



Doctoral Thesis

## Silica based mixed oxide aerogel catalysts

**Author(s):**

Dutoit, Dominique C.M.

**Publication Date:**

1996

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001686027> →

**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](#).

# **SILICA BASED MIXED OXIDE AEROGEL CATALYSTS**

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

presented by

**DOMINIQUE C. M. DUTOIT**

Dipl. Chem.-Ing. ETH

born July 9, 1966

citizen of Moudon and Chavannes sur Moudon (VD)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Baiker, examiner

Prof. Dr. A. Wokaun, co-examiner

1996

## ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden zum einen die Methode und die Parameter der Darstellung von Aerogelen mittels Extraktion der alkoholischen Porenflüssigkeit von Gelen mit Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) untersucht, zum anderen wurden mit den gewonnen Erkenntnissen auf Siliziumoxid basierende binäre Mischoxide mit Titan- und Vanadiumoxid hergestellt. Das Ziel war, die Beziehung zwischen Präparation, Struktur und katalytischer Wirkung der Mischoxide zu untersuchen und einen potenten Katalysator für die Epoxidierungsreaktion zu finden.

Die meso- bis makroporösen Aerogele mit hohen spezifischen Oberflächen wurden generell über einen säurekatalysierten Sol-Gel-Prozess mit Metallalkoxiden und anschliessender überkritischer Trocknung mittels CO<sub>2</sub> nach der Tieftemperaturmethode dargestellt. Als Vergleich einbezogen wurden auch Hochtemperaturaerogele, konventionell getrocknete Xerogele, Zeolithe und Schichtsysteme aus den entsprechenden Oxiden.

Die strukturellen und chemischen Eigenschaften der Proben wurden mittels Stickstoff-Physisorption, Röntgendiffraktometrie (XRD), Thermoanalyse (TG, DTA), Elektronenmikroskopie (TEM), FTRaman-, FTIR-, UV-Vis-, <sup>51</sup>V-Kernresonanz- (NMR), Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und temperaturprogrammierter Reaktion und -Desorption (TPRD) untersucht. Von besonderem Interesse war das Verhalten der Titan-Silizium-Mischoxide als Katalysatoren für die Epoxidierung von Olefinen mit sperriger Molekülgrösse und für die Vanadium-Silizium-Mischoxide bezüglich der selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak (SCR).

Durch Variation der Extraktionsparameter, Temperatur, Zeit und CO<sub>2</sub> in flüssigem oder überkritischen Zustand, wurde gezeigt, dass bei reinen Titanoxidaerogelen die Oberfläche, Porenverteilung und das

Porenvolumen beeinflusst und sogar kontrolliert werden können. Die grösste Oberfläche ( $623 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und das grösste Porenvolumen ( $4.0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) wurden erreicht, wenn das Extraktionsmittel  $\text{CO}_2$  im überkritischen Zustand die gleiche Dichte wie die alkoholische Porenflüssigkeit hatte und zwar bei der tiefsten untersuchten Temperatur (313 K). Die Vorstudie zeigte, dass die textuellen Eigenschaften über einen weiten Bereich variiert werden können, indem die entsprechenden Extraktionsbedingungen gewählt werden.

Mittels der gewonnen Erkenntnisse über die Extraktionsbedingungen wurden für die Epoxidierung von Olefinen Titan-Silizium-Mischoxide als Katalysatoren hergestellt, indem das Hydrolyseverfahren, der Titangehalt und die Kalzinierungstemperatur variiert wurden. In die Untersuchung wurden auch verschiedene Trocknungsmethoden (Hochtemperatur-, Tieftemperatur- $\text{CO}_2$ - und konventionelle Verdampfungs-Methode) einbezogen. Für die Epoxidierungsreaktion erwies sich die Titandispersion in der Siliziummatrix als wichtig. Mit FTIR-Spektroskopie konnten die Si-O-Ti Verbindungen halbquantitativ bestimmt werden. Die Schwierigkeit das Titan hochdispers im Silizium zu verteilen beruhte darauf, dass der Alkoxidvorläufer von Titan wesentlich reaktiver als der vom Silizium ist, was zu einer Kern-Schalenstruktur führen kann, wobei Titanoxid den Kern bildet. Die Dispersion des Titans konnte durch geeignete Hydrolyse des Siliziumalkoxids und chemische Modifikation des Titanalkoxidvorläufers erhöht und mittels schonender Trocknung bei tiefer Temperatur erhalten werden. Das Tieftempaturaerogel mit 20 Gew.%  $\text{TiO}_2$  zeigte interessante Eigenschaften, wie Mesoporosität, hohe Temperaturstabilität und gute Titandispersion, die für die Epoxidierung von Olefinen sehr geeignet sind. Die Titanoxid-Siliziumoxid-Katalysatoren wurden für die Epoxidierungsreaktion bezüglich der Gel-Alterung, des Titangehaltes und der Säuremenge für die Katalyse der Hydrolyse der Alkoxide optimiert. Beste Resultate zeigte die über 240 h gealterte Probe mit 20 Gew.%  $\text{TiO}_2$  und einem molaren Wasser : Alkoxid : Säure-Verhältnis von 5 : 1 : 0.09.

Die Oberflächen der verschiedenen Titanoxid–Siliziumoxid-Proben wurden mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und temperatur-programmierter Reaktion und -Desorption (TPRD) von *i*-PrOH charakterisiert. Die Resultate ergänzten und bestätigten das Bild aus den anderen strukturellen und chemischen Untersuchungsmethoden. Mit zunehmendem Titangehalt der Proben nahm die Titandispersion ab. Zudem zeigten alle Aerogele eine Siliziumanreicherung an der Probenoberfläche, und eine Erhöhung des Titangehaltes in den Tieftemperatur-aerogelen im Bereich 2–20 Gew.% TiO<sub>2</sub> führte zu einem linearen Anstieg des Ti/Si Verhältnisses auf der Oberfläche, wie mit XPS gezeigt wurde.

Unter Verwendung der Sol–Gel Methode wurden Vanadium–Silizium Mischoxide hergestellt. Der Vanadiumgehalt, die Alterung, Kalzinierungstemperatur, der Einfluss des Vanadiumvorläufers und die Trocknungsmethode wurden untersucht. Die Tieftemperatur-aerogele waren mesoporös und hochdispers, die Erhöhung des Vanadiumgehaltes führte jedoch zu einem Rückgang der Dispersion bis hin zur Kristallisation des Vanadiums zu Vanadiumpentoxid bei der Probe mit 30 Gew.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die Wahl des Vanadiumprekursors und des Trocknungsprozesses beeinflusste die Segregation und Agglomeration von Vanadium und auch die Vanadiumoberflächenkonzentration. So zeigten Aerogele aus dem weniger reaktiven Vanadium(III)acetylacetonat weniger Vanadium an der Oberfläche als Proben aus Vanadium(V)oxid-triisopropoxid. Die schonende Trocknung mittels überkritischer CO<sub>2</sub>-Extraktion bei tiefer Temperatur führte zu weniger Vanadiumagglomeration als bei der Hochtemperaturmethode. Die katalytische Aktivität der Mischoxide aus Vanadium und Silizium in der selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak (SCR) nahm mit höherer Vanadiumkonzentration zu und erreichte bezogen auf das einzelne Vanadiumatom bei einer Vanadiumkonzentration von ca. 4 μmol(V) m<sup>-2</sup> ein Plateau, welches im gleichen Bereich auch für andere Systeme (wie zum Beispiel Titan–Silizium) beobachtet wurde. Für die SCR-Reaktion waren die Vanadiumdispersion und die textuellen

Eigenschaften der Hochtemperaturaerogeale am geeignetsten.

## SUMMARY

In this work the method and the parameters of aerogel preparation by extraction of the alcoholic pore liquid of gels with carbon dioxide were investigated. Based on these findings silica containing binary mixed aerogels of titania and vanadia were prepared. The aim was to study the interrelationship between preparation, structure and catalytic performance of the prepared binary mixed oxides and to find a potent catalyst for epoxidation reactions.

Generally, the meso- to macroporous aerogels with high surface areas were prepared by an acid-catalyzed sol-gel route with metal-alkoxides and subsequent supercritical drying with CO<sub>2</sub> at low temperature. For comparison high-temperature aerogels, conventionally evaporatively dried xerogels, zeolites, and supported systems of the corresponding oxides were involved.

The synthesized materials were characterized by means of nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG, DTA), electron microscopy (TEM), Laser Raman- (LRS), FTIR-, UV-Vis-, <sup>51</sup>V nuclear magnetic resonance- (NMR), X-ray photoelectron-spectroscopy, and temperature programmed reaction and desorption (TPRD). The titania-silica mixed oxides were tested as catalysts for the epoxidation of olefins with bulky reactants and the vanadia-silica systems for the selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH<sub>3</sub>.

The variation of the extraction parameters temperature, duration, and CO<sub>2</sub>, in either liquid or supercritical state, revealed that the surface area, pore size distribution, and the pore volume were influenced. The highest specific surface area (623 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and nitrogen pore volume (4.0 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) were obtained, if the density of supercritical CO<sub>2</sub> corresponded to that of methanol at the lowest temperature applied (313 K). Consequently preliminary studies showed that textural properties can be varied over a wide range by applying appropriate extraction conditions.

Based on the above findings titania-silica mixed oxides were optimized for the epoxidation of olefins. Hydrolysis route, titania

content and calcination temperature were varied and the products of different drying procedures were compared, including conventional drying, high-temperature supercritical drying, and extraction with supercritical CO<sub>2</sub> (low-temperature aerogel). Titania dispersion in the silica matrix turned out to be important for the catalysis of epoxidation reactions. FTIR spectroscopy has been used to determine semi-quantitatively the dispersion of titania in the silica matrix. The difficulties in preparing highly dispersed titania in silica result from the positive partial charge of titanium in the alkoxide precursor which is significantly higher than that of silicon in the related alkoxide. This behaviour enhances the sol-gel activity of titanium over that of silicon. This property often results in a 'core-shell' structure with titania forming the 'cores', in this case. The dispersion of titania could be augmented by suitable hydrolysis of the silicon-alkoxide and chemical modification of the titanium-alkoxide, and preserved by gentle drying at low temperature. Low-temperature aerogel with 20 wt% titania indicated mesoporosity, high thermal stability, and good Ti-dispersion, characteristics suitable for the epoxidation of olefins. Acid amount for catalyzing the hydrolysis, ageing duration, and the titania content were optimized for the epoxidation catalysts. Best activity showed low-temperature aerogel with 20 wt% nominal TiO<sub>2</sub> aged over 240 h and prepared with a water : alkoxide : acid ratio of 5 : 1 : 0.09.

Surface areas of different titania-silica samples were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy and temperature programmed reaction and desorption with *i*-PrOH. In general the results confirmed and extended the previous findings obtained by XRD, FTIR, FTRaman and UV-Vis spectroscopy. It was shown that all titania-silica low-temperature aerogels exhibited significantly lower Ti/Si ratio at the surface compared to that in the bulk, indicating a significant surface enrichment in silica, and an augmentation of the Ti-content in the range 2-20 wt% nominal TiO<sub>2</sub> led to a linear increase of the Ti/Si ratio on the surface as indicated by XPS.

In further studies vanadia-silica mixed oxides were produced by applying the sol-gel route. Vanadium content, ageing duration,



calcination temperature, the nature of the vanadium precursor, and the drying procedure were investigated. Vanadia in the mesoporous low-temperature aerogels was highly dispersed, the increase of the vanadia content led to a decline of dispersion and resulted in crystallization with the sample containing 30 wt% nominal  $V_2O_5$ . The choice of the vanadium precursor and the drying procedure influenced segregation and agglomeration of vanadia, and consequently vanadia surface concentration strongly. Aerogels derived from the less reactive vanadium(III) acetylacetonate indicated less vanadium on the surface compared to the samples derived from vanadium(V) oxide triisopropoxide. The gentle drying at low temperature led to less vanadium agglomeration than with the high-temperature supercritical drying. The catalytic activity of the vanadia–silica mixed oxides in the selective catalytic reduction (SCR) of NO by  $NH_3$  increased with higher vanadium content and attained a plateau at a vanadium surface concentration of ca.  $4 \mu\text{mol (V) m}^{-2}$ . This plateau was observed in the same range for other systems like titania–silica. Vanadium dispersion and textural properties of the high-temperature vanadia–silica aerogel were most suitable for the SCR reaction.