

Diss. ETH No. 14924

FUNCTIONAL NANOPARTICLES BY FLAME AEROSOL
SYNTHESIS: APPLICATIONS IN HETEROGENEOUS
CATALYSIS

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

presented by

WENDELIN JAN STARK

Dipl. Chem. ETH Zürich

born on June 2nd, 1976
citizen of Hohentannen TG, Switzerland

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. S. E. Pratsinis, examiner
Prof. Dr. A. Baiker, examiner
Prof. Dr. A. Weimer, co-examiner

Zürich, 2002

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation soll untersucht werden, wie mittels Flammensynthese heterogene Katalysatoren hergestellt werden können.

Ausgangspunkt für diese Arbeit ist eine Untersuchung über die Herstellung von Vanadium-Titanium Oxide (Diplom Arbeit, Frühling 2000, Stark et al., *J. Catal.*, (2001), 197, 182), das gegenüber herkömmlichen Katalysatoren eine verdoppelte Aktivität für die Entfernung von NO aus Abgasen mittels Selektiver Katalytischer Reduktion mit Ammonia aufwies.

Im Kapitel 1 wird die abwechslungsreiche Entwicklung der Flammensynthese beschrieben: Während die industrielle Herstellung von einfachen Oxiden wie Silica und Titania bereits seit einigen zehn Jahren betrieben wird, haben neuere Entwicklungen und ein massiv besseres Verständnis der Grundlagen der Hochtemperatur-Flammensynthese eine Erweiterung der Produktpalette ermöglicht. Mittels rechnerunterstützter Modelle zur Partikelbildung und Wachstum wurde die Bildung und die Dynamik dieser Systeme nun soweit beschrieben, dass komplexe Systeme wie heterogene Katalysatoren in der Gasphase hergestellt werden können. Diese Möglichkeit zur Kontrolle von Partikelgrösse und Morphologie erlauben die Herstellung von neuen Produkten die bis jetzt vor allem durch nasschemische Verfahren erzeugt wurden.

Kapitel 2 beschreibt die Herstellung von Titania/Silica Katalysatoren für die Selektive Catalytische Oxidation von Olefinen: Ein mit Hexamethyldisiloxan und Titan-tetraisopropoxid beladener Argongas Strom wurde in eine Methan/Sauerstoffflamme eingeführt. Durch Verbrennung wird ein Keramik-Dampf gebildet der diffusionskontrolliert zu Nanopartikeln kondensiert. Die entsprechenden Produkte wurden mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie, Stickstoff Adsorption, Porenverteilungsanalyse, Laser unterstützter Ionen gekuppelter Plasma Massenspektroskopie, UV-VIS und Diffuse Reflektion IR – Spektroskopie untersucht: Die Pulver bestehen aus 10 bis 20 nm grossen Silica Partikel abhängig von den

Flammen-Parametern. Bei niedrigen Methan/Sauerstoff Verhältnissen wurden vor allem kugelförmige Nanopartikel gefunden. Die katalytische Aktivität für die Epoxylierung von 2-Cyclohexenol mittels tert.-Butylhydroperoxid (TBHP, ein verbreitetes organisches Oxidationsmittel) wurde für verschiedene Flammen untersucht. Die Partikel aus der Flammensynthese sind selektiver als Katalysatoren die durch konventionelle Verfahren (nasschemisch) hergestellt wurden. Die Selektivität der Epoxid Bildung beträgt über 93 % bezogen auf TBHP Verbrauch und mindestens 83 % bezüglich Olefin Verbrauch. Beste Resultate wurden für 1 bis 3.2 wt% Titania auf Silica erzielt. Die katalytische Performance war fast unabhängig von den Flammeneinstellungen bei hohen Sauerstoffflussraten, bei niedrigerer Sauerstoff-Zufuhr fallen die Selektivität und Aktivität allerdings stark zusammen.

Im Kapitel 3 wird die Produktion von Titania/Silica Katalysatoren in einer Pilotanlage untersucht und die so erhaltenen Materialien für die gleiche Epoxylierung verwendet. In dieser kontinuierlichen Anlage wurden Katalysatoren erhalten, deren Aktivität nun stark vom Ti Gehalt abhängig war. Die Erhöhung der Produktionsrate von 6 auf 500 g/h hat keinen nennenswerten Effekt auf die gute Selektivität dieser Nanopartikel. Die Zusammensetzung und die Tiefenhomogenität der Oxide konnte mittels Laser unterstützter ICP Massenspektroskopie ermittelt werden. Ein Vergleich der Produkte aus der Pilotanlage (100-500 g/h), des Laborreaktors (6 g/h) und konventionell preparierten Materialien zeigt deren Anwendungsmöglichkeit: Während in klassischen Katalysatoren in der obigen Testreaktion 65-80 % Selektivität erzielt werden, zeigen die Produkte aus der Flammensynthese über 90% Selektivität bei 80% Umsatz. Die Pilotanlage zeigt, dass die Herstellung von Heterogenen Katalysatoren auch in grösseren Mengen problemlos möglich ist.

Im Kapitel 4 wird der Einfluss von Uebergangsmetallen (Cr, Mn, Fe, Co) auf die Struktur und die katalytischen Eigenschaften von Silica und 1 wt% titania/silica untersucht. Diese Metalle tauchen bei industrieller Anwendung oft als unerwünschte Verunreinigung auf und beeinflussen die Arbeitsweise des Katalysators erheblich. Die Uebergangsmetallkonzentration wurde systematisch von 40 bis 2000 ppm erhöht indem

die entsprechenden Ausgangsverbindungen in die Flamme gemischt wurden. Das gesamte Mischoxide wird nun in einem einzigen Schritt direkt in der Flamme produziert. Die daraus resultierenden spezifischen Oberflächen betragen 60 bis 240 m²/g, wobei der Sauerstofffluss den grössten Einfluss hat. Mittels IR und UV-VIS Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass Chrom, Mangan und Cobalt keinen Einfluss auf das Ti Site haben während im Fall von Eisen ein neues Ti-O-Fe Site entsteht. Die Epoxylierung von 2-Cyclohexenol mittels TBHP wurde als Testreaktion verwendet um den Einfluss der Uebergangsmetallverunreinigungen auf die Epoxylierung zu untersuchen. Während alle Metalle einen signifikanten Verlust an Selektivität zur Folge hatten, war Chrom bei weitem am aktivsten und die Produktverteilung lässt auf Radikalprozesse schliessen. Selbst bei einem Gehalt von 40 ppm werden grosse Anteile Keton gebildet. Mangan zerstört TBHP langsam, hat aber keinen messbaren Einfluss auf die Olefin Selektivität bis zu einem Gehalt von 2000 ppm. Eisen führt zur Bildung eines Lewis sauren Sites, Dehydratisierung und Etherbildung. Kobalt bildet keine sauren Zentren aber bei höherem Gehalt treten Radikalreaktionen auf. Von allen untersuchten Metallen war Chrom das einzige, das nennenswertes Leaching aufwies.

Im Kapitel 5 wird mittels der Erkenntnisse aus den vorhergehenden Kapiteln die Pilotproduktion von Vanadium/Titan Oxid für die Abgasreinigung (DeNO_x, NO Entfernung) untersucht. Die direkte Herstellung von Titania Partikeln mit einer Vanadia beschichteten Oberfläche wurde von einem Laborreaktor (4 g/h) auf einen Pilotreaktor (bis zu 200 g/h) übertragen. Mischungen von entsprechenden Alkoxiden wurden verdampft und in einer Wasserstoff/Luft oder einer Wasserstoff/Sauerstoff Flamme in die Oxide überführt. Dabei konnte ein kommerziell erhältlicher Brenner eingesetzt werden und durch Variation der entsprechenden Gasflüsse die Produkteigenschaften über einen breiten Verfahrensbereich eingestellt werden. Mit Luft wurden vor allem Rutil reiche Produkte erhalten, während Sauerstoff zu reinem Anatas beführt hat. Katalysatoren mit bis zu 10 wt% Vanadia wurden hergestellt und mit entsprechenden Produkten aus dem Laborreaktor verglichen. Ein repräsentatives Sample wurde für die NO Entfernung aus einem Modellabgas untersucht: Bis zu doppelter Aktivität gegenüber einer

entsprechenden nasschemisch hergestellten Referenz zeigte die erfolgreiche Pilotproduktion dieser DeNOx Katalysatoren.

Im Kapitel 6 wird ein Ausblick in die Verwendung der Flammen Spray Pyrolyse gegeben und eine mögliche Anwendung für die Reinigung von Autoabgasen diskutiert. Ein auf Carbonsäuren basierender Lösungsmittel/Brennstoff Mix kann gleichzeitig die Cer und Zirkon haltigen Ausgangsverbindungen lösen und eine stabile Flamme bilden. Dadurch können relativ homogene Ceria/Zirconia Nanokristallite kontinuierlich hergestellt werden. Unterstützt durch die hohe Herstellungstemperatur wird eine Festphasenlösung von den beiden Oxiden erhalten und hohe Kristallinität kann für alle Zusammensetzungen beobachtet werden. Die Struktur und Morphologie der so erhaltenen Produkte wurde mittels Röntgendiffraktion und hochauflösender Elektronenmikroskopie ermittelt. Die Redox Eigenschaften der Oxide wurde mittels Temperature Abhängiger Reduktion und Dynamische Sauerstoff Austausch Kapazität charakterisiert. Ein Vergleich der Redox Eigenschaften zeigt ähnliches Verhalten bei Wasserstoff und CO. Unter Propen als Reduktionsmittel werden massiv höhere Sauerstoffaustauschfähigkeiten erhalten. Während die Flammenpulver sehr stabil sind, weisen sie geringere Sauerstoffaustauschkapazität auf als nasschemisch hergestellte Oxide. Diese Unterschiede können unter anderem auf die niedrige Defektkonzentration und die hohe Kristallinitäte der Oxide zurückgeführt werden.

Die vorliegenden Resultate zeigen deutlich, dass die Flammen Aerosol Synthese eine Alternative zu klassischen, nasschemischen Verfahren für die Herstellung von Heterogenen Katalysatoren bietet. Obwohl zur Zeit die meisten Herstellungsverfahren auf nasschemischen Methoden basieren, kann dieser kontinuierliche Hochtemperatur-Gasphasen-Prozess in bestimmten Gebieten der Heterogenen Katalyse zu signifikanten Verbesserungen der Produkte führen.

Summary

The scope of this thesis is to show that flame aerosol synthesis provides a readily accessible route to heterogeneous catalysts.

Starting with the production of vanadia/titania DeNO_x catalysts in a methane-oxygen flame microreactor (Diploma thesis, spring 2000, Stark et al., *J. Catal.*, (2001), 197, 182), an oxide with up to twice the activity of conventionally prepared vanadia/titania was obtained. This motivated us to carry out a broader investigation on the use of flame-aerosol synthesis for the preparation of heterogeneous catalysts.

Chapter 1 describes the development of flame aerosol technology: Modern flame aerosol synthesis of nanoparticles is rapidly changing terrain: While producing mainly simple oxide commodities such as silica or titania in the last few decades, a deeper understanding of the process allows now the production of more sophisticated products with high functionality. Advances in process simulation and diagnostics of early particle formation and growth contributed to this development. This is illustrated in the synthesis of heterogeneous catalysts, where dry flame technology can be used to produce highly active nanoparticles. That way inorganic submicron particles with closely controlled morphology and composition are produced giving rise to a series of new products or process that have been dominated by wet chemistry for years.

In Chapter 2, flame aerosol technology has been used to prepare titania/silica mixed oxide nanoparticles. A stream of argon containing evaporated hexamethyldisiloxane and titanium-tetra-isopropoxide was brought into a methane-oxygen diffusion flame. Upon condensation, nanoparticles of titania/silica with high titania dispersion were formed. The powders were characterized using transmission electron microscopy, nitrogen adsorption, pore size analysis, laser assisted ion coupled plasma mass spectroscopy, UV-VIS spectroscopy and diffuse reflectance IR spectroscopy. The powders consisted of agglomerates of primary particles of 10 to 20 nm in diameter at high oxygen to methane ratios in the flame. The morphology changed to

larger, spherical particles when low oxygen to methane ratios were used. The catalytic materials were tested for the epoxidation of 2-cyclohexenol by *tert.*-butylhydroperoxide at 90 °C. The activity and selectivity were investigated as a function of flame parameters used for catalyst preparation. The flame made catalysts showed better selectivity for the epoxidation than corresponding aerogels, but at lower activity. Epoxidation selectivity referred to TBHP reached 93%, whereas olefin selectivity was 83% at 80% conversion. The best catalytic performance was obtained with nanoparticles containing 1 to 3.2 wt% titania. The rate and selectivity achieved with the flame made catalysts were independent of the oxygen to methane ratio in the flame at high oxygen flow rate, whereas at low oxygen flow rate the activity and selectivity decreased considerably.

Chapter 3 provides the pilot-scale synthesis of the titania/silica catalysts of chapter 2. Titania/silica catalysts were made continuously in flame reactors and evaluated for the demanding epoxidation of 2-cyclohexenol with *tert.*-butylhydroperoxide. The epoxidation activity was strongly dependent on the titania content of the catalyst. Scaling-up the production rate of these catalysts (6 – 500 g/h) in the flame did not affect their exceptionally high catalytic performance. Sample composition and homogeneity were determined by local analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy. Large-scale flame-made catalysts (100 – 500 g/h) were compared to similar catalysts made in a laboratory flame microreactor (6g /h) and to conventional ones prepared by wet-phase chemistry. Compared to classical catalysts (65 – 80 % selectivity), the flame-made titania/silica showed excellent selectivity (up to 90 %) at 80% conversion.

In Chapter 4, the influence of trace amounts of transition metals (Cr, Mn, Fe, Co) on the structural and catalytic properties of flame-made silica and 1 wt% titania/silica nanoparticles has been investigated. The transition metal concentration was varied from 40 to about 2000 ppm by admixing the corresponding transition metal precursor to the silica and titania/silica precursor mixtures. These components were brought into a methane/oxygen diffusion flame affording a single-step flame synthesis of the mixed oxide materials. The specific surface area of all powders ranged from 60 to 240 m²/g,

with oxygen flow being the most influential parameter. Diffuse reflectance UV-VIS and FT-IR spectroscopy showed that the Ti sites in the doped nanoparticles were unaffected by chromium, manganese and cobalt, while iron led to the formation of a dual site with considerable acidity. Epoxidation of 2-cyclohexenol by tert.-butylhydroperoxide (TBHP) was used to probe the effect of the transition metal dopants on activity and selectivity of the titania/silica. Significant loss in selectivity to the epoxide was observed for all doped mixed oxides. Chromium was highly active, favoring radical processes. Even at a doping level of 40 ppm, considerable amounts of ketone by-products were formed. Manganese slowly decomposed the TBHP but had no significant influence on the olefin conversion up to 2000 ppm Mn-content. Iron afforded Lewis acid sites leading to dehydration activity, indicated by water abstraction from the reactant. Cobalt showed only weak tendency for radical reaction and no reactions due to Lewis sites were observed. Among the metal dopants only chromium showed significant leaching under reaction conditions.

In Chapter 5, the pilot-scale production of vanadia/titania DeNO_x catalysts is achieved. The production of flame-made titania particles coated in-situ with vanadia was brought from a microreactor (4 g/h) to a pilot-scale reactor (up to 200 g/h). Corresponding mixtures of titanium- and vanadium-alkoxides were evaporated into a nitrogen or hydrogen stream and fed into a turbulent hydrogen/air or hydrogen/oxygen flame using a commercial burner. By controlling gas flow rates, burner configuration and type of oxidant, particles with a wide range of characteristics were made. Rutile rich (>85 wt%) to pure anatase (>99.5 wt%) powders were made by exchanging air with oxygen. Vanadia/titania catalysts were made with up to 10 wt% V₂O₅ and were compared to powders made in a flame microreactor. A representative flame-made DeNO_x catalyst compared to a conventionally prepared reference catalyst for the removal of NO from a model exhaust gas. Up to twice the activity is found for the flame-made catalyst and may result in lower reactor temperature or reduced catalyst loading for a given application.

Chapter 6 offers an outlook to flame spray synthesis of ceria/zirconia for possible applications in automotive exhaust treatment. A carboxylic acid derived solvent allowed the continuous production of ceria/zirconia mixed oxides with a rather

homogeneous particle size distribution. The high preparation temperature favored the formation of a highly crystalline solid solution of zirconia in ceria or vice versa. Structural and textural properties of the ceria-zirconia nanoparticles were characterized by high-resolution electron microscopy, nitrogen adsorption and X-ray diffraction. The redox properties of the nanoparticles were investigated by temperature programmed reduction and by dynamic oxygen exchange capacity (OSC) measurements using H₂, CO and propene as reductants. A comparison revealed the similar reducing potential of CO and H₂ while propene afforded a considerably higher degree of reduction of the mixed oxide. Dynamic propene oxidation at 700 °C mainly produced CO and hydrogen, indicating a high ratio of cracking. While the flame-made powders had very stable specific surface area even after severe calcination (up to 80 m²/g after 900 °C, 2h in air) their OSC was lower than in corresponding ceria-zirconia prepared by co-precipitation. This difference was traced to the high crystallinity and low defect concentration of the flame-made samples.

These results show that flame aerosol synthesis of heterogeneous catalysts offers an alternative to classical wet-phase preparation of catalysts. While current catalyst preparation methods focus on wet-phase methods to prepare catalytic materials, the high-temperature preparation method results in mixed oxide nanoparticles with a low degree of hydration, a narrow chemical site distribution and a low degree of microporosity.