



Doctoral Thesis

## On the mechanism of the aerobic oxidation and dehydrogenation of alcohols on palladium and platinum

**Author(s):**

Keresszegi, Csilla

**Publication Date:**

2005

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004998066> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

# **On the Mechanism of the Aerobic Oxidation and Dehydrogenation of Alcohols on Palladium and Platinum**

A dissertation submitted to the  
Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zurich  
for the degree of Doctor of Sciences

presented by

Csilla Keresszegi  
Dipl. Chem. University of Szeged (JATE), Hungary  
born July 13, 1976  
Hungarian citizen

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. A. Baiker, examiner  
Prof. Dr. R. Prins, co-examiner

## Summary

Liquid-phase oxidation of alcohols to carbonyl compounds over supported Pt-group metals using oxygen as oxidizing agent is an important, environmentally benign process for the synthesis of fine chemicals. The mostly accepted reaction mechanism is the classical dehydrogenation route, assuming that only the metallic sites ( $\text{Pd}^0$  or  $\text{Pt}^0$ ) are active and the role of oxygen is to oxidize the coproduct hydrogen. However, there are contradictory opinions concerning the elementary steps, the involvement of oxygen in the reaction mechanism, the oxidation state of the active (and promoter) metals, as well as the reason for the often reported catalyst deactivation. The aim of this study was to analyze these points and clarify whether the classical dehydrogenation mechanism of alcohol oxidation is generally valid on Pt and Pd or there are exceptions.

At first, the transfer dehydrogenation of various alcohols has been investigated over supported Pd catalysts using olefins as organic hydrogen acceptors (Chapter 3). Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  together with cyclohexene was the most active and selective system, affording a simple laboratory method for the synthesis of aromatic ketones in refluxing cyclohexane. Aliphatic and cycloaliphatic alcohols were barely reactive under these conditions, which difference offers the possibility of the selective transformation of an aromatic alcohol even in the presence of an aliphatic alcohol.

In order to elucidate the role of oxygen in the reaction mechanism of aerobic oxidation, the organic hydrogen acceptors have been replaced by molecular oxygen. The transformation of cinnamyl alcohol under Ar and air over Pd-based catalysts has been chosen as a sensitive test reaction (Chapter 4). The studies revealed that dehydrogenation of cinnamyl alcohol follow the same reaction pathways independent of the presence or absence of oxygen. Hydrogenation-type side reactions during alcohol oxidation indicated that the metal surface is covered by hydrogen despite of the presence of oxygen, which is in agreement with the dehydrogenation mechanism. The catalyst deactivation under Ar was attributed to decarbonylation of the product aldehyde and site-

blocking by CO. Strongly adsorbed CO on Pd could be removed by air, and the rate of alcohol conversion was accelerated. Obviously, regeneration of the active sites by oxygen plays a key role during aerobic oxidation of alcohols.

In order to support the dehydrogenation mechanism, the oxidation state of the metal constituent in a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst has been monitored by *in situ* X-ray absorption spectroscopy (XAS) during oxidative dehydrogenation of cinnamyl alcohol in toluene (Chapter 5). A small continuous-flow reactor has been developed that served also as the spectroscopy cell, where the dynamic structural changes of the catalyst were followed. The catalytic performance was monitored by GC analysis simultaneously. The studies showed that Pd was in a reduced state both in the presence and absence of molecular oxygen.

*In situ* X-ray absorption spectroscopy (EXAFS and XANES) was applied to monitor the oxidation state of the metal constituents in a Bi–Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during the dehydrogenation and oxidation of 1-phenylethanol (Chapters 6 and 7). In alcohol oxidation only those bimetallic catalysts were active, where Bi was deposited onto the surface of Pd. The XAS studies revealed that both Pd and Bi were in a metallic state during dehydrogenation in He. After introducing oxygen the metals remained in a reduced state as long as the oxygen supply to the catalyst surface was rate-determining. As soon as the latter exceeded the rate of alcohol dehydrogenation, both Bi and Pd were successively oxidized, leading to catalyst deactivation due to “over-oxidation”. The steady-state oxidation conditions could be maintained by using air as oxidant instead of molecular oxygen. An important observation is that changes in the oxidation state of Bi and Pd occurred always in parallel. Consequently, the promoter effect of Bi cannot be related to its (partially) oxidized state (Bi<sup>III</sup>), neither to stronger adsorption of oxygen on Bi. A feasible model for interpreting the promoter effect, that is conform with these findings, is the “geometric blocking effect”, *i.e.* the smaller active site ensembles are less active in side reactions, thus the formation of poisoning species is prohibited.

To clarify the role of promoters, various promoted and unpromoted catalysts have been compared in dehydrogenation and oxidative dehydrogenation of 1-phenylethanol, 2-octanol, and cinnamyl alcohol to the corresponding carbonyl compounds (Chapter 8). The observed promoter effects could be classified into three groups: (i) acceleration of the hydrogen abstraction (dehydrogenation) step, (ii) acceleration of a reaction involving the transfer of oxygen, *e.g.*, oxidation of the coproduct hydrogen or a surface impurity thus generating free active sites, and (iii) a combination of these two processes.

Besides, this study provided the first evidence for the promoting effect of Bi in alcohol dehydrogenation in the absence of oxygen.

An extensive effort has been made to elucidate the reasons for the frequently reported catalysts deactivation during oxidation of alcohols. Although decarbonylation of the product carbonyl compounds is well established both in the electrochemical literature and in surface science studies under UHV conditions, much less is known about the process under conditions relevant for liquid-phase alcohol oxidation. In order to analyze the effect of CO formation under truly *in situ* conditions attenuated total reflection infrared (ATR–IR) spectroscopy was applied for studying the catalytic solid–liquid interface (Chapters 9 and 10). The experiments were carried out in cyclohexane solvent in the presence and absence of oxygen over a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst located in the flow-through ATR–IR cell. The catalytic activity was determined by GC analysis of the cell effluent.

The *in situ* ATR–IR study during the transformation of benzyl alcohol revealed a complex reaction network, including dehydrogenation to benzaldehyde, decarbonylation of benzaldehyde, oxidation of hydrogen and CO on Pd, and formation of benzoic acid catalyzed by both Pd and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Continuous formation of CO and its oxidative removal by air resulted in significant steady-state CO coverage of Pd during oxidation of benzyl alcohol. Unexpectedly, benzoic acid formed already in the early stage of the reaction and adsorbed strongly on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and thus remained undetectable in the effluent. Additionally, removal of the hydrocarbon residue requires hydrogen; in contrast, the complete removal of CO necessitates adsorbed oxygen. Hence, the parallel removal of CO and the phenyl radical formed from benzaldehyde proved the simultaneous presence of adsorbed oxygen and hydrogen on the Pd surface.

The spectroscopic study has been extended to other five primary and secondary aromatic and aliphatic alcohols to clarify the structural effects. It was proved that the aldehydes formed from primary alcohols (1-octanol, and cinnamyl alcohol) decarbonylated on Pd while the ketones (2-octanone, cyclohexanone, and acetophenone) were stable. Note that under UHV conditions even acetone decomposed on a Pd single crystal surface. The decarbonylation reactions revealed by *in situ* ATR–IR and the hydrogenation-type side reactions detected by GC even in the presence of oxygen provided further support for the reduced state of Pd and an unambiguous evidence for the dehydrogenation route.

In conclusion, the validity of the classical dehydrogenation mechanism of alcohol oxidation over Pt-group metal based catalysts has been confirmed. As a refinement of the model it has been proposed that in the oxidation of primary alcohols the major role of oxygen is to remove impurities and thus liberate surface sites for alcohol dehydrogenation. On the basis of these results the validity of various kinetic models developed for describing the behavior of Pt-group metals in alcohol oxidation is questioned, since these models cannot account for the partial coverage of active sites by the aldehyde degradation products.

## Zusammenfassung

Die Flüssigphasenoxidation von Alkoholen zu Carbonylverbindungen mittels trägergebundenen Katalysatoren, die auf Metallen aus der Pt-Gruppe basieren, ist eine wichtige, umweltfreundliche Oxidationsmethode in der Feinchemie. Als Oxidationsmittel wird Sauerstoff verwendet. Die Reaktion verläuft gemäss dem klassischen Dehydrierungsmechanismus, welcher annimmt, dass nur die reduzierten Metalle ( $\text{Pd}^0$  oder  $\text{Pt}^0$ ) aktiv sind, und der Sauerstoff die Oxidation der Wasserstoffatome, die in den Dehydrierungsschritten abgespalten werden, übernimmt. Obwohl dies weitgehend akzeptiert ist, gibt es widersprüchliche Vermutungen über die wirklichen Reaktionsschritte, die Beteiligung des Sauerstoffs im Reaktionsmechanismus, den Oxidationszustand der aktiven (und promotierenden) Metalle und über die Ursachen der häufig beobachteten Katalysatordeaktivierung. Die Abklärung dieser Punkte wurde als Ziel angestrebt. Zusätzlich wurde viel Gewicht auf die Untersuchung und den allgemeinen Beweis des klassischen Dehydrierungsmechanismus der Alkoholorxidation mittels Pt und Pd Katalysatoren gelegt.

Zuerst wurde die Transfer-Dehydrierung von verschiedenen Alkoholen über Pd Trägerkatalysatoren mit der Anwendung von Olefinen als organischen Wasserstoffakzeptoren untersucht (Kapitel 3).  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  zusammen mit Cyclohexen erwies sich als ein äusserst aktives und selektives System, das einen einfachen Laborprozess für die Synthese aromatischer Ketone in refluxierendem Cyclohexan anbietet. Aufgrund der Beobachtung, dass die aliphatischen und cyclo-aliphatischen Alkohole unter diesen Reaktionsbedingungen nur beschränkt aktiv sind, besteht die Möglichkeit für eine bevorzugte Dehydrierung aromatischer Alkohole in Gegenwart von aliphatischen Alkoholen.

Um die Rolle des Sauerstoffs im Reaktionsmechanismus der Oxidation abzuklären, wurden die organischen Wasserstoffakzeptoren durch Luftsauerstoff ersetzt. Als Modellreaktion wurde die Pd-katalysierte Umwandlung des Zimtalkohols in Argon und Luft gewählt (Kapitel 4). Die Untersuchungen zeigten, dass die Dehydrierung des Zimtalkohols unabhängig von der Gegenwart

von Sauerstoff auf dem gleichen Reaktionsweg ablaufen. Anhand der während der Oxidation abgelaufenen Nebenreaktionen (C=C Hydrierung und C–O Hydrogenolyse) liess sich beweisen, dass die Metalloberfläche trotz der Anwesenheit von Sauerstoff mit Wasserstoff bedeckt ist, was den Dehydrierungsmechanismus unterstützt. Die in Ar beobachtete Katalysatordeaktivierung wurde der Decarbonylierung des Produkts Zimtaldehyd und der Vergiftung des Katalysators durch Kohlenmonoxid zugeschrieben. Durch Luftzufuhr konnte das auf der Katalysatoroberfläche stark adsorbierende CO oxidiert und der Alkoholumsatz beträchtlich gesteigert werden. Entsprechend ist die oxidative Katalysatorregeneration ein Charakteristikum der Flüssigphasenoxidation von Alkoholen mit Luft.

Um die Gültigkeit des Dehydrierungsmechanismus zu untermauern, wurde der Oxidationszustand der Metallkomponenten in einem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator mit Hilfe der *in situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie während der oxidativen Dehydrierung von Zimtalkohol in Toluol beobachtet (Kapitel 5). Zu diesem Zweck wurde ein kleiner kontinuierlicher Reaktor entwickelt, der gleichzeitig auch als spektroskopische Zelle diente, in der die dynamischen Änderungen der Katalysatorstruktur verfolgt werden konnten. Für die simultane Bestimmung der katalytischen Eigenschaften wurde die GC-Analyse eingesetzt. Die Untersuchungen zeigten, dass Pd sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Sauerstoff in einem reduzierten Zustand vorhanden war.

Die *in situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde auch für die Bestimmung des Oxidationszustandes der Metallkomponenten in einem Bi–Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator während der Dehydrierung in He und oxidativen Dehydrierung von 1-Phenyl-Ethanol eingesetzt (Kapitel 6 und 7). In der Oxidation von Alkoholen erwiesen sich nur jene bimetallischen Katalysatoren als aktiv, in welchen der Promotor Bi an der Oberfläche von Pd deponiert war. Die Röntgenabsorptionmethoden zeigten, dass sich sowohl Pd als auch Bi während der Dehydrierung in He in metallischem Zustand befinden. Solange nach der Sauerstoffzufuhr der Sauerstofftransport zur Katalysatoroberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion war, blieben die Metalle reduziert. Sobald dieser Transport die Geschwindigkeit der Alkoholdehydrierung erreichte, wurden beide Metalle erfolgreich oxidiert. Letzteres führte aufgrund einer „Überoxidation“ zur Katalysatordeaktivierung. Stationäre Reaktionsbedingungen konnten mittels Luft statt Sauerstoff erreicht werden. Eine entscheidende Erkenntnis war, dass sich die Oxidationszustände von Bi und Pd miteinander änderten. Dementsprechend lässt sich der Promotoreffekt weder



auf einen (partiell) oxidierten Zustand ( $\text{Bi}^{n+}$ ) noch auf eine stärkere Sauerstoffadsorption an Bi zurückführen. Ein potentiell Modell welches den Promotoreffekt beschreibt, in Übereinstimmung mit den Resultaten, ist der sogenannte "geometric blocking effect". Dieses Modell beruht darauf, dass die kleineren aktiven Ensembles von Metallatomen für die Nebenreaktionen weniger aktiv sind als die grösseren. Dies hat zur Folge, dass die Bildung von deaktivierenden Nebenprodukten unterdrückt wird.

Um die Rolle der Promotoren näher zu beleuchten, wurde das Verhalten der verschiedenen promotierten und nicht-promotierten Katalysatoren in der Dehydrierung und oxidativen Dehydrierung von 1-Phenyl-Ethanol, 2-Oktanol und Zimtalkohol zu den entsprechenden Carbonylverbindungen untersucht (Kapitel 8). Es konnten drei Arten von Einflüssen der Promotoren unterschieden werden: (i) die Beschleunigung der Abspaltung von Wasserstoff (im Schritt der Dehydrierung), (ii) die Beschleunigung eines Vorganges, in dem der Sauerstofftransport direkt beteiligt ist, z.B. die Oxidation von Wasserstoff oder die oxidative Entfernung einer Oberflächen-Verbindung, wodurch freie aktive Zentren entstehen, und (iii) eine Kombination der letzten zwei Prozesse. Desweiteren lieferten diese Untersuchungen den ersten Hinweis für den Promotoreinfluss von Bi in Dehydrierungen in Abwesenheit von Sauerstoff.

Es wurde versucht mit der abgeschwächten Totalreflexions Infrarot (*engl.* ATR-IR) Spektroskopie einen vertieften Einblick in die Ursachen der häufig beobachteten Katalysatordeaktivierung in der Alkoholorxidation zu gewinnen. Obwohl die Decarbonylierung der Carbonylverbindungen sowohl von der Elektrochemie als auch von Oberflächenstudien unter UHV-Bedingungen bekannt ist, weiss man relativ wenig über den Prozess, der unter den für die Flüssigphasenoxidation von Alkoholen relevanten Bedingungen abläuft. Um den Einfluss der Bildung von CO auf die Vorgänge unter wirklichen *in situ* Bedingungen zu betrachten, wurde ATR-IR Spektroskopie an der katalytischen fest-flüssigen Grenzfläche angewandt (Kapitel 9 und 10). Die Experimente wurden in Cyclohexan als Lösungsmittel in An- und Abwesenheit von Sauerstoff über einem  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Katalysator durchgeführt, der in einer ATR-IR Durchflussreaktor-Zelle fixiert war. Die katalytische Aktivität wurde durch GC-Analyse der Reaktionslösung, die nach der Reaktorzelle gesammelt wurde, verfolgt.

Die *in situ* ATR-IR spektroskopischen Studien der Umwandlung des Benzylalkohols zeigten ein komplexes Netzwerk von verschiedenen Reaktionen, wie die Dehydrierung zu Benzaldehyd, dessen Decarbonylierung, die Oxidation

von Wasserstoff und CO auf Pd, und die Pd- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalysierte Bildung von Benzoesäure. Die kontinuierliche Bildung von CO und dessen oxidative Entfernung von der Oberfläche ergaben eine konstante CO-Bedeckung von Pd während der Oxidation von Benzylalkohol. Erstaunlicherweise bildete sich Benzoesäure schon während der Anfangsperiode der Reaktion, blieb aber stark auf dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger adsorbiert. Aus diesem Grund konnte dieses Produkt im flüssigen Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden. Um die Kohlenwasserstoff-Fragmente zu entfernen war eine reduktive Behandlung mit Wasserstoff notwendig, während die Entfernung von CO Sauerstoff benötigte.

Um den Einfluss der molekularen Struktur der Alkohole zu studieren wurden die spektroskopischen Untersuchungen mit fünf weiteren primären und sekundären aromatischen und aliphatischen Alkoholen durchgeführt. Die Messungen zeigten, dass die aus den primären Alkoholen (1-Oktanol und Zimtalkohol) entstehenden Aldehyde auf Pd decarbonylierten, im Gegensatz zu den Ketonen (2-Oktanon, Cyclohexanon und Acetophenon), die stabil blieben. Anhand der mittels *in situ* ATR-IR entdeckten Decarbonylierungsreaktionen und der trotz der Anwesenheit von Sauerstoff ablaufenden hydrierungsartigen Nebenreaktionen wurde sowohl der reduzierte Zustand von Pd als auch die Gültigkeit des Dehydrierungsmechanismus bestätigt.

Die Allgemeingültigkeit des klassischen Dehydrierungsmechanismus der Alkoholorxidation über Katalysatoren, die auf Elementen aus der Pt-Gruppe basieren, konnte bestätigt werden. Als eine Verfeinerung dieses Modells wurde vorgeschlagen, dass die Hauptrolle von Sauerstoff in der Oxidation von primären Alkoholen die Entfernung von deaktivierenden Oberflächenverbindungen ist. Basierend auf diesen Resultaten ist die Gültigkeit von vielen kinetischen Modellen, die für die Beschreibung des katalytischen Verhaltens der Metalle aus der Pt-Gruppe in Alkoholorxidation entwickelt wurden, fragwürdig. Ihr Versagen beruht darauf, dass die teilweise durch Zerfallsprodukte von Aldehyden bedeckten aktiven Zentren in diesen Modellen nicht beachtet wurden.