



Doctoral Thesis

Design of New Nanostructured Catalysts for Selective Hydrogenations in Flow

Author(s):

Vilé, Gianvito

Publication Date:

2015

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010594041> →

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](#).

DISS. ETH NO. 23087

Design of New Nanostructured Catalysts for Selective Hydrogenations in Flow

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

GIANVITO VILÉ

M.Sc. in Chemical Engineering, Politecnico di Milano, Italy
born on 26.11.1987
citizen of Italy

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Javier Pérez-Ramírez, examiner
Prof. Dr. Maksym Kovalenko, co-examiner
Prof. Dr. Núria López, external co-examiner

2015

Summary

Heterogeneously-catalyzed hydrogenations lie at the heart of many industrial processes. However, the archetypal catalysts applied for more than six decades have been developed in empirical ways, using ‘trial-and-error’ approaches. These materials consist of nanoparticles with high metal loadings, modified with toxic poisons and deposited on inert supports. The size of the metallic phase, its morphology, and composition are not well controlled. For instance, the hydrogenation of alkynes and nitroarenes, widely employed in the manufacture of drugs, vitamins, fragrances, pigments, polymers, and agrochemicals, are industrially catalyzed by supported Pd and Pt particles modified with lead and/or vanadium. The presence of these toxic elements poses severe limitations on the sustainability and future utilization of these technologies.

To address the increasing regulatory requirements on health, safety, and the environment, new catalytic solutions need to be established. In this context, the hydrogenation field has experienced a new research impetus in the last decade. New developments and discoveries were prompted by advances in materials synthesis, characterization, testing, and molecular modeling. This thesis contributes to this interest and addresses one of the major challenges ahead: can we design novel heterogeneous catalysts that are selective, atom-efficient, poison-free, and have the potential to replace state-of-the-art materials? To answer this question, the hydrogenation of alkynes and nitroarenes are targeted as two industrially-relevant reactions. The research work has involved the identification and understanding of suitable catalytic systems for operation in gas and liquid phase.

With respect to the gas phase, the established concept that unconventional metals cannot catalyze in a selective manner hydrogenations due to a limited H₂ splitting ability is discarded. Using novel synthetic procedures, highly active and selective Ag-based catalysts featuring well-defined surface defects have been identified. The tailored materials exhibit catalytic properties unobservable over the bulk metal. Aided by Density Functional Theory, new kinetic fingerprints are determined, which broaden the mechanistic diversity of gas-phase catalyzed hydrogenations. In the search for alternative active phases, the unprecedented performance of

nanostructured ceria, a pure and abundant metal oxide, in ethyne and propyne hydrogenation is also rationalized. This is attributed to the unique redox and structural properties of ceria, which enables hydrogen activation. Despite its selective character, high operating temperatures are required in the reactions. This drawback, however, can be overcome by doping CeO_2 with Ga and In. This boosts the gas-phase hydrogenation performance, preserving the selectivity towards the alkene.

Regarding liquid-phase applications, unmodified and alloyed palladium are compared with Ag, Au, CeO_2 , and ligand-modified Pd catalysts in the hydrogenation of alkynes and alkynols. Although Ag, Au, and CeO_2 are selective to the desired product and poison-free, the higher temperatures and pressures required to achieve a significant conversion may limit their exploitation at industrial scale, due to the limited thermal stability of many fine chemical and pharmaceutical reactive intermediates. On the other hand, the chemo- and stereoselectivity of the ligand-modified Pd nanoparticles match (and in some cases even exceed) the performance of the alloyed catalyst. Theoretical calculations are employed to derive structure-performance relationships. The results are finally generalized to other ligand-modified catalysts (Pt-based) for the chemoselective hydrogenation of nitroarenes.

The acquired molecular understanding paves the way for the design of a stable single-site palladium catalyst for alkyne and nitroarene hydrogenation. This material is obtained by embedding individual palladium atoms into the cavities of a C_3N_4 support. The high activity of the material with respect to typical nanoparticle-based catalysts, the outstanding degree of product selectivity, and its resistance to leaching are ascribed through Density Functional Theory to the isolation of the active site where the reaction takes place. Thus, this result highlights the potential of site isolation in hydrogenation research.

The findings presented in this thesis have been obtained through an integrated approach which includes catalyst syntheses, advanced characterizations, kinetic studies, and molecular modeling (Density Functional Theory, classical and first-principles Molecular Dynamics). In particular, the use of a high-throughput flow chemistry micro-reactor enables accelerated catalyst testing and quantitative kinetic studies under steady state. Overall, the work substantially enriches the mechanistic understanding of catalyzed hydrogenations and offers

a wide perspective of the rules governing the design of advanced nanostructured catalysts for this family of reactions.

Zusammenfassung

Heterogen-katalysierte Hydrierungen sind von zentraler Bedeutung für zahlreiche industrielle Prozesse. Die ursprünglichen Katalysatoren, die seit mehr als sechs Jahrzehnten verwendet werden, wurden empirisch mit der trial-and-error-Methode entwickelt. Diese Materialien bestehen aus Nanopartikeln mit hoher Metallbeladung, die mit giftigen Stoffen modifiziert und auf inaktiven Trägermaterialien immobilisiert werden. Grösse, Morphologie und Zusammensetzung der Metallphasen sind hierbei jedoch nur bedingt kontrollierbar. Die in der Herstellung von Medikamenten, Vitaminen, Düften, Pigmenten, Polymeren und Agrarchemikalien weit verbreiteten Hydrierungen von Alkinen und Nitroaromaten werden durch geträgerte Pd- und Pt-Partikel katalysiert, die mit Blei und/oder Vanadium modifiziert werden. Das Vorhandensein letzterer schränkt die Nachhaltigkeit und die künftige Verwendung dieser Technologien aufgrund ihrer Toxizität massiv ein.

Da die rechtlichen Anforderungen an Gesundheit, Sicherheit und Umweltschutz steigen, müssen Lösungen für neue Katalysatoren gefunden werden. Aus diesem Grund erlebte die Erforschung katalytischer Hydrierungen in den vergangenen zehn Jahren neuen Aufschwung. Neue Entdeckungen und Entwicklungen wurden durch Fortschritte in der Materialsynthese, den Charakterisierungsmethoden, der Reaktorkonzeption und der molekularen Modellierung ermöglicht. Die vorliegende Arbeit leistet diesbezüglich einen Beitrag und beschäftigt sich hierbei mit dem folgenden Hauptproblem: Können wir neue heterogene Katalysatoren entwickeln, die selektiv, atom-effizient und frei von giftigen Stoffen sind sowie das Potenzial haben, herkömmliche Materialien zu ersetzen? Anhand der Alkin- und Nitroarene-Hydrierung als zwei bedeutsame Fallbeispiele der chemischen Industrie soll diese Frage beantwortet werden. Diese Forschungsarbeit beinhaltet die Identifizierung und das Verständnis geeigneter, katalytischer Systeme für die Reaktionsführung sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase.

In Bezug auf die Gasphase wird das bisherige Konzept verworfen, nach dem unkonventionelle Metalle unselektiv für Hydrierungen seien, weil sie H_2 nur bedingt spalten könnten. Mithilfe neuer Syntheserouten wurden hochaktive und selektive Ag-basierte Katalysatoren mit klar definierten Oberflächendefekten gefunden. Diese massgeschneiderten

Materialien zeigen bisher unbeobachtete, katalysatorische Eigenschaften bei Massenmetallen. Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie werden neue kinetische 'Fingerabdrücke' bestimmt, welche die mechanistische Diversität der Gasphasen-Hydrierung vergrößern. Auf der Suche nach alternativen aktiven Phasen wird die unvorhergesehene Aktivität von nanostrukturiertem Ceroxid - einem reinen und häufig vorkommenden Metalloxid - bei Ethin- und Propin-Hydrierungen erklärt werden, welche mit dem einzigartigen Redoxverhalten und den Struktureigenschaften des Ceroxids zusammen, die die Aktivierung von Wasserstoff ermöglichen. Trotz seiner hohen Selektivität werden hohe Betriebstemperaturen für die Reaktionen benötigt. Dieser Nachteil kann jedoch mit der Ga- und In-Dotierung des CeO_2 beseitigt werden. Dies verstärkt die Hydrierungsaktivität in der Gasphase bei tieferen Temperaturen bei gleichzeitiger Bewahrung der Alken-Selektivität.

Bezüglich der Flüssigphasenanwendungen werden Struktur und Reaktivität von reinem und legiertem Palladium mit Ag, Au, CeO_2 und ligandenbedeckten Pd-Katalysatoren in der Hydrierung von Alkinen und Alkinolen verglichen. Obwohl Ag, Au und CeO_2 einerseits selektiv zu den erwünschten Produkten führen und zudem nicht-toxisch sind, werden höhere Temperaturen und Drücke benötigt. Dies limitiert deren industrielle Anwendung aufgrund der begrenzten thermischen Stabilität vieler Feinchemikalien und reaktiver pharmazeutischer Zwischenprodukte. Andererseits entsprechen (und in gewissen Fällen sogar übersteigen) die Chemo- und Stereoselektivität der ligandenbedeckten Pd-Nanopartikel der Aktivität der legierten Katalysatoren. Theoretische Berechnungen lassen Schlussfolgerungen auf Struktur-Aktivitätsbeziehungen zu, um die beobachteten Selektivitäten verstehen zu können. Die Resultate werden anhand anderer ligandenbedeckten (Pt-basierter) Katalysatoren für die chemoselektive Hydrierung von Nitroaromaten verallgemeinert.

Das so erworbene molekulare Verständnis ebnete den Weg für die Entwicklung eines stabilen 'single-site' Palladium-Katalysators für die Alkin- und Nitroaromaten-Hydrierung. Das Material wurde durch die Einbettung einzelner Palladium-Atome in die Hohlräume des C_3N_4 -Trägermaterials hergestellt. Seine im Vergleich zu gewöhnlichen nanopartikelbasierten Katalysatoren hohe Aktivität, der aussergewöhnlich hohe Grad an Produktselektivität und seine Beständigkeit gegenüber der Auslaugung werden durch die Dichtefunktionaltheorie der Isolation

der aktiven Zentren, wo die Reaktion stattfindet, zugeschrieben. Dieses Resultat unterstreicht das Potenzial der Isolation von aktiven Zentren für die Forschung der Hydrierungsreaktionen.

Die in dieser Untersuchung vorgelegten Ergebnisse verfolgen einen integrierten Ansatz, welcher die Katalysatorsynthesen, Charakterisierungsmethoden, Kinetikstudien und molekularen Modellierungen (Dichtefunktionaltheorie, klassische und *ab initio* Molekulardynamik) beinhaltet. Insbesondere der Gebrauch kontinuierlicher Hochdurchsatz-Mikroreaktoren ermöglicht schnellere katalytische Tests und quantitative kinetische Studien unter stationären Bedingungen. Insgesamt bereichert diese Arbeit das mechanistische Verständnis der heterogen-katalysierten Hydrierungen und bietet vielfältige Anleitungen für die Entwicklung fortschrittlicher nanostrukturierter Katalysatoren für diese Art von Reaktionen.