperature-Programmed Desorption of Methanol	39
	4.3 Methanol Oxidation	47
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	57
	REFERENCES	59
	APPENDICES	63
	Appendix A	63
	Appendix B	81
	CURRICULUM VITAE	117

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	Operating temperatures for catalytic abatement of Volatile Organic Compounds	6
1.2	Examples of Pt/Al_2O_3 VOC oxidation catalyst applications	7
4.1	The metal loading of series of Pt-Sn catalysts as Determined by Neutron Activation Analysis	32
4.2	Composition and Pulse Chemisorption of Hydrogen and Oxygen Results	33
4.3	Calculation values of reaction orders and activation energies	56

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Schematic of gas flow methanol oxidation system	30
4.1	Comparison of hydrogen uptake measured by the pulse and static volumetric chemisorption methods as a function of nominal tin loading	34
4.2	Comparison of oxygen uptake measured by the pulse and static volumetric chemisorption methods as a function of nominal tin loading.	35
4.3	Effect of catalyst preparation method on platinum dispersion, as measured by hydrogen chemisorption	37
4.4	Effect of catalyst preparation method on O/Pt ratio	38
4.5	Temperature-programmed desorption profiles for catalysts of coimpregnation Pt-Sn series	40
4.6	Temperature-programmed desorption profiles for catalysts of sequential impregnation (Sn first) Pt-Sn series	40
4.7	The maximum peak temperature from TCD and MS versus Sn/Pt atomic ratio for coimpregnation Pt-Sn catalysts	42
4.8	The maximum peak temperature from TCD and MS versus Sn/Pt atomic ratio for sequential impregnation Pt-Sn catalysts	42
4.9	The difference of hydrogen and carbon monoxide maximum peak temperature versus Sn/Pt atomic ratio for coimpregnation Pt-Sn catalysts	43
4.10	The difference of hydrogen and carbon monoxide maximum peak temperature versus Sn/Pt atomic ratio for coimpregnation Pt-Sn catalysts.	43
4.11	The schematic describing in the microstructure properties of catalysts	46

FIGURE **PAGE**

4.12 Effect of temperature on methanol conversion for coimpregnated catalysts series. The feed contained 1,200 ppm of methanol and 21% O_2 in helium carrier at a volumetric space velocity of 20,000 h^{-1} 48

4.13 Effect of temperature on methanol conversion for sequentially impregnated catalysts series. The feed contained 1,200 ppm of methanol and 21% O_2 in helium carrier at a volumetric space velocity of 20,000 h^{-1} 48

4.14 Percentage of methanol conversion and selectivity of carbon-containing products as a function of temperature over the monometallic Pt catalyst. 50

4.15 Percentage of methanol conversion and selectivity of carbon-containing products as a function of temperature over 1%Pt-0.1%Sn/Al_2O_3 catalyst. 51

4.16 Percentage of methanol conversion and selectivity of carbon-containing products as a function of temperature over 1%Pt-0.5%Sn/Al_2O_3 catalyst. 51

4.17 Percentage of methanol conversion and selectivity of carbon-containing products as a function of temperature over 1%Pt-1%Sn/Al_2O_3 catalyst. 52

4.18 Relation of rate of reaction and initial methanol concentration for coimpregnated catalysts series. 52

4.19 Relation of rate of reaction and initial methanol concentration for sequentially impregnated catalysts series. 53

4.20 Arrhenius plot for coimpregnated catalysts series. 53

4.21 Arrhenius plot for sequentially impregnated catalysts series. 54

4.22 The long-running experimental for observing the deactivation of the coimpregnated catalysts series. 56