

26. Juli 1994

Diss. ETH No 10685

TITANIA BASED AEROGEL CATALYSTS

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of Doctor of Technical Sciences

presented by

MICHAEL SCHNEIDER

Dipl. Chem. ETH

born October 1, 1963

citizen of Ramsen and Beringen (SH)

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



1994

Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Beziehung zwischen Präparation, Struktur und katalytischer Wirkung von Aerogelen, basierend auf Titanoxid, zu untersuchen. Diese Aerogelmaterialien wurden mittels Stickstoffphysisorption, Röntgendiffraktion (XRD), thermischer Analyse (TG, DTA, EGA), Elektronenmikroskopie (TEM, SEM) sowie Schwingungs-(LRS, DRIFT), ^{51}V Kernresonanz- (^{51}V NMR) und Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) charakterisiert. Im weiteren wurden sie in der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von NO mit NH_3 oder der Flüssigphasenhydrierung von trans-Stilben, Benzophenon und/oder 4-Methylbenzaldehyd untersucht.

Meso- bis makroporöse Titanoxidaerogele mit hohen spezifischen Oberflächen wurden über einen säurekatalysierten Sol-Gel-Prozess mit Tetrabutoxytitan(IV) und anschliessender überkritischer Trocknung nach der Hochtemperaturmethode hergestellt. Sowohl die Menge an Salpetersäure als auch die Art der Säurezugabe liessen im untersuchten Parameterbereich keinen signifikanten Einfluss auf die morphologischen Eigenschaften (Kristallinität, Kristallitgrösse, Oberfläche, Porosität) erkennen. Nach der überkritischen Trocknung enthielten die unkalzinierten Aerogele ≤ 3 Gew.% elementaranalytisch bestimmten Kohlenstoff. Nach Kalzinierung in Luft bei 623 K wies das Titanoxid eine BET-Oberfläche von fast $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ein Maximum der Porengrössenverteilung bei ca. 50 nm auf. Es enthielt Anataskristallite von ca. 7 nm mittlerer Grösse.

Die mit den Titanoxidaerogelen gewonnenen, katalytisch verheissungsvollen Erkenntnisse bildeten die Grundlage für die Präparation von hochdispersen Vanadiumoxid-Titanoxid-Aerogelen, welche über einen zweistufigen Sol-Gel-Ansatz hergestellt wurden. Das Titanoxidgel, präpariert über die Zugabe eines sauren Hydrolysanten zu Tetrabutoxytitan(IV) in methanolischer Lösung, wurde redispersiert und die Vanadiumalkoxidvorläuferlösung beigegeben. Nach Kalzinierung in Luft bei Temperaturen im Bereich 573–673 K wiesen die meso- bis makroporösen, binären Aerogele BET-Oberflächen von $140\text{--}220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf und enthielten Anatas mit mittleren Kristallitgrössen von ca. 10 nm. Die Kalzinierung bei 723 K induzierte die Bildung von kristallinem V_2O_5 mit simultaner, partieller Phasentransformation von Anatas zu Rutil. Diese Festkörperreaktionen resultierten in

einer drastischen Abnahme der BET-Oberfläche auf $42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die thermische Analyse deckte auf, dass sogar eine Kalzinierung bei 723 K nicht ausreichte, um die organischen Reste ($\leq 2.8 \text{ Gew.}\%$ Kohlenstoff) vollständig zu entfernen. Mittels LRS, DRIFT, ^{51}V NMR sowie SIMS zeigte sich, dass die Vanadiumoxidphase aus kleinen Oligomeren und mit zunehmender Beladung oder Kalzinierungstemperatur aus zwei- sowie dreidimensional ausgebreiteten Agglomeraten bestand. Entsprechend führte die Zunahme der Kalzinierungstemperatur von 573 auf 673 K oder insbesondere der Beladung an nominellem Vanadium(V)-pentoxid (V_2O_5) von 5 auf 30 Gew.% zu einem deutlichen Anstieg sowohl der spezifischen als auch der Gesamtaktivität in der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von NO mit NH_3 . Das Aerogel mit 30 Gew.% V_2O_5 zeigte, bezogen auf den Vanadiumgehalt, eine Reaktionsgeschwindigkeit, die ähnlich derjenigen von mehrfach beschichteten, gutdispertierten Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren war. Unter allen in dieser Arbeit präsentierten SCR-Katalysatoren wies dieses Aerogel die höchste Reaktionsgeschwindigkeit pro Gramm Katalysator auf.

Der Einfluss von Niobiumoxid auf die Struktur und SCR-Aktivität von Vanadiumoxid-Titanoxid-Aerogelen mit 20 Gew.% V_2O_5 und 2–6 Gew.% Nb_2O_5 war Gegenstand weiterer Untersuchungen. Nach der Redispersion des Titanoxidgels wurde eine methanolische Lösung von Niobium(V)-pentaethoxid und Vanadium(V)-oxid-tri-n-propoxid zugegeben. Auf ähnliche Art wurde ein ternäres Xerogel (20 Gew.% V_2O_5 , 6 Gew.% Nb_2O_5) zum Vergleich mit dem entsprechenden Aerogel hergestellt. Nach Kalzinierung in Luft bei Temperaturen im Bereich 573–673 K besaßen die meso- bis makroporösen Aerogele BET-Oberflächen von $176\text{--}203 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Sie enthielten Anataskristallite von 7–8 nm mittlerer Grösse. Niobiumoxid verzögerte sowohl die Kristallisation der Vanadiumoxidphase als auch die Phasentransformation von Anatas zu Rutil, was sich nach Kalzinierung bei 723 K in einer BET-Oberfläche von $114 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, im Vergleich zu $42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für das binäre Vanadiumoxid-Titanoxid-Aerogel, niederschlug. Die bei 673 K kalzinierte Xerogelprobe war mikro- bis mesoporös, wies eine BET-Oberfläche von $117 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf und beinhaltete Anatas sowie monoklines Titan(IV)-dioxid mit mittleren Kristallitgrößen von 11 respektive 15 nm. Kristallines V_2O_5 wies nur die bei 773 K kalzinierte Xerogelprobe auf. In allen anderen Proben bestand die Vanadiumoxidphase wiederum aus hochdispertierten Oligomeren zusammen mit ausgedehnteren Strukturen, insbesondere nach einer Kalzinierung bei Temperaturen $\geq 673 \text{ K}$. Entsprechend führte ein Anstieg der Kalzinierungstemperatur von 573 auf 723 K zu einer signifikanten SCR-Aktivitätssteigerung. Eine Erhöhung der Niobiumoxidbeladung von 2

auf 6 Gew.% 'Nb₂O₅' beeinflusste die SCR-Aktivität nicht. Die höchste SCR-Aktivität aller getesteten, ternären Katalysatoren resultierte für die bei 673 K kalzinierte Xerogelprobe.

Meso- bis makroporöse Pt-Titanoxid-Aerogele wurden nach einer verwandten Prozedur synthetisiert. Die Pt-Vorläuferverbindungen waren entweder PtCl₄, (NH₄)₂PtCl₆ oder Pt(acac)₂ in protischen Lösungsmitteln. Die Pt-Partikel bildeten sich während der überkritischen Trocknung. Nach thermischer Aufarbeitung in Luft und/oder Wasserstoff bei Temperaturen im Bereich 473–673 K resultierten BET-Oberflächen von 150–190 m² g⁻¹. Der kristalline Anteil der Titanoxidmatrix bestand aus Anataskristalliten von 8–9 nm mittlerer Grösse. In Abhängigkeit des verwendeten Pt-Vorläufers lagen die volumengewichteten mittleren Pt-Partikelgrößen, bestimmt mittels TEM, im Bereich 3.6–68 nm, was in relativ guter Übereinstimmung mit den Resultaten aus der XRD-Linienverbreiterungsanalyse war. Alle Aerogelproben besaßen eine ausgeprägte Stabilität sowohl der Titanoxidmatrix als auch der Pt-Partikel gegenüber Luft oder Wasserstoff bei Temperaturen ≤ 673 K. Die thermische Analyse zeigte wiederum, dass nach der überkritischen Trocknung die unbehandelten Aerogele ≤ ca. 0.7 Gew.% Kohlenstoff einschlossen, der bei einer Kalzinierungstemperatur ≤ 673 K nicht vollständig entfernt werden konnte. Um die Aktivität und Zugänglichkeit der Pt-Partikel zu ermitteln, wurden die Flüssigphasenhydrierungen von trans-Stilben und Benzophenon studiert. Im Vergleich mit einem kommerziellen Pt/Aluminiumoxid-Katalysator erwiesen sich die unbehandelten 2–5 Gew.% Pt-Titanoxid-Aerogele, welche ausgehend von (NH₄)₂PtCl₆- und besonders PtCl₄-Vorläuferlösungen hergestellt wurden, als deutlich aktiver. Eine Kalzinierung der Aerogele in Luft bei Temperaturen im Bereich 573–673 K hatte entweder keinen oder einen promotierenden Effekt zur Folge. Die Reduktion in Wasserstoff hingegen zeigte hauptsächlich einen inhibierenden Einfluss.

Analoge Studien wurden mit Pd an Stelle von Pt durchgeführt. Die Pd-Vorläuferverbindungen waren entweder Na₂PdCl₄, (NH₄)₂PdCl₄, Pd(acac)₂ oder Pd(OAc)₂ in protischen oder aprotischen Lösungsmitteln. Die meso- bis makroporösen 'Palladium'-Titanoxid-Aerogele besaßen nach thermischer Aufarbeitung in Luft und/oder Wasserstoff bei Temperaturen im Bereich 473–673 K BET-Oberflächen von 170–190 m² g⁻¹ und enthielten Anatas mit 7–8 nm mittlerer Kristallitgrösse. Die 'Palladium'-Partikel bestanden aus metallischem Pd, Pd-C (Festkörperlösung von Kohlenstoff in Pd) und/oder PdO. Die volumengewichteten mittleren 'Palladium'-Partikelgrößen, bestimmt mittels TEM, demonstrierten eine ausgeprägte Abhängigkeit vom

verwendeten Pd-Vorläufer und lagen im Bereich 21–224 nm. Dies war in guter Übereinstimmung mit den Resultaten aus der XRD-Linienverbreiterungsanalyse. Sowohl die Titanoxidmatrix als auch die ‘Palladium’-Partikel aller Aerogelproben erwiesen sich stabil gegenüber den verwendeten Aufarbeitungsmedien bei Temperaturen ≤ 773 K. Die katalytischen Untersuchungen ergaben eine deutlich höhere Aktivität für die Hydrierung von trans-Stilben als für Benzophenon. Die Kalzinierung der Aerogele in Luft bei Temperaturen ≤ 773 K führte zur Entfernung eines Teils der organischen Verunreinigungen von der aktiven Katalysatoroberfläche und somit durchwegs zu einem deutlichen Anstieg der Hydrieraktivität. Ein Vergleich der von Pd(OAc)₂ abgeleiteten, bestdispergierten Aerogele mit konventionell imprägnierten Pd/Titanoxid-Katalysatoren erbrachte für die Flüssigphasenhydrierung von 4-Methylbenzaldehyd eine höhere Aktivität und Selektivität der Aerogelkatalysatoren.

Summary

The aim of the work presented here was to study the interrelationship between preparation, structure and catalytic performance of titania-based aerogels. The synthesized materials were characterized by means of nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG, DTA, EGA), electron microscopy (SEM, TEM), and vibrational - (LRS, DRIFT), ^{51}V nuclear magnetic resonance - (^{51}V NMR) as well as secondary ion mass spectroscopy (SIMS). The aerogels were tested with the selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH_3 or the liquid-phase hydrogenation of trans-stilbene, benzophenone and/or 4-methylbenzaldehyde.

High-surface-area titania aerogels with meso- to macroporosity were prepared by an acid-catalyzed sol-gel route with tetrabutoxytitanium(IV) and subsequent high-temperature supercritical drying. The effect of both the added amount of nitric acid and the manner of acid addition was studied. In the range of conditions investigated, no significant influence on the resulting morphological properties (crystallinity, crystallite size, surface area, porosity) was observed. After supercritical drying, ≤ 3 wt% of carbon remained entrapped in the uncalcined aerogels, as revealed by elemental microanalysis. The crystalline fraction consisted of anatase of ca. 7 nm mean crystallite-size. After calcination in air at 623 K, the titania possessed a BET surface area of nearly $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and a pore size distribution with a maximum at ca. 50 nm.

Based on these catalytically favourable findings, the production of highly dispersed vanadia-titania aerogels was made feasible by a two-stage sol-gel process with ensuing supercritical drying. The titania gel was prepared by the addition of an acidic hydrolysant to tetrabutoxytitanium(IV) in methanolic solution. The gel was then redispersed, followed by the introduction of the vanadium alkoxide precursor-solution. After calcination in air at temperatures in the range 573–673 K, the meso- to macroporous vanadia-titania aerogels possessed BET surface areas of $140\text{--}220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and contained anatase crystallites of ca. 10 nm mean size. A more rigorous calcination at 723 K induced the formation of crystalline V_2O_5 with simultaneous, partial phase-transformation of anatase to rutile, resulting in a decrease of the BET surface area to $42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. It emerged from thermal analysis that even calcination at 723 K was not sufficient for complete removal of organic

residues (≤ 2.8 wt% carbon), which were entrapped during supercritical drying. LRS, DRIFT, ^{51}V NMR as well as SIMS revealed that the vanadia phase was made up of ill-defined, small vanadium oxide clusters; with increasing loading or calcination temperature extended two-dimensional patches as well as three-dimensional agglomerates were observed. In agreement with the spectroscopic results, the increase of the calcination temperature from 573 to 673 K or especially the increase in vanadia loading from 5 to 30 wt% nominal vanadium(V) pentoxide (V_2O_5) resulted in a marked rise in the overall as well as specific activity in the selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH_3 . The aerogel with 30 wt% V_2O_5 exhibited a reaction rate per overall vanadium which was similar to that of multiply grafted, well-dispersed vanadia/titania catalysts. Among all SCR catalysts presented in this work, this aerogel showed the highest reaction rate per gram of catalyst.

The influence of niobia on structure and SCR activity of vanadia-titania aerogels with 20 wt% V_2O_5 and 2–6 wt% Nb_2O_5 was investigated. After the redispersion of the titania gel, the methanolic solution of niobium(V) pentaethoxide and vanadium(V) oxide tri-*n*-propoxide was added. Similarly, a ternary xerogel (20 wt% V_2O_5 , 6 wt% Nb_2O_5) was prepared for comparison with the corresponding aerogel. After calcination in air at temperatures in the range 573–673 K, BET surface areas of 176–203 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ were obtained for the meso- to macroporous aerogels, which contained anatase crystallites of 7–8 nm mean size. For the calcination at 723 K niobia retarded both crystallization of the vanadia phase and phase-transformation of anatase to rutile. The corresponding BET surface area was 114 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, compared to 42 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ for the binary vanadia-titania aerogel. In contrast, the xerogel calcined at 673 K was micro- to mesoporous, had a BET surface area of 117 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ and was made up of anatase as well as monoclinic TiO_2 with mean crystallite-sizes of 11 and 15 nm, respectively. Crystalline V_2O_5 was only detected for the xerogel calcined at 773 K. In all other samples the vanadia phase consisted again of highly dispersed vanadium oxo clusters together with more extended structures, especially after calcination at temperatures ≥ 673 K. In agreement with the spectroscopic results, the increase of the calcination temperature from 573 to 723 K led to a significant activity rise. However, the increase of the niobia loading from 2 to 6 wt% Nb_2O_5 did not affect the SCR activity. The xerogel catalyst calcined at 673 K revealed the highest SCR activity among all ternary catalysts tested.

Meso- to macroporous Pt-titania aerogels were synthesized by a related sol-gel-aerogel route. The Pt-precursors used were: PtCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ or

Pt(acac)₂. Again, the titania gel was redispersed and the Pt-precursor, dissolved in protic solvent, was added. Pt-metal particles formed upon supercritical drying. Thermal treatments in air and/or hydrogen at temperatures in the range 473–673 K led to BET surface areas of 150–190 m² g⁻¹. The crystalline fraction of the titania matrix consisted of anatase of 8–9 nm mean crystallite-size. Depending on the Pt-precursor used, the volume-weighted-mean particle size, determined by TEM, varied in the range 3.6–68 nm, consistent with XRD line-broadening results for the Pt-component. All aerogel samples showed a pronounced stability of both the titania matrix and the Pt-particles towards air or hydrogen at temperatures ≤ 673 K. Thermal analysis revealed that after supercritical drying the untreated aerogels contained ≤ ca. 0.7 wt% carbon, which were not completely removable at temperatures ≤ 673 K. For the characterization of the activity and the accessibility of Pt-particles, the liquid-phase hydrogenations of trans-stilbene and benzophenone were used as test reactions. Compared to a commercial alumina-supported Pt-catalyst, the untreated 2–5 wt% Pt-titania aerogels, derived from (NH₄)₂PtCl₆- and especially PtCl₄-precursor solutions, exhibited a markedly higher catalytic activity. Calcination of the aerogels in air at temperatures in the range 573–673 K had either no influence or significant promoting effects on activity. In contrast, reduction in hydrogen produced mainly detrimental changes in activity.

Analogous studies were performed with Pd instead of Pt. The Pd precursors were either Na₂PdCl₄, (NH₄)₂PdCl₄, Pd(acac)₂ or Pd(OAc)₂ dissolved in protic or aprotic solvents. After thermal treatment in air and/or hydrogen at temperatures in the range 473–673 K, the meso- to macroporous 'palladium'-titania aerogels possessed BET surface areas of 170–190 m² g⁻¹ and contained anatase crystallites of 7–8 nm mean size. The 'palladium' particles were made up of metallic Pd, Pd-C (solid solution of carbon in Pd) and/or PdO. The volume-weighted-mean particle sizes of the 'palladium' component, derived from TEM, varied significantly in the range 21–224 nm, depending on the Pd-precursor used. This was in good agreement with XRD line-broadening analysis. All aerogel samples indicated marked stability of both the titania matrix and the 'palladium' particles towards the pretreatment media used at temperatures ≤ 773 K. The catalytic studies showed that the activities were much higher for the hydrogenation of trans-stilbene than those for benzophenone hydrogenation. Calcination of the aerogels in air at temperatures ≤ 773 K generally led to the partial removal of the organic contaminants from the active surface fraction and thus significantly increased hydrogenation activity. A comparison of the Pd(OAc)₂-derived,

best dispersed aerogel catalysts with conventionally impregnated titania-supported Pd-catalysts revealed superior activity and selectivity in the liquid-phase hydrogenation of 4-methylbenzaldehyde for the 'palladium'-titania aerogel catalysts.