

# POTENTIAL OF GOLD-BASED CATALYSTS FOR CATALYTIC OXIDATION WITH OXYGEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von

PETER SEBASTIAN HAIDER

Dipl.-Ing (Univ.), Technische Universität München

Geboren am 04.09.1980

Trostberg (Deutschland)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Baiker

Prof. Dr. A. Wokaun

# Summary

The application of gold in the field of catalysis has received great attention in the past years. This doctoral thesis aims at the elucidation of several phenomena of heterogeneous Au catalysts by analyzing every step of the catalyst's "life" and includes the preparation of the catalysts, results from catalytic testing as well as *in situ* spectroscopic studies using infrared spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy. Additionally, the materials were selectively poisoned in order to derive conclusions about their active sites in oxidation and hydrogenation reactions.

In chapter 2 and 3, the effect of the support material on the activity of Au catalysts is analyzed. The test reaction used here is the aerobic oxidation of alcohols, in particular 1-phenylethanol. However, the catalytic system presented here also shows remarkable activity and selectivity in the oxidation of various other aromatic and aliphatic, primary and secondary alcohols. As the aerobic oxidation of alcohols is often facilitated in the presence of a base, the starting idea was to prepare a basic support with the hydrotalcite-like composition  $\text{Cu}_a\text{Mg}_b\text{Al}_c\text{O}_x$  and compare the activity of this system with rather conventional supports like  $\text{CeO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ . The preparation of a large amount of chemically different supports is carried out using Flame Spray Pyrolysis (FSP). In this technique, an organic solution containing the appropriate amounts and ratios of the desired components is dispersed through a nozzle and ignited: the solid material can then be collected using e.g. a filter.

It is found that the addition of Cu to the material markedly enhances the oxidation activity. If however materials were prepared without Mg, the conversion dropped again indicating a concerted effect of Mg and Cu in the support. The effect of changes in the composition on the surface properties was analyzed by employing the base-catalyzed decomposition of diacetone alcohol (4-hydroxy-4-methylpentan-2-one, DAA) as a test reaction and by  $\text{CO}_2$  adsorption followed *in situ* by means of Attenuated Total Reflection Infrared (ATR-IR) Spectroscopy using the Modulation Excitation Spectroscopy (MES) approach. From the results of the decomposition of DAA, it emerges that the addition of Cu does not lead to a strong loss in surface basicity. Using ATR-IR, the solid-liquid interface can be monitored.

The addition of Cu produces more complex spectra: the pattern of CO<sub>2</sub> adsorption changes from mainly bidentate carbonates to a spectrum containing additionally monodentate bands indicating a change of surface basicity upon Cu promotion.

In chapter 4, the effect of the Au particle size on the activity and selectivity of the catalyst in the aerobic oxidation of benzyl alcohol is investigated. The most challenging aspect within this analysis is the synthesis of particles of different size, but with similar morphology. Monodisperse colloids were prepared by the reduction of HAuCl<sub>4</sub> with THPC (tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium chloride), an alteration in the particle size was achieved by variation of the ratio of all components. In contrast to hydrogenation reactions or the oxidation of CO, an optimum in activity was observed for larger particles (6.9 nm) while smaller and bigger particles showed inferior activity. Identical trends for the activity – particle size relationship were found using Au/CeO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> for the reaction at atmospheric pressure in conventional solvents (mesitylene, toluene) as well as under supercritical conditions (scCO<sub>2</sub>). Interestingly, the selectivity to benzaldehyde was superior in supercritical CO<sub>2</sub> compared to conventional solvents.

The oxidation state of the active species plays a crucial role in heterogeneous catalysis and is also addressed (chapter 5). *In situ* XANES experiments using various Au catalysts with distinctly different properties were performed. The catalytic conversion was monitored with an IR spectrometer equipped with a transmission cell. The conversion could be determined by following the characteristic vibrations of the oxidation product of 1-phenylethanol: acetophenone shows a pronounced  $\nu(\text{C}=\text{O})$  signal. The catalyst Au/Cu<sub>3</sub>Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub> exhibited a very stable oxidic Au species – probably Au<sup>3+</sup> – even in presence of the reactant, 1-phenylethanol. However, a slight reduction was observed by closely monitoring the white line under reaction conditions. This phenomenon was accompanied by a very slight increase in the catalytic conversion indicating that Au<sup>0</sup> is the active species. The second catalyst – Au on a CeO<sub>2</sub> support containing 20 wt% CuO – also showed ionic gold in the fresh state. However, when the reaction mixture was admitted to the catalyst bed immediate reduction of Au occurred and no ionic Au species were evidenced during the course of the reaction. Au/CeO<sub>2</sub> showed an apparent discrepancy to the two previously mentioned catalytic systems: The quick reduction

of Au was accompanied by a decrease in catalytic conversion. However, thanks to the *simultaneous* recording of the catalytic activity, this apparent discrepancy could be resolved: By Applying Factor Analysis (FA) calculations, it became apparent that the reduction in catalytic activity *cannot* be attributed to the reduction of Au but probably has a different origin.

In the final chapter, selective poisoning of active sites has been employed to gain some insight into the structure sensitivity of Au catalyzed reactions. Two thiols have been added to oxidation and hydrogenation reactions using Au/TiO<sub>2</sub> and Au/CeO<sub>2</sub>, each with two different particle sizes (2.1 nm and 6.9 nm). n-Octadecanethiol (n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>SH) led to a quick deactivation in the oxidation of benzyl alcohol but had only a mild poisoning effect on the hydrogenation of ketopantolactone (KPL, Dihydro-4,4-dimethyl-2,3-furandione). The opposite trend was obtained for the second thiol used, mercaptoacetic acid (MAA, 2-mercaptoethanoic acid). *In situ* ATR-IR measurements, thermogravimetric desorption measurements and DFT calculations were used to investigate the nature of ODT and MAA adsorption on the Au catalysts. During the course of adsorption, ODT first binds to crystal facets of the Au particles and later forms reversibly bound species on the surface, likely adsorbing on edge and corner sites. On the other hand, MAA strongly binds to the edge and corner sites, as reflected by the strength of the adsorption energy obtained by DFT calculations. The results from this selective site blocking suggest that the hydrogenation reaction which occurs at higher reaction rate on the smaller particles is mainly catalyzed by low-coordinated Au atoms such as corners and edges. In contrast, the aerobic oxidation of benzyl alcohol exhibits higher activity on the larger colloids *and* is stronger suppressed by the addition of ODT. These findings indicate that different active sites are involved in aerobic oxidation of benzyl alcohol and the hydrogenation of ketopantolactone and underline the importance of a structural tailoring of the active gold particles for a specific reaction.

# Zusammenfassung

Die Verwendung von Gold auf dem Gebiet der Katalyse hat in den letzten Jahren grosse Beachtung gefunden. Die hier vorliegende Doktorarbeit zielt darauf ab verschiedenste Aspekte von Gold-Katalysoren zu beleuchten indem sämtliche Schritte im „Leben“ eines Katalysators analysiert werden – von der Herstellung der Materialien über ausführliche katalytische Tests hin zu spektroskopischen *in situ* Studien unter Verwendung von Infrarot-Spektroskopie und Röntgen-Absorptions-Spektroskopie. Zusätzlich wurden die verwendeten Materialien selektiv vergiftet um Aussagen über die aktiven Zentren des Katalysators in Oxidations- und Hydrierungsreaktionen machen zu können.

In Kapitel 2 und 3 werden die Auswirkungen des Trägermaterials auf die Aktivität der Gold-Katalysatoren untersucht. Die verwendete Testreaktion ist die Oxidation von Alkoholen mit molekularem Sauerstoff, im Speziellen die Oxidation von 1-Phenylethanol. Allerdings zeigt das hier vorgestellte katalytische Material auch bemerkenswerte Aktivität und Selektivität in der aeroben Oxidation einer Reihe von aromatischen und aliphatischen, primären und sekundären Alkoholen.

Die Oxidation von Alkoholen wird häufig durch den Zusatz einer Base erleichtert. Die anfängliche Idee war es somit einen festes basisches Material mit Hydrotalcit-artiger Zusammensetzung als Katalysatorträger zu verwenden ( $\text{Cu}_a\text{Mg}_b\text{Al}_c\text{O}_x$ ), das neben den konventionellen Oxiden  $\text{CeO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  als Träger eingesetzt wurde. Die Herstellung einer grossen Anzahl von verschiedensten Trägermaterialien wurde mit Hilfe der Flame Spray Pyrolysis (FSP, Flammen Sprühpyrolyse) durchgeführt. Hierbei wird eine organische Lösung, in der sich die entsprechenden Komponenten in der gewünschten Zusammensetzung befinden, durch eine Düse dispergiert und das entstehende Aerosol gezündet: Das Material kann dann oberhalb der Flamme gesammelt werden, etwa mit Hilfe eines Filters.

Die Beimischung von Cu erhöht die katalytische Aktivität beträchtlich, wenn allerdings die Träger ohne Magnesium hergestellt werden, sinkt diese wieder ab. Dies lässt auf einen konzertierten Effekt zwischen Cu and Mg schliessen. Die Auswirkungen der Trägerzusammensetzung auf die basischen

Oberflächeneigenschaften wurden mittels der basenkatalysierten Spaltung von Diaceton-Alkohol (4-Hydroxy-4-methyl-pentan-2-on) analysiert: Die Beimischung von Cu führt nicht zu einem starken Absinken der Oberflächenbasizität. Weiterhin wurde die Adsorption von CO<sub>2</sub> auf der Oberfläche des Trägermaterials mittels *in situ* ATR-IR unter Verwendung des MES Ansatzes studiert. Die Beimischung von Cu führt zu einem komplexeren IR-Spektrum in der Adsorption von CO<sub>2</sub>: neben zweizählig gebundenen Carbonaten wurden zusätzlich monodentat (einzählig) gebundene Spezies gefunden.

In Kapitel 4 wird der Effekt der Au Partikelgrösse auf die katalytische Aktivität und Selektivität in der Oxidation von Benzylalkohol untersucht. Die grösste Herausforderung besteht hier in der Wahl eines geeigneten Systems zur Herstellung von Au-Partikeln verschiedener Grösse: Monodisperse Au-Kolloide wurden durch die Reduktion von HAuCl<sub>4</sub> mit THPC (Tetrakis-hydroxymethyl phosphonium chlorid) synthetisiert und eine Steuerung der Partikelgrösse wurde durch eine Veränderung der Verhältnisse aller beteiligten Chemikalien erreicht. Im Gegensatz zu Hydrierungsreaktionen und der Oxidation von CO fand sich für die Oxidation von Alkoholen ein Aktivitätsoptimum für mittelgrosse Partikel (6.9 nm). Sowohl kleinere als auch grössere Partikel zeigten geringere Aktivität. Gleiche Zusammenhänge zwischen Partikelgrösse und Aktivität wurden für Au/TiO<sub>2</sub> und Au/CeO<sub>2</sub> gefunden, dies sowohl bei Atmosphärendruck in den Lösungsmitteln Toluol und Mesitylen (1,3,5-Trimethyl-benzol) als auch unter überkritischen Bedingungen in scCO<sub>2</sub>. Die Selektivität hingegen wurde nur schwach von der Partikelgrösse beeinflusst und wird vor allem von den Reaktionsbedingungen dominiert. Interessanterweise war die Selektivität unter überkritischen Bedingungen höher als in den herkömmlichen Lösungsmitteln.

Der Oxidationszustand der aktiven Spezies spielt auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse eine wichtige Rolle (Kapitel 5). *In situ* XANES Experimente unter Verwendung unterschiedlicher Au Katalysatoren wurden durchgeführt. Die katalytische Aktivität wurde mittels eines zusätzlichen IR Spektrometers gemessen, das mit einer Transmissions-Durchflusszelle ausgestattet war: Somit konnte der Umsatz in der Oxidation von 1-Phenylethanol analysiert werden in dem die

charakteristische  $\nu(\text{C}=\text{O})$  Schwingung des Oxidationsproduktes Acetophenon gemessen wurde. Der Katalysator  $\text{Au}/\text{Cu}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{O}_x$  zeigte eine sehr stabile oxidische Au Spezies, wahrscheinlich  $\text{Au}^{3+}$ , dies sogar in Gegenwart des Edukts, 1-Phenylethanol. Unter Beobachtung der „white line“ dieser Spezies wurde eine geringe Reduktion während der Reaktion gemessen. Zeitgleich zeigte die katalytische Aktivität einen geringen Anstieg, was auf  $\text{Au}^0$  als aktive Spezies schliessen lässt. Das zweite Material, das hier analysiert wurde, Au geträgert auf  $\text{CeO}_2$  mit 20 wt%  $\text{CuO}$ , zeigte zu Beginn der Messung ebenfalls oxidische Au Spezies. Als die Reaktanden in die Messzelle geleitet wurden ergab sich jedoch eine schnelle Reduktion zu  $\text{Au}^0$ . Es wurden hier während der Reaktion bei konstantem katalytischen Umsatz keine oxidischen Spezies gemessen. Ein anscheinender Widerspruch zu diesem Trend zeigte sich auf  $\text{Au}/\text{CeO}_2$ : Die schnelle Reduktion von Au wurde hier von einer Abnahme der katalytischen Aktivität begleitet. Allerdings konnte dank der *gleichzeitigen* Analyse von Oxidationszustand und katalytischer Aktivität dieser Widerspruch aufgelöst werden: Die Analyse der Daten mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse zeigte eindeutig dass die katalytische Aktivität hier nicht mit der Oxidationsstufe korreliert werden kann sondern auf andere Gründe zurückgeführt werden muss.

Im letzten Kapitel wurde eine selektive Blockierung der aktiven Zentren des Au Katalysators durchgeführt um Informationen über die Struktursensitivität von Au-katalysierten Reaktionen zu erhalten. Zwei Thiole wurden zu  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  und  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  (Partikelgrösse jeweils 2.1 und 6.9 nm) in Oxidations- und Hydrierungsreaktion zugefügt. n-Oktadecanthiol ( $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$ ) führte zu einer schnellen Deaktivierung des Materials in der Oxidation von Benzylalkohol, zeigte aber nur einen milden Einfluss auf die Aktivität in der Hydrierung von Ketopantolacton (KPL, Dihydro-4,4-dimethyl-2,3-furandione). Der gegenläufige Trend wurde bei der Verwendung des zweiten Thiols, Mercapto-Essigsäure (MAA, 2-Mercapto-ethansäure) festgestellt. *In situ* ATR-IR-Messungen, thermogravimetrische Desorptionsmessungen und DFT-Rechnungen wurden verwendet um die Adsorption von MAA und ODT auf dem Katalysator zu studieren. Während der Adsorption bindet ODT zuerst auf die kristallinen Flächen der Au Partikel und bildet in einem späteren Schritt reversibel gebundene Spezies,

wahrscheinlich an den Ecken und Kanten des Partikels. Andererseits bindet MAA sehr stark auf Ecken und Kanten, wie etwa durch die Adsorptionsenergie gezeigt werden konnte, die mittels DFT-Rechnung ermittelt wurde. Diese Resultate weisen darauf hin, dass die katalytische Hydrierung auf heterogenen Au Katalysatoren – die schneller auf kleineren Partikeln abläuft – hauptsächlich von niedrig koordinierten Au Atomen katalysiert wird wie sie etwa an Ecken und Kanten der Partikel zu finden sind. Die Oxidation von Benzylalkohol hingegen zeigt eine grössere Aktivität auf den grösseren Partikeln *und* wird zusätzlich noch stärker durch ODT als durch MAA vergiftet. Diese Resultate weisen auf unterschiedliche aktive Zentren in der Oxidation von Benzylalkohol und in der Hydrierung von Ketopantolacton hin und unterstreichen die Wichtigkeit einer massgeschneiderten Struktur von geträgerten Au Partikeln um optimale Aktivität zu erreichen.