

TITANIA-SILICA MIXED OXIDES
CATALYTIC BEHAVIOUR IN OLEFIN EPOXIDATION

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

presented by
REMO HUTTER
Dipl. Chem. ETH
born March 12, 1967
citizen of Kriessern (SG)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Baiker, examiner
Prof. Dr. R. Prins, co-examiner

1996

Summary

The aim of this study was to explore the potential of sol-gel-derived titania-silica mixed oxides as solid epoxidation catalysts. Intrigued by the excellent catalytic performance of the Ti-substituted silicalite TS-1 with an application range limited to small chain alkenes, a new amorphous titania-silica catalyst was developed for the liquid phase epoxidation of bulky cyclic olefins important in the fine and pharmaceutical chemistry. The focus of this thesis is on the catalytic performance and on the correlation between structural and catalytic properties of these materials, designed and synthesized in our group.

During the development of titania-silica aerogels and xerogels prepared by an alkoxide-sol-gel route the epoxidation of cyclohexene with alkylhydroperoxides was used as a test reaction. It has been found that the drying procedure is a crucial preparation parameter which has a striking influence on the catalytic behaviour of the mixed oxides. The aerogels dried by semicontinuous extraction of the solvent with supercritical CO₂ at low (near ambient) temperature (LT aerogels) are much more efficient epoxidation catalysts than aerogels prepared by high-temperature supercritical drying and conventionally dried xerogels. Key factors determining the activity and selectivity are the morphology (surface area and pore size) and the abundance of Ti-O-Si structural parts. High epoxidation activity was only observed when titanium was well dispersed in the silica matrix (high density of Ti-O-Si linkages) and the solid possessed a meso- to macroporous structure. Materials combining these favorable properties could only be prepared by applying low-temperature supercritical drying. High-temperature supercritical drying led to the formation of undesired Ti-O-Ti connectivity (anatase domains) and conventional evaporative drying resulted in microporous xerogels.

The Ti-content influenced the pore size and the relative proportion of Ti-O-Si structural parts, and - accordingly - the catalytic behaviour of the LT aerogels. The reaction rate of cyclohexene and α -isophorone epoxidation increased monotonously with increasing Ti-content in the range of 2-20 wt% TiO₂. There is a positive correlation between oxidation rate and Ti-O-Si connectivity, determined by FTIR analysis and characteristic of Ti-dispersion in the silica matrix. The outstanding performance of the aerogel containing 20 wt% TiO₂ (20LT) is attributed to its favorable mesoporous texture (with an average pore diameter of almost 10 nm) and the highest abundance of Ti-O-Si connectivity. Catalytic experiments, FTIR and UV-vis spectroscopy

indicated that the LT aerogels consist of two different types of active species: titanium well dispersed in the silica matrix and titania nanodomains. In contrast to the reaction rate, the selectivity to epoxide formation does not depend on the Ti-content of the aerogels in the concentration range investigated.

The 20LT aerogel provided excellent rate and high selectivity to epoxide (89 - 93 % with respect to peroxide and 95 - ~100 % with respect to olefin) in the oxidation of various cyclic olefins, including cyclododecene, norbornene and cyclohexene. The activity of aerogels is moderate in the epoxidation of electron-deficient C=C double bonds (e.g., α -isophorone, a cyclic α -keto olefin), but the epoxide selectivity is still very good (98 - ~100 %). Similarly, the epoxidation of linear alkenes (e.g. 1-hexene) or alkenyl side chains (e.g., in limonene) are slower and less selective than that of cycloalkenyl compounds.

A comparative study of the epoxidation of cyclohexene, cyclododecene and norbornene using structurally different Ti- and Si-containing catalysts demonstrated that 20LT provides better catalytic performance in these reactions than Ti-substituted molecular sieves (Ti- β and Ti-MCM-41) and silica-supported titania (Shell-type catalyst). The activity of 20LT, calculated as the amount of olefin converted in unit time using unit amount of catalyst, is about the same as that of TS-1 without any observable limitation concerning the size of the reactant or the alkylhydroperoxide oxidant.

The epoxidation of α -isophorone has been chosen to study the influence of reaction parameters (temperature, the chemical nature of hydroperoxide and solvent, and the ratio of olefin to catalyst or peroxide) on the activity and selectivity of LT titania-silica aerogels. The highest reaction rate and selectivity were obtained in alkylaromatic solvents of low polarity. Polar solvents compete for the active coordination sites and lower the reaction rate. All tested aerogels (2 - 20 wt% TiO₂) provided high epoxide selectivity (98 - ~100 %) at 333 K, using *t*-butyl hydroperoxide as oxidant in an olefin:peroxide molar ratio of 5:1. No epoxide formation was observed with aqueous H₂O₂. Considerable leaching of titanium in the aqueous oxidizing medium (evidenced by FTIR and ICP-AES analysis) is attributed to the hydrolysis of the Ti-O-Si bonds.

The nature of various undesired side reactions and the possibility of suppressing them by optimizing reaction parameters and by modification of the aerogels has been shown in the epoxidation of β -isophorone. The acidity of the aerogel was found to be a crucial parameter

controlling the product selectivity. The as-synthesized (untreated) aerogel afforded only moderate selectivity to epoxide (36 - 87 %) in the temperature range of 343 - 373 K. 4-Hydroxy-isophorone and α -isophorone were the major by-products, formed in isomerization reactions of product and reactant, respectively, catalyzed by the acidic sites present on the titania-silica aerogel. Calcination temperature of the aerogel, chemical nature of the peroxide and reaction temperature were important parameters influencing the selectivity. Rigorous removal of water from the catalyst before use and calcination of the solid at elevated temperature were found to be advantageous to the selectivity, likely due to the reduction of the amount of surface OH groups (more hydrophobic structure). A pretreatment of the aerogel with neutral or weakly basic alkali or alkaline earth metal salts or the addition of these modifiers to the reaction mixture also improved the selectivity towards epoxide. 94 % selectivity at 90 % peroxide conversion was achieved by a treatment of the aerogel with sodium acetate prior to the reaction. Addition of weakly basic solid compounds Na_2HPO_4 and NaHCO_3 to the reaction mixture afforded epoxide selectivity as high as 95 %, while the application of stronger bases was detrimental to the epoxidation reaction.

The selective transformation of β -isophorone to the corresponding oxirane demonstrates that not only the choice of the proper synthesis conditions, but also the subsequent modification of aerogels are important tools in broadening the scope of successful applications of titania-silica mixed oxides as epoxidation catalysts. Based on these studies the amorphous titania-silica aerogels, prepared by the alkoxide-sol-gel route and dried by semicontinuous extraction of the solvent with supercritical CO_2 , seem to be the most active and selective catalysts presently available for the epoxidation of bulky cyclic olefins.

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, das Potential von Titania-Silika Mischoxiden, hergestellt über einen Sol-Gel-Prozess, als Festkörper-Katalysatoren für die Umwandlung von Alkenen zu Epoxiden zu untersuchen. Angeregt durch die aussergewöhnlichen katalytischen Eigenschaften des Ti-substituierten Zeolithen TS-1, dessen Anwendungsbereich auf kurzkettige Alkene beschränkt ist, wurden neuartige, amorphe Titania-Silika Katalysatoren für die Flüssigphasen-Epoxidierung von grösseren, zyklischen und für die Pharmazeutische- und Feinchemie interessanten Olefinen getestet. Das Hauptaugenmerk der vorliegenden Studie galt der katalytischen Wirkung und der Beziehung zwischen Struktur und katalytischen Eigenschaften dieser Materialien, hergestellt in unserer Gruppe.

Während der Entwicklung von Titania-Silika Aerogelen und Xerogelen, hergestellt via einen Alkoxid-Sol-Gel Prozess, wurde die Epoxidierung von Cyclohexen mit Alkylhydroperoxiden als Testreaktion verwendet. Der Trocknungsprozess erwies sich als entscheidender Herstellungsparameter, welcher einen enormen Einfluss auf das katalytische Verhalten der Mischoxide hatte. Aerogele, getrocknet durch halbkontinuierliche Extraktion des Lösungsmittels mit überkritischem CO_2 bei tiefen Temperaturen (313 K) (LT Aerogele) sind sehr viel effizientere Epoxidierungskatalysatoren als Aerogele, hergestellt durch überkritisches Trocknen bei hohen Temperaturen, und konventionell getrocknete Xerogele. Die Morphologie (Oberfläche und Porengrösse) und die Häufigkeit von Ti-O-Si Struktureinheiten erwiesen sich als zentrale Faktoren für Aktivität und Selektivität. Eine hohe Epoxidierungsaktivität wurde lediglich bei einer guten Dispersion von Titan in der Silika Matrix (hoher Anteil an Ti-O-Si Bindungen) und bei einer meso- bis makroporösen Struktur beobachtet. Materialien, welche eine Kombination dieser vorteilhaften Eigenschaften aufwiesen, konnten einzig mittels der überkritischen Trocknung bei tiefen Temperaturen hergestellt werden. Ueberkritische Trocknung bei hohen Temperaturen führte zur Bildung von unerwünschten Ti-O-Ti Verknüpfungen (hoher Anteil an Ti-O-Ti Bindungen) und konventionelles Trocknen via Verdampfung des Lösungsmittels resultierte in mikroporösen Xerogelen.

Der Ti-Gehalt beeinflusste die Porengrösse und den relativen Anteil an Ti-O-Si Struktureinheiten, und - demzufolge - das katalytische Verhalten der LT Aerogele. Die

Reaktionsgeschwindigkeit bei der Epoxidierung von Cyclohexen und von α -Isophoron erhöhte sich monoton mit steigendem Ti-Gehalt im Bereich von 2-20 Gew.-% TiO_2 . Es wurde eine positive Korrelation zwischen der Oxidationsgeschwindigkeit und den Ti-O-Si Verknüpfungen, bestimmt mittels FTIR-Analyse und charakteristisch für die Dispersion von Ti in der Silika Matrix, gefunden. Die hervorragende Aktivität und Selektivität des Aerogels mit 20 Gew.-% TiO_2 (20LT) wurde seiner vorteilhaften, mesoporösen Textur (durchschnittlicher Porendurchmesser von fast 10 nm) und dem höchsten Anteil an Ti-O-Si Verknüpfungen zugeschrieben. Aus den katalytischen Versuchen, FTIR und UV-vis Spektroskopie wurde geschlossen, dass die Tieftemperatur-Aerogele aus zwei verschiedenen aktiven Spezies bestehen: Titan, welches sehr gut in der Silika Matrix dispergiert ist und Titania-Nanodomänen. Im Gegensatz zur Reaktionsgeschwindigkeit hängt die Epoxid-Selektivität im untersuchten Konzentrationsbereich nicht vom Titangehalt der Aerogele ab.

Mit dem 20LT Aerogel wurde bei der Oxidation von verschiedenen, zyklischen Olefinen (u.a. Cyclododecen, Norbornen, Cyclohexen) eine hohe Geschwindigkeit und eine hohe Epoxid-Selektivität (89 - 93 % bezüglich Peroxid und 95 - ~100 % bezüglich Olefin) gefunden. Die Aktivität der Aerogele bei der Epoxidierung von elektronenarmen C=C Doppelbindungen (z.B. bei α -Isophoron, einem zyklischen α -Ketoolefin) war mässig, die Epoxid-Selektivität allerdings immer noch sehr gut (98 - ~100 %). Die Epoxidierung von linearen Alkenen (z.B. von 1-Hexen) oder Alkenyl-Seitenketten (z.B. bei Limonen) verlief ebenfalls langsamer und weniger selektiv als die von zyklischen Alkenen.

Eine vergleichende Studie bei der Epoxidierung von Cyclohexen, Cyclododecen und Norbornen mit strukturell verschiedenen Ti- und Si-beihaltenden Katalysatoren zeigte, dass 20LT bei diesen Reaktionen bessere katalytische Wirkung aufweist als Ti-substituierte Molekularsiebe (Ti- β und Ti-MCM-41) und Silika-getragene Titania ("Shell"-Katalysatoren). Die Aktivität von 20LT, berechnet als die Menge an Olefin welche pro Zeiteinheit mit einer bestimmten Menge an Katalysator umgewandelt wird, ist vergleichbar mit derjenigen von TS-1, ohne jedoch irgendwelche Einschränkungen in der Grösse des Reaktanden oder des Alkylhydroperoxides aufzuweisen.

Die Epoxidierung von α -Isophoron wurde gewählt, um den Einfluss von Reaktionsparametern (Temperatur, chemische Beschaffenheit von Hydroperoxid und Lösungsmittel, das Verhältnis von Olefin zu Katalysator oder Peroxid) auf die Aktivität und

Selektivität von LT Titania-Silika Aerogelen zu studieren. Die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten wurden in alkylaromatischen Lösungsmitteln tiefer Polarität gemessen. Polare Lösungsmittel konkurrieren um das aktive Zentrum und senken die Reaktionsgeschwindigkeit. Alle getesteten Aerogele (2 - 20 Gew.-% TiO_2) zeigten unter Verwendung von t-Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel und bei einem molaren Olefin:Peroxid Verhältnis von 5:1 hohe Epoxid-Selektivitäten (98 - ~100 %) bei 333 K. Keine Epoxidbildung wurde beobachtet mit wässrigem H_2O_2 . Das beträchtliche Herauslösen von Titan aus dem Festkörper in wässrigem, oxidierendem Medium (belegt durch FTIR und ICP-AES Analyse) wurde auf die Hydrolyse von Ti-O-Si Bindungen zurückgeführt.

Die Natur verschiedener unerwünschter Nebenreaktionen und die Möglichkeit diese mittels Optimierung von Reaktionsparametern und Modifikation der Aerogele zu unterdrücken, wurde anhand der Epoxidierung von β -Isophoron aufgezeigt. Die Azidität der Aerogele erwies sich für die Beeinflussung der Produktselektivität als entscheidender Faktor. Beim unbehandelten Aerogel wurden im Temperaturbereich von 343 - 373 K nur mässige Epoxid-Selektivitäten (36 - 87 %) gemessen. 4-Hydroxy-Isophoron und α -Isophoron waren die hauptsächlichen Nebenprodukte, gebildet durch Isomerisierungsreaktionen des Produktes bzw. Eduktes, katalysiert durch Säurezentren auf dem Titania-Silika Aerogel. Die Temperatur mit welcher das Aerogel kalziniert wurde, die chemische Beschaffenheit des Peroxids und die Reaktionstemperatur waren wichtige, die Selektivität beeinflussende Faktoren. Rigoroses Entfernen des Wassers vom Katalysator vor Gebrauch und Kalzinierung des Festkörpers bei erhöhten Temperaturen waren vorteilhaft für die Selektivität, wahrscheinlich wegen der verringerten Menge an Oberflächenhydroxylgruppen (hydrophobere Struktur). Durch Vorbehandlung des Aerogels mit neutralen oder schwach basischen Alkali- und Erdalkalimetallsalzen oder durch die Zugabe dieser Modifikatoren zur Reaktionslösung wurde eine verbesserte Epoxid-Selektivität beobachtet. Durch Behandlung des Aerogels mit Natriumacetat vorgängig zur Reaktion wurde 94 % Selektivität bei 90 % Peroxidumsatz erreicht. Durch Zugabe von den schwach basischen, festen Verbindungen Na_2HPO_4 oder NaHCO_3 zur Reaktionslösung wurden Epoxid-Selektivitäten von bis zu 95 % gemessen. Demgegenüber erwies sich die Zugabe von stärkeren Basen als nachteilig für die Epoxidierung.

Die selektive Umwandlung von β -Isophoron zum entsprechenden Epoxid zeigt deutlich, dass nicht nur die Wahl von geeigneten Präparationsbedingungen, sondern auch die nachfolgende Modifizierung des Aerogels wichtige Hilfsmittel darstellen, welche den Einsatzbereich von Titania-Silika Mischoxiden als Epoxidierungskatalysatoren erweitern. Basierend auf diesen Studien erscheint es, dass amorphe Titania-Silika Aerogele, hergestellt via Alkoxid-Sol-Gel Prozess und Trocknung mittels halbkontinuierlicher Extraktion des Lösungsmittels mit überkritischem CO_2 , die momentan aktivsten und selektivsten Katalysatoren für die Epoxidierung von grösseren, zyklischen Olefinen darstellen.