

Synthesis, characterization and catalytic properties of titanium-containing molecular sieves

Doctoral Thesis

Author(s):

Ferrini, Cristina Carmela

Publication date:

1993

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000916635>

Rights / license:

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

DISS. ETH No. 10078

Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Titanium-containing Molecular Sieves

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

Presented by
Cristina Carmela Ferrini
Dipl. Chem.-Ing. ETH Zürich
born 16 July 1965
citizen of Frasco, TI

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. R. Prins, examiner
Dr. H. Kouwenhoven, co-examiner

Zurich, 1993

ABSTRACT

The investigations described in this thesis are concerned with Titanium-Silicalite-1 (TS-1). TS-1 is a Ti containing microporous material related to zeolites. The incorporation of titanium in the MFI crystal lattice results in a material without ion-exchange properties, considerably changed sorption characteristics and catalytic properties. TS-1 catalyses the selective partial oxidation of a variety of organic substrates by aqueous hydrogen peroxide. Examples of catalysed reactions are the epoxidation of olefins, the hydroxylation of aromatics, the oxidation of alcohols to aldehydes and ketones and the oxidation of alkanes. The selective oxidation on TS-1 represents new catalytic chemistry, which is at the basis of important innovations in partial oxidation technology. It is demonstrated that H_2O_2 can be a very selective oxidising agent when proper catalysts and conditions are used. TS-1 catalysed reactions with H_2O_2 could compete with oxidation processes in which alkyl-hydroperoxides are used as oxidants or could constitute an alternative to catalysts in oxidation processes which already use H_2O_2 . Moreover, the oxidation with TS-1 is the first example of application of heterogeneous liquid phase oxidation.

The increasing environmental constraints stimulate the use of catalytic oxidations in fine chemical manufacture. Many catalytic oxidation processes in the fine chemicals manufacture are confined to the liquid phase due to the high boiling points and limited thermal stability of the products. Mainly homogeneous catalytic liquid phase oxidation is applied. The use of heterogeneous catalysts in liquid phase oxidations may offer several advantages, e.g. ease of recovery and recycling and enhanced catalyst stability.

The synthesis of titanium containing molecular sieves and their characterization are described. An attempt to introduce titanium atoms in other zeolite lattices was made.

The morphology and chemical compositions of the samples are investigated by X-ray diffraction, electron microscopy and chemical analysis, and the nature of the titanium phases is studied by infrared, diffuse reflectance, Raman and EXAFS spectroscopy. The catalytic behaviour of the samples in the oxidation of n-hexane by aqueous hydrogen peroxide is investigated and discussed based on the physicochemical data. The formation of titanium peroxo complexes was assessed. The hydroxylation of phenol was used to establish a reproducible standard reaction procedure. A new *p*-selectivity for this reaction is described. The influence of experimental conditions is examined and discussed.

Selective catalytic oxidation with TS-1 has already proved of industrial interest in the phenol hydroxylation and the cyclohexanone ammoxidation. When other industrial applications are considered, many factors have a large impact on the final economic evaluation, e.g. availability and prices of raw materials and of H_2O_2 , value of products

and by-products and investments required. H_2O_2 is for less valuable oxidation products a quite expensive oxidant compared to oxygen. A process that integrates the hydrogen peroxide production based on the anthrahydroquinone cycle and the oxidation with TS-1 is proposed.

ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit wurde von der aussergewöhnlichen Aktivität und Selektivität von TS-1 in partiellen Oxidationsreaktionen mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel, und von der umweltschutzbedingten Tendenz der Feinchemikalienindustrie, katalytische Oxidationen anzuwenden, angeregt. Industriell werden Oxidationen oft mit teuren und oft umweltschädlichen Reagenzien durchgeführt. Katalytische Oxidationen mittels H_2O_2 sind eine angemessenere Lösung. Das Interesse in der Entwicklung dieses einzigartigen Katalysators ist deswegen sehr gross sowohl aus finanziellen als auch aus ökologischen Gründen.

Die hydrothermale Synthese von TS-1 wurde zum ersten Mal 1983 von Taramasso und Mitarbeiter in der Patentliteratur veröffentlicht. Die Synthese wird unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass die Reinheit aller Edukte eine entscheidende Rolle spielte. In Kapitel 1.2 wurde eine breite Palette von Syntheseparameter getestet, um die ungewöhnlichen Eigenschaften von TS-1 studieren zu können. Durch diese Resultate wurde ein besseres Verständnis der wichtigsten Faktoren, die diese Synthese beeinflussen, gewonnen. Damit konnte man andere verwandte Materialien synthetisieren. Dazu wurde einen Syntheseweg gefunden, der, trotz unreiner Edukte, Ti-Substitution im Gerüst ermöglicht.

Die Herstellung eines Ti-substituierten Derivats von ZSM-5 ist auch durch eine geeignete nachträgliche Modifizierung möglich. Im Gegensatz zu Literaturresultaten gab die Titanisierung in der Flüssigphase in Anwesenheit von Ammoniumhexafluorotitanat keine Gerüstsubstitution von Titan. Andererseits, wie im Kapitel 2.1 angegeben, konnte gezeigt werden, dass die Ti-Umgebung in einem mit $TiCl_4$ in der Gasphase titanisierten ZSM-5 gleich wie bei einer durch direkte Synthese vorbereiteten TS-1 Probe ist.

Ti-substituierte Derivate anderer (grossporiger) Zeolithe wurden durch sekundäre Synthese hergestellt. Die Synthese von Ti-enthaltenden Y- und Beta- Zeolithen ist im Kapitel 2.1 beschrieben. Die Resultaten der Charakterisierung zeigten sowohl Ti-Substitution im Gerüst, als auch Titanoxid-Ablagerung in den Poren. Es wurde gefunden, dass die mit $TiCl_4$ behandelten Y- und Beta- Zeolithen die Phenol Hydroxylierung selektiv zu den *p*-Produkten katalysieren. Die Anwesenheit der kleinen Titanoxid-Teilchen in den Poren wird für diesen Selektivitätseffekt verantwortlich gemacht. Ein anderer wichtiger Aspekt ist, dass kleine Teilchen ganz andere katalytische Eigenschaften als grössere Teilchen besitzen können. Ihre Anwesenheit, zusammen mit Gerüstsubstitution, kann neue katalytische Eigenschaften bewirken (z.B. Bifunktionalität). Anlagerung von Titanoxid-Teilchen bei der Titanisierung wurde für ZSM-5 nur bei längerer Behandlung festgestellt, bei Y und Beta hingegen war der grösste Teil von Titan angelagert. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch $TiCl_4$ -Behandlung

sowohl Gerüst- als auch nicht-Gerüst-Eigenschaften, je nach Porengröße des Zeolithen, Temperatur und Zeit der Behandlung, modifiziert werden können.

Die in Zeolithporen angelagerten Metalloxid-Partikel öffnen ein interessantes, noch unerforschtes Gebiet für die Anwendung von Zeolithen als "advanced materials". Die erfolgreiche Anlagerung von Rutil-Teilchen in Zeolith Y ist eines der ersten Beispiele von halbleitenden-Oxid Aggregaten in Zeolithporen.

Die in Kapitel 3 beschriebenen Versuche, zusammen mit den revidierten Literaturdaten, zeigen, dass Titaniumperoxokomplexe, gebildet an den isolierten Ti-Atomen, die aktiven Zentren der Oxidationsreaktionen sind.

Es wurde gezeigt, dass Säuren und Verunreinigungen einen starken negativen Einfluss auf die Phenol-Hydroxylierung ausüben. Der Reaktionsverlauf wird durch Neben- und Folgereaktionen und Kondensationsreaktionen der Produkte beträchtlich kompliziert. Eine Interpretation der Resultate, wie und warum die verschiedenen Faktoren die Reaktion beeinflussen, ist sehr schwierig. Deswegen ist die Phenoloxidation nicht geeignet als Standard-Testreaktion.

Einige mechanistische Aspekte der n-Hexan-Oxidation mittels TS-1 wurden beim Variieren der Reaktionsparameter untersucht. Die Resultaten können gut mit dem Modell vom Titanhydroperoxid als aktives Zentrum erklärt werden. Dank der einfacheren Durchführung und Resultatinterpretation wurde die n-Hexan-Oxidation als Testreaktion vorgeschlagen.

Die Anwendung von TS-1 für selektive Oxidationen hat viele wichtige Vorteile gegenüber nicht-zeolithischen oder homogenen Katalysatoren. Heterogen katalysierte Reaktionen sind ökologisch tragbarer, da sie keine kontaminierten Produktströme verursachen. Zeolithkatalysierte Reaktionen sind technisch einfacher und geben keine Trennungsprobleme. TS-1 hat dazu den Vorteil der Formselektivität. Mit der Verwendung von H_2O_2 als Oxidationsmittel wird Wasser als Nebenprodukt gebildet was eine umweltfreundlichere Lösung ist. Andere Katalysatoren sind mit Wasserstoffperoxid aktiv, benötigen aber viel konzentriertere H_2O_2 Lösungen. Ein Nachteil von Wasserstoffperoxid ist sein Preis. Für billigere Produkte ist Wasserstoffperoxid eine teure Lösung, verglichen mit Sauerstoff. Nur die Phenol-Hydroxylierung und die Cyclohexanone-Amoxidierung sind zur Zeit konkurrenzfähig mit anderen Verfahren.

Die Möglichkeit einer Prozesskupplung der Oxidation mittels TS-1 mit dem Wasserstoffperoxidherstellungsprozess wurde untersucht. Diese Idee könnte den Weg weiterer Entwicklungen der Anwendung von TS-1 ebnen. Die Basis-Konzepte sind in den letzten Kapiteln beschrieben. Dieser Prozess könnte für die Herstellung von Produkten wie C3-C6 Epoxiden, Epichlorhydrin oder C3-C6 s/t Ketonen und Alkoholen angewendet werden.