



Doctoral Thesis

Partial oxidation of C₄ hydrocarbons to furan

Author(s):

Wildberger, Manuel David

Publication Date:

1998

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001895516> →

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](#).

PARTIAL OXIDATION OF C₄ HYDROCARBONS TO FURAN

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

presented by

MANUEL DAVID WILDBERGER
Dipl. Chem.-Ing ETH
born January 9, 1968
citizen of Langnau i.E. (BE), Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Baiker, examiner
Prof. Dr. A. Wokaun, co-examiner

Summary

The aim of this research project was to develop new catalysts for the C₄ hydrocarbon to furan transformation. The catalytic tests included partial oxidation of *n*-butane, 1-butene and 1,3-butadiene. For this purpose, a computer controlled microreactor system was set up and thoroughly tested to enable reproducible catalytic testing.

The catalyst selection was preceded by a comprehensive literature survey and the preliminary test of some mixed oxide catalysts. The literature study revealed that vanadyl pyrophosphate (VPO) was the most intensively studied catalyst which provided reasonable furan selectivities with any of the C₄ hydrocarbons as reactant. Nonetheless, the VPO catalyst was found to have limited potential for improvement and was rejected from further investigations. The most selective catalyst in butadiene oxidation, a Ag-Mo-O/Al₂O₃, was reported to provide 94% furan selectivity at 14% conversion. However, the reproduction of this catalyst showed that silver molybdate restructured under reaction conditions, leading to a rapid loss of selectivity.

Preliminary catalytic studies showed that some sol-gel derived mixed oxides containing vanadia, molybdena, titania, and silica afforded reasonable furan selectivities in butadiene oxidation. Generally, the aerogels and xerogels were prepared by an acid-catalyzed sol-gel route using metal alkoxide precursors. Aerogels were obtained by drying the gels either in supercritical alcoholic environment at high temperature, or by extraction of the solvent with supercritical CO₂ at ambient temperature. The resulting aerogels showed high surface areas and marked mesoporosity. Microporous xerogels were obtained by drying the gels *in vacuo*.

Among the most selective catalysts tested were vanadia-silica mixed oxides and bismuth molybdenum titanium mixed oxides (Bi-Mo-Ti-O). These two groups of catalysts were therefore studied in detail in the following period of the project in order to reveal the depen-

dence of furan selectivity on the chemical and structural properties of the catalysts.

The vanadia-silica mixed oxides, prepared from tetraethoxysilicon and vanadiumoxide tri-isopropoxide, were characterized by physisorption, AAS, XPS, FTIR spectroscopy, and DRIFT. The structural properties, mainly influenced by the drying procedure of the sol-gel samples, had a major influence on the catalytic performance of the sol-gel materials. Aerogels were the most selective catalysts, converting butane to furan with only 3% selectivity at 23% conversion. The maximum furan selectivity in butadiene transformation was about 25% at 20% conversion, but considerable coke formation was also observed. Microporosity, found in the xerogel, was unfavorable for furan selectivity. The presence of Brønsted acidic sites proved to be necessary for furan formation. The furan selectivity was diminished by silica likely due to its intrinsic high activity for total oxidation and cracking. Therefore, silica seems to be unsuitable as a major component in mixed oxide catalysts for C_4 hydrocarbon oxidation to furan.

For the preparation of the Bi-Mo-Ti-O catalysts with different titania content, either $BiCl_3$ and $MoOCl_4$, or $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ and $(NH_3)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ together with Ti-isopropoxide were used as precursors. The resulting mixed oxides (one aerogel and four xerogels) contained 10 to 30 wt-% nominal bismuth molybdate. The materials were characterized by ICP-AES, N_2 physisorption, XRD, XPS, FT-Raman, and UV-Vis. The bismuth molybdenum oxide phases of the mixed oxides remained X-ray amorphous after calcination. The Bi- and Mo-content, the type of Bi- and Mo-precursors and their prehydrolysis, and the drying method affected the structural properties, as well as the surface and bulk composition of the mixed oxides. Application of Bi-chloride and Mo-chloride precursors resulted in a significant deviation from the desired bulk composition, likely due to incomplete hydrolysis and evaporation of the Bi-compound during the drying and calcination steps.

The Bi-Mo-Ti-O catalysts were tested in the selective oxidation of butadiene to furan. The most selective catalyst was a xerogel, prepared

from BiCl_3 and MoOCl_4 precursors with prehydrolysis of the metal chlorides before addition to the Ti-alkoxide precursor. This catalyst produced furan with 48% selectivity at 10% butadiene conversion, which was significantly better than the performance of a bismuth molybdate reference material. Pulse thermal analysis under anaerobic conditions revealed that formation of oxygenates was presumably involving a Mars-Van Krevelen mechanism and that non-volatile decomposition products of butadiene can suppress the formation of furan. TEM and XRD analysis indicated significant structural changes in the sol-gel mixed oxides after butadiene oxidation. Despite of the remarkable restructuring of the titania “matrix” and substantial loss of BET surface area at elevated temperatures, the microcrystalline structure of Bi- and Mo-containing phase(s) was preserved. Moreover, the performance of the 3-component catalysts barely decreased in a 50 h on-stream experiment.

It was found by XPS that the surface Bi^{3+} and Mo^{6+} species of several sol-gel prepared mixed oxides could be reduced and reoxidized at room temperature, whereas two reference materials, γ -bismuth molybdate and Bi_2O_3 , were not reduced in hydrogen (10^{-4} mbar) at temperatures below 573 K. The reduction of Bi^{3+} to Bi^0 was observed to be more facile than that of Mo^{6+} to Mo^{5+} , which is in contrast to former observations reported for bismuth molybdate. Reduction of surface bismuth species in hydrogen and reoxidation in oxygen could be followed by XPS at room temperature using pressures of 10^{-6} – 10^{-4} mbar over a time scale of a few minutes to several hours. The facile reduction of surface Bi^{3+} could not be connected to the bulk or surface composition, but was attributed to the unique texture of the bismuth molybdenum oxide particles stabilized by titania in the sol-gel materials. Hence the sol-gel derived mixed oxides showed properties markedly different from those of conventional bismuth molybdates.

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, neue Katalysatoren für die selektive Oxidation von C₄-Kohlenwasserstoffen zu Furan zu entwickeln. Die katalytischen Tests wurden mit den Reaktanden *n*-Butan, 1-Buten und 1,3-Butadien durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine rechnergesteuerte Versuchsanlage aufgebaut, die anschliessend sorgfältig getestet wurde, um eine hohe Reproduzierbarkeit der katalytischen Messungen zu gewährleisten.

Eine ausführliche Literaturstudie und katalytische Tests mit Mischoxiden folgten vorgängig zur Auswahl der Katalysatoren. Die Literaturstudie zeigte, dass mit Vanadyl-Pyrophosphat (VPO), dem meistuntersuchten Material auf diesem Gebiet, hohe Furanselektivitäten in der *n*-Butan-, 1-Buten- und 1,3-Butadienoxidation erreicht werden können. Aufgrund ihres geringen Entwicklungspotentials wurden VPO-Katalysatoren jedoch in den folgenden Studien nicht berücksichtigt. Als selektivster Katalysator in der Butadienoxidation wurde in der Literatur ein Ag-Mo-O/Al₂O₃ beschrieben, mit dem eine Furanselektivität von 94% bei 14% Umsatz erreicht werden soll. Die Untersuchung dieses Katalysators zeigte jedoch, dass die aktive Komponente Silbermolybdat sich unter Reaktionsbedingungen rasch zu metallischem Silber und Molybdäntrioxid umwandelte, was wiederum einen Verlust der Furanselektivität zur Folge hatte.

Erste katalytische Studien zeigten, dass mit einigen V-, Mo-, Ti- und Si-enthaltenden binären und ternären Mischoxiden gute Furanselektivitäten mit Butadien als Reaktant erhalten werden. Diese Katalysatoren wurden über einen säurekatalysierten Sol-Gel-Prozess, ausgehend von Metallalkoxid-Vorläufern, präpariert. Trocknung der Gele entweder in überkritischem Alkohol bei hohen Temperaturen, oder mittels überkritischer CO₂-Extraktion des Lösungsmittels bei tiefer Temperatur führte zu Aerogelen, welche hohe spezifische Oberflächen und eine ausgeprägte Mesoporesität zeigten. Mikroporöse

Xerogele mit hohen spezifischen Oberflächen wurden nach Trocknung der Gele im Vakuum bei erhöhter Temperatur erhalten.

Unter den Katalysatoren mit höherer Furanselektivität befanden sich Vanadium-Silizium-Mischoxide und Bismuth-Molybdän-Titan-Mischoxide (Bi-Mo-Ti-O). Diese zwei Gruppen von Katalysatoren wurden für weitere detaillierte Studien verwendet, mit dem Ziel, die Abhängigkeit der Furanselektivität von chemischen und strukturellen Eigenschaften der Katalysatoren zu ermitteln.

Die Vanadium-Silizium-Mischoxide, dargestellt ausgehend von Tetraethoxysilizium und Vanadiumoxyd-tri-isopropoxyd, wurden mittels N_2 -Physisorption, AAS, XPS, FTIR-Spektroskopie und DRIFT charakterisiert. Die Trocknungsmethode der Materialien beeinflusste die strukturellen Eigenschaften der Katalysatoren, welche wiederum einen grossen Einfluss auf die katalytischen Ergebnisse hatten. Mesoporöse Aerogele waren die selektivsten Katalysatoren, währenddem sich die Mikroporosität der Xerogele unvorteilhaft auf die Furanselektivität auswirkte. In der Butadienoxidierung wurde mit den Aerogelen eine Furanselektivität von etwa 25% bei 20% Umsatz erhalten, wobei jedoch eine beträchtliche Verkokung des Katalysators festgestellt wurde. In der Butanoxidierung wurde nur eine Furanselektivität von 3% bei 23% Umsatz erreicht. Es konnte gezeigt werden, dass Brønsted-Säurezentren essentiell für Furanselektivität sind, während sich der Siliziumoxid-Anteil der Katalysatoren negativ auf die Selektivität auswirkt, was wahrscheinlich auf die hohe intrinsische Aktivität von SiO_2 für die Totaloxidation und Crackreaktionen zurückzuführen ist. Entsprechend ist Siliziumoxid als Hauptbestandteil von Mischoxidkatalysatoren für die C_4 -Oxidation zu Furan ungeeignet.

Zur Darstellung von Bi-Mo-Ti-O-Katalysatoren wurden entweder $BiCl_3$ und $MoOCl_4$, oder $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ und $(NH_3)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ als Bi- und Mo-Vorläufer, zusammen mit Titan-isopropoxid verwendet. Die Mischoxide (vier Xerogele und ein Aerogel) enthielten nominell 10 bis 30 Gew-% Bismuthmolybdat. Die Katalysatoren wurden mittels ICP-AES, N_2 Physisorption, XRD, XPS, FTIRaman-, und UV-Vis-Spek-

troskopie charakterisiert. Die Bi-Mo-O Phase der Mischoxide war röntgenamorph nach Kalcinierung der Katalysatoren bei 773 K. Die strukturellen Eigenschaften der Mischoxide, sowie ihre Bulk- und Oberflächenzusammensetzung wurden hauptsächlich von der Art der Bi- und Mo-Vorläufer, dem Bi- und Mo-Gehalt, der Vorhydrolyse und der Trocknungsmethode bestimmt. Die Verwendung von Chloridvorläufern brachte eine signifikante Abweichung der gemessenen von der nominellen Zusammensetzung, wahrscheinlich aufgrund unvollständiger Hydrolyse und Verdampfung/Sublimation der Bismuthkomponente während des Trocknungs- und Kalcinierungsschrittes.

Die Bi-Mo-Ti-O-Katalysatoren wurden anschliessend in der selektiven Oxidation von Butadien zu Furan getestet. Der selektivste Katalysator, ein Xerogel, präpariert durch Vorhydrolyse von BiCl_3 und MoOCl_4 mit anschliessender Zugabe des Ti-Alkoxides, produzierte Furan mit 48% Selektivität bei einem Umsatz von 10%. Ein konventioneller Bismuthmolybdat-Referenzkatalysator zeigte eine signifikant schlechtere Selektivität bei gleichem Umsatz. Puls-Thermoanalyse unter anaeroben Bedingungen zeigte, dass die Bildung von Oxidationsprodukten wahrscheinlich einen Mars-Van Krevelen-Mechanismus beinhaltet, und dass die selektive Oxidation von Butadien zu Furan von nichtflüchtigen Butadien-Zersetzungsprodukten unterdrückt werden kann. TEM- und XRD-Analysen zeigten drastische morphologische und strukturelle Änderungen in den Mischoxiden nach der Butadienoxidation. Trotz der bemerkenswerten Restrukturierung der "Titandioxid-Matrix" und des hohen Verlustes an BET-Oberfläche bei hohen Temperaturen veränderte sich die mikrokristalline Struktur der Bi- und Mo-enthaltenden Phase(n) nicht signifikant. Zudem änderten sich die katalytischen Eigenschaften des Dreikomponentenkatalysators während eines 50-stündigen Experiments kaum.

XPS-Messungen verschiedener Sol-Gel-Mischoxide zeigten dass die Bi^{3+} - und Mo^{6+} -Oberflächenspezies bei Raumtemperatur reduziert und reoxidiert werden konnten, währenddem die Reduktion von zwei Referenzmaterialien, γ -Bismuthmolybdat und Bi_2O_3 , durch H_2 (10^{-4} bar) bei Temperaturen unter 573 K nicht möglich war. Die Reduktion von Bi^{3+}

zu Bi^0 erfolgte leichter als diejenige von Mo^{6+} zu Mo^{5+} , entgegen früheren Studien mit Bismuthmolybdaten. Die Reduktion von Bismuthoberflächenspezies in Wasserstoff und deren Reoxidation in Sauerstoff konnte bei Raumtemperatur und einem Druckbereich von 10^{-6} – 10^{-4} mbar mittels XPS in einem Zeitbereich von mehreren Minuten bis Stunden verfolgt werden. Die leichte Reduzierbarkeit von Bi^{3+} konnte nicht mit der chemischen Bulk- und Oberflächen-Zusammensetzung des Katalysators in Verbindung gebracht werden; sie war vielmehr der einzigartigen Textur der Bi-Mo-O Partikel – optimal stabilisiert in der “Titandioxid-Matrix” – zuzuordnen. Die Untersuchungen zeigen, dass sich die Eigenschaften von Sol-Gel-präparierten Bi-Mo-Ti-Mischoxiden deutlich von denen konventioneller Bismuthmolybdate unterscheiden.