

Diss. ETH Nr. 13155

**Grafting von Vanadiumoxid und Wolframoxid
auf verschiedenen Trägern:
Strukturelle und katalytische Eigenschaften
in der Reduktion von NO**

Abhandlung zur Erlangung des Titels
Doktor der Technischen Wissenschaften der
Eidgenössisch Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von

Marc Alexander Reiche
Dipl. Chem., Ruhr-Universität-Bochum
geboren am 11. Februar 1969
Deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr. A. Baiker, Referent
Prof. Dr. A. Wokaun, Korreferent

1999

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Herstellung von trägergebundenen Vanadiumoxid auf TiO_2 -, SiO_2 - und TiO_2 - SiO_2 -Aerogel-Trägern sowie Vanadium- und Wolframoxid auf Titandioxid mittels mehrstufiger „grafting“-Präparation untersucht. Die chemische Verankerung von Alkoxiden des Vanadiums oder Wolframs durch Reaktion mit Oberflächenhydroxylgruppen des Trägers führt bei dieser Herstellungsmethode zur Bildung einer chemischen Bindung zwischen dem Metallatom und dem Träger im ersten Präparationsschritt. Die verankerten Verbindungen wurden durch Behandlung in oxidierender Atmosphäre bei erhöhter Temperatur in Oxidspezies überführt.

Die strukturellen und chemischen Eigenschaften der Proben wurden untersucht mittels Atomabsorptionsspektroskopie, induktiv gekoppeltem Plasma Atomemissionsspektrometrie, Stickstoff-Physisorption, Röntgendiffraktometrie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, Laser Raman Spektroskopie, diffuser Reflexions Infrarot Fourier Transform Spektroskopie, temperaturprogrammierter Reduktion, temperaturprogrammierter Desorption und Mikroanalyse. Von besonderem Interesse war das Verhalten der Proben in der selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak (SCR).

Vanadiumoxid wurde auf TiO_2 - SiO_2 , TiO_2 und SiO_2 Aerogelen mit hoher Oberfläche mit Vanadiumtrisisopropoxid gegrftet. Die Aerogele wurden mittels der Sol-Gel-Methode und nachfolgender Extraktion mit überkritischem CO_2 hergestellt. Es konnten hohe Vanadiumbeladungen ohne die Bildung von kristallinem V_2O_5 erzielt werden. Die Aerogel Träger zeigten zwei vorteilhafte Merkmale: günstige textuelle Eigenschaften (grosse Oberfläche verbunden mit dominierender Mesoporesität) und der Fähigkeit Vanadiumoxid in hoch disperser Form bis zu hohen Beladungen zu stabilisieren. Im Gegensatz zu TiO_2 , wo die Ti-Ionen oktaedrisch koordiniert sind, sind die Ti-Ionen in den gemischten Oxiden hauptsächlich tetraedrisch koordiniert und isomorph in die Siliziumoxid-Matrix eingebettet. Für die TiO_2 - SiO_2 -Aerogele zeigten XP und Raman

Spektroskopie eine bevorzugte Verankerung von Vanadiumoxid auf den Ti-Zentren bei niedriger Vanadiumbeladung an.

Vanadiumoxid grafted auf den verschiedenen Aerogelen wurde in der selektiven katalytischen Reduktion von NO mit NH_3 getestet. Die Aktivitäten hingen hauptsächlich von der Vanadiumbeladung und dem Trägermaterial ab. Hohe Beladung von dispersem Vanadiumoxid ($6\text{-}10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) war günstig auf allen Trägermaterialien. Vanadiumoxid auf dem TiO_2 -Aerogel war am aktivsten verglichen mit Vanadiumoxid grafted auf den anderen Aerogelen. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ - und $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Katalysatoren zeigten eine signifikante Deaktivierung bei Temperaturen $> \text{ca. } 500 \text{ K}$. Die Deaktivierung von Vanadiumoxid auf $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ konnte vermieden werden bei Beladungen $> \text{ca. } 6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Die deaktivierten Katalysatoren zeigten eine Verminderung sowohl in Zahl der Brønsted- als auch der Lewis-Zentren, wie in Desorptionsstudien nach Behandlung unter SCR Bedingungen gezeigt wurde.

Ternäre $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren wurden durch sequentielle und gleichzeitige Graftingschritte mit Vanadium(III)trisisopropoxid und Wolfram(V)ethoxid auf TiO_2 hergestellt und mit binären Katalysatoren, ebenfalls mit der Graftingmethode präpariert, verglichen. Verschiedene Graftingsequenzen inklusive alternierendem Grafting von Vanadium(III)trisisopropoxid und Wolfram(V)ethoxid wurden verglichen.

Die Resultate weisen darauf hin, dass während des Graftingprozesses die Metalloxidvorläufer mit den Hydroxylgruppen des anderen Metalloxids reagieren. Somit bewirkte eine Wechselwirkung zwischen Vanadiumoxid- und Wolframoxidspezies eine Veränderung in dem Reduktionsverhalten beider Metalloxide in der temperatur programmierten Reduktion mit Wasserstoff verglichen mit den binären Katalysatoren. Für einen hochbeladenen ternären Katalysator und die binären $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ - und WO_3/TiO_2 -Katalysatoren wurde die folgende Reihenfolge in der thermischen Stabilität von adsorbiertem Ammoniak gefunden: koordiniert an Lewis-Zentren gebundener Ammoniak: $\text{WO}_3/\text{TiO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 > \text{ternär}$; protonierter Ammoniak an Brønsted-Zentren: $\text{ternär} > \text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 > \text{WO}_3/\text{TiO}_2$.

Für keinen Katalysator, auch nicht bei einer Beladung von mehr als anderthalb Monolagen wurde ein Hinweis auf kristallines V_2O_5 oder WO_3 gefunden. Nach der Kalzinierung der binären WO_3/TiO_2 -Katalysatoren bei 1023 K anstatt

573 K und nachfolgender Beschichtung mit Vanadiumoxid wurden neue Spezies mit Hydroxylgruppen mit einer Vibrationsfrequenz unter 3600 cm^{-1} gebildet. Auch eine verschiedene Frequenz protonierten Ammoniaks adsorbiert auf diesen Katalysatoren deutet auf eine verschiedene Azidität dieser Spezies an.

Die Ergebnisse der DRIFTS-, SCR-TPD und katalytischen Messungen zeigen, dass die Strukturen und Aktivitäten bis zur Beschichtung von einer Monolage unabhängig ist von der Sequenz der Beschichtung. Die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur führt für Beladungen kleiner einer Monolage zur Desaktivierung. Die Vanadiumoxidspezies können Spreiten, so dass die Anzahl der weniger aktiven Monomere zunehmen kann. Bei Monolagenbedeckung wird ein Spreiten mit Erhöhung der Kalzinierungstemperatur verhindert und die Aktivität bleibt konstant. Demgegenüber scheint bei Bedeckungen grösser einer Monolage mit Erhöhung der Kalzinierungstemperatur eine stärkere Wechselwirkung zwischen Vanadiumoxid und Wolframoxid erzwungen zu werden, welches sich in Spezies mit neuen Hydroxylgruppen (3600 cm^{-1}) und einer erhöhten Aktivität bemerkbar macht. Dieses ist ein starker Hinweis auf die wichtige Rolle von Brønsted-Zentren in der SCR-DeNO_x.

Der Vergleich der *in situ* DRIFTS- und TPD-Ergebnisse nach Verschiedenen Behandlungen und nach dem katalytischen Tests zeigen, dass durch die Behandlung mit SCR-Gas eine reversible Restrukturierung des Katalysators während der katalytischen Tests stattfindet, welche in einer Veränderung der Azidität des Katalysators resultiert.

Sowohl die Stärke und Zahl, als auch die Art der aziden Zentren ändern sich. Es wurde eine Korrelation zwischen der Bildung schwächerer azider Zentren von den NH₃ bei Temperaturen < 500 K desorbiert und der Aktivität gefunden. Demgegenüber konnte keine Korrelation zwischen der Aktivität und der Reduzierbarkeit der Katalysatoren gegenüber Wasserstoff oder NH₃ als Reduktionsmittel gefunden werden.

Höchste TOF's und niedrigste Aktivierungsenergien wurden dann erzielt, wenn (i) sowohl Vanadiumoxid, als auch Wolframoxid auf dem Katalysator vorhanden waren, (ii) die Bedeckung eine Monolage überstieg und (iii) entweder der WO₃/TiO₂-Träger bei 1023 K oder der fertige beschichtete V₂O₅-WO₃/TiO₂-Katalysator anstatt bei 573 K bei 773 K kalziniert wurden. Letzteres resultierte

nicht nur in einer Erhöhung der Aktivität, sondern auch in einer Verbesserung der Selektivität zu N_2 .

Summary

The potential of multi-step grafting for the preparation of supported vanadia and tungsta catalysts has been investigated. Highly dispersed vanadia layers on titania-silica, titania and silica aerogels and vanadia and tungsta layers on titania were prepared by the reaction of vanadium and tungsten alkoxides with surface hydroxyls of the supports. In the first grafting step, a chemical bond between the metal atom and the support is formed. The anchored precursors are subsequently transformed into oxide species by calcination at elevated temperature.

The structural and chemical properties of the samples were investigated by means of atomic absorption spectroscopy, inductive couple plasma atom emission spectrometry, nitrogen physisorption, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, diffuse reflection infrared Fourier transform spectroscopy, temperature programmed reduction, temperature programmed desorption and microanalysis. Special emphasis was given to the catalytic properties of the samples in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia (SCR).

Vanadia has been grafted on high surface area titania-silica, titania and silica aerogels prepared using the sol-gel method and ensuing drying by extraction with supercritical CO₂. High vanadia loadings up to 27 wt% could be achieved without the formation of crystalline V₂O₅. The aerogel supports showed two beneficial features: favourable textural properties (high surface area combined with dominant mesoporosity) and the capability to stabilise vanadia in well-dispersed form up to high loadings. In contrary to titania, where the Ti ions are octahedrally coordinated, in the mixed oxides the Ti ions were found to be predominantly tetrahedrally coordinated and isomorphously incorporated into the silica matrix. With titania-silica aerogels, XP and Raman spectroscopies indicated a preferential deposition of vanadia on Ti sites at low vanadia loading.

Vanadia grafted on the different aerogels was tested in the selective catalytic reduction of NO by NH₃. Activities were found to depend mainly on the vanadia loading and the support material. High loadings of dispersed vanadia (6-10 μmol/m²) were favourable on all support materials. Vanadia grafted on titania

aerogel was superior in activity compared to vanadia deposited on the other aerogels. V_2O_5/SiO_2 as well as V_2O_5/TiO_2-SiO_2 catalysts showed significant deactivation at temperatures $>$ ca. 500 K. Deactivation of vanadia deposited on TiO_2-SiO_2 could be avoided at loadings $>$ ca. $6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Deactivated catalysts showed a decrease in both Brønsted as well as Lewis sites, as revealed by desorption studies after exposure to SCR conditions.

Ternary $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts were prepared by sequential or simultaneous grafting steps of vanadia and tungsta onto titania and were compared with binary catalysts prepared also by the grafting method. Different grafting sequences including alternating grafting of vanadia and titania were compared.

The results indicates that during the grafting process the metal oxide precursor reacted with hydroxyl groups of the other metal oxide. Thus an interaction between vanadia and tungsta species resulted in a different reduction behaviour of both metal oxides in temperature programmed reduction with hydrogen compared to the binary catalysts.

For a highly loaded ternary catalyst and the binary V_2O_5/TiO_2 and WO_3/TiO_2 catalysts the following sequence in thermal stability of adsorbed ammonia is found: coordinated ammonia on Lewis sites: $WO_3/TiO_2 > V_2O_5/TiO_2 >$ ternary; protonated ammonia on Brønsted sites: ternary $> V_2O_5/TiO_2 > WO_3/TiO_2$.

For no catalyst, even not at a loading of more than one and a half monolayers, evidence of crystalline vanadia or tungsta could be found. After calcination of the binary WO_3/TiO_2 catalyst at 1023 K instead of 573 K and subsequent grafting with vanadia, new species with hydroxyl groups showing a vibrational frequency below 3600 cm^{-1} are formed. Also a different frequency of protonated ammonia adsorbed on these catalysts hints towards a distinct acidity of these species.

The results of the DRIFT-, SCR-TPD and catalytic measurements showed, that structure and activity of the catalysts are independent from the sequence of grafting up to a monolayer and comparable vanadia loading. The increase of the calcination temperature results in lower activity for loading of less than a monolayer. The vanadia species can spread resulting in an increase of the less active monomers. At monolayer coverage spreading is not possible anymore, thus no difference in activity is observed at increasing temperature. At loading higher

than a monolayer it seems that the interaction between vanadia and tungsta species is intensified with increasing calcination temperature thus resulting in new species with hydroxyl groups possessing a vibrational frequency lower than 3600 cm^{-1} and a higher activity. This is a strong hint for the important role of the Brønsted sites in the SCR-DeNO_x.

Comparison of in situ DRIFTS and TPD experiments after different treatments and after catalytic tests revealed that a reversible restructuring occurred during the catalytic tests, which resulted in a change of the acidity of the catalysts. Amount and strength as well as type of acid sites are modified. A correlation is found between the formation of weaker acid sites from which ammonia desorbs at temperature $< 500\text{ K}$ and the activity. In contrary no correlation could be found between the activity and the ease of reduction of the catalysts by hydrogen or ammonia.

Highest turnover frequencies and lowest activation energies were found when (i) vanadia and tungsta were present on the catalyst, (ii) the coverage exceeded a monolayer and (iii) WO_3/TiO_2 used as a support was calcined at 1023 K before vanadia deposition or the finished $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst was calcined at 773 K instead of 573 K . The latter not only resulted in an increase in activity, but also in a decrease in selectivity to N_2O .