



Doctoral Thesis

## **Precision synthesis of heterogeneous epoxidation catalysts based on titanium**

**Author(s):**

Mania, Philipp

**Publication Date:**

2013

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009976493> →

**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](#).

Diss. ETH No.  
21288

# **Precision Synthesis of Heterogeneous Epoxidation Catalysts based on Titanium**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCE

presented by

PHILIPP MANIA

MSc Chemistry, ETH Zurich  
born on January 2, 1985  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ive Hermans  
Prof. Dr. Christophe Copéret

2013

## Abstract

In this PhD work, a catalyst was prepared by chemical vapor deposition (CVD) of  $\text{TiCl}_4$  onto Aerosil200 serving as an amorphous  $\text{SiO}_2$  source, similar to the synthesis of Shell's SMPO process, and presumably the titanium site in TS1. The synthesis procedure consists of three elementary steps: 1. Thermal pretreatment; 2. Reaction and desorption phase; 3. Thermal Posttreatment. It was found that desorption time and the amount of  $\text{TiCl}_4$  deposited had no influence on the final Ti surface concentration as long as the  $\text{TiCl}_4/\text{SiOH}$  ratio was above 1. All steps were conducted under high vacuum in order to avoid contact with moisture. For the same reason, all materials were stored in a glove box ( $\text{H}_2\text{O} < 1$  ppm) due to their fast hydrolysis. In the first step the plain silica was taken and heated to  $700^\circ\text{C}$  to obtain an amorphous silica with solely isolated surface silanol groups ( $\equiv\text{Si-OH}$ ). In a second step, the isolated OH-groups are brought into contact with  $\text{TiCl}_4$  in order to yield only monopodal surface species ( $\equiv\text{SiO-TiCl}_3$ , see fig. 1). After desorbing excess  $\text{TiCl}_4$ , the silica sample with the monopodal Ti species was heated to  $450^\circ\text{C}$  which resulted in a decrease of the Ti content of almost 50%. Remarkably, the effect of the thermal posttreatment is barely mentioned in the literature, especially devoid of moisture, and was therefore investigated in more detail.

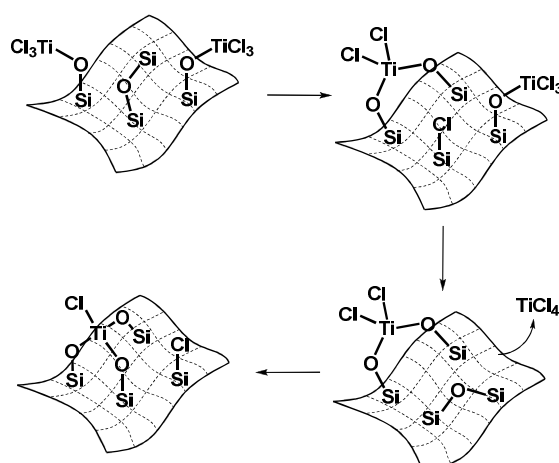


Figure 1: Hypothesis of surface restructuring of titanium surface species

Because of the decreases in Ti loading and Cl/Ti ratio a surface elimination of  $\text{TiCl}_4$  was hypothesized. The  $^{35}\text{Cl}$  NMR of three samples T50, T250 and T450, heated at different post-treatments of 50, 250 and  $450^\circ\text{C}$  respectively, gave evidence for two different compounds, characterized by a narrow and a broad signal. The reason for the remarkably narrow signal must be an averaging due to a molecular rotation of the  $\text{TiCl}_3$ -unit around the  $\text{Ti-O-Si}$ -bond at room temperature which one could expect because the molecule is linked to a solvent-free surface. Quantum chemistry calculations for such a rotating surface species predicted a quadrupole coupling constant of 5.7 MHz which is in very good agreement with the experimentally observed one of 4 MHz. Additionally the computational predictions of the UVVIS spectra for the three hypothesized species are very similar to the experimental UVVIS spectra of samples

---

T50, T250 and T450. XPS, EXAFS and RAMAN spectroscopy supported our surface restructuring hypothesis.

In order to evaluate the influence of the posttreatment on the activity in olefin epoxidation, three catalyst were prepared and tested. Two catalyst were synthesized according to the procedure described above with posttreatment temperatures of 250 (T250) and 450°C (T450), and one state-of-the-art catalyst<sup>[1]</sup>. The epoxidation was done at 80°C in pure octene and with 100 mM *tert*-Butyl hydroperoxide in continuous-flow reactor. The T450 proved to be the most active and stable material under those conditions and its performance was therefore evaluated for different olefins. Moreover, an additional catalyst was prepared, as analogous to T450 but in a subsequent synthesis step titanium tetra-*iso*-propoxide was grafted onto its surface. After this impregnation step, the titanium content doubled, and no more chlorine could be found on the catalyst surface as evidenced by ICP and EXAFS. Those observations seem to suggest the formation of a Ti-O-Ti moiety and the hypothesis could be tested if a dimer site is more efficient in olefin epoxidation. The activation barriers for different olefins were evaluated over the mono- and binuclear catalysts but no significant difference could be found. However, the T450 showed a higher activity per Ti site than the dimeric Ti species.

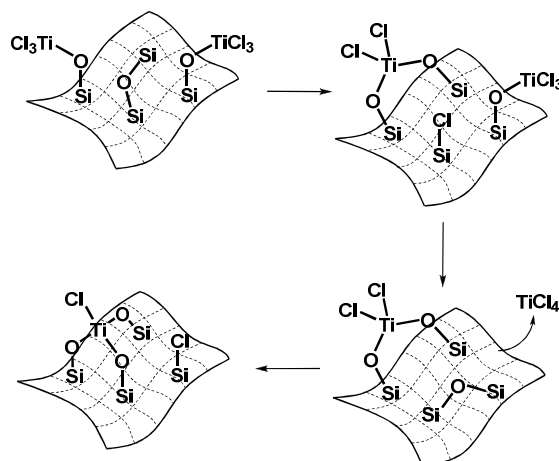
The T450 was also tested for olefin epoxidations with hydrogen peroxide and compared to titanium silicate 1 (TS1) which is used industrially (HPPO process of BASF-Dow). The activity of T450 in aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was drastically decreased due to the following effects: the presence of water and the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on acidic silanol groups formed under the reaction conditions. In an experiment with increasing water concentration the activation barrier for olefin epoxidation did increase. This is pointing towards a changing activation efficiency, probably due to coordinated water which supports the hypothesis that the hydrophobic pores of the TS1 create an optimal reaction environment for the epoxidation. When H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added drop-wise to a batch epoxidation, the conversion could be increased which is pointing towards undesired decomposition of the oxidant. Investigations of the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> showed that the silanol groups on the silica surface are the main contributors. Simple silylation resulted in a total deactivation for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition of the silica surface. It could also be shown that the decomposition only plays an important role for temperatures above 60°C, making the T450 a potential catalyst for olefin epoxidation with hydrogen peroxide under moderate conditions.

In a side-project, the behavior of VOCl<sub>3</sub> and CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> grafted on silica were investigated during the same posttreatment as for TiCl<sub>4</sub>. Only CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> did form a similar bipodal species as in the case for TiCl<sub>4</sub>. Due to its low Tamman temperature, the vanadium integrated into the loose silica network building isolated, tetrahedrally coordinated sites.

# Zusammenfassung

In dieser Doktorarbeit wurden Katalysatoren hergestellt mithilfe des Verfahrens „Chemical Vapor Deposition“ (CVD) von  $\text{TiCl}_4$  auf Aerosil200, einem amorphen Siliziumoxid. Die Synthese war ähnlich Shells SMPO Prozeß und sollte Titanspezies ähnlich denen im TS1 hervorbringen. Die Herstellung bestand aus drei grundsätzlichen Schritten: 1. Thermische Vorbehandlung; 2. Reaktions- und Desorptionsphase; 3. Thermische Nachbehandlung. Die Desorptionszeit und die Menge an transferiertem  $\text{TiCl}_4$  aus Schritt 2 hatten keinen Einfluss auf die finale Titan-Oberflächenkonzentration, solange das Verhältnis von transferiertem  $\text{TiCl}_4$  und SiOH-Gruppen größer als 1 war. Alle Schritte wurden in hohem Vakuum ausgeführt, um den Kontakt jeglicher Art mit Wasser (z.B. Luftfeuchtigkeit) zu vermeiden. Aus dem gleichen Grund wurden all hergestellten Materialien in einer Glove-Box ( $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$ ) aufbewahrt, da die hergestellten Oberflächenspezies sonst schnell hydrolysierten.

Im ersten Schritt wurde das Siliziumoxid auf  $700^\circ\text{C}$  in Vakuum erhitzt, um einen amorphen Träger mit isolierten Silanolgruppen ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) zu erhalten. Im zweiten Schritt wurden diese mit  $\text{TiCl}_4$  in Kontakt gebracht, um ausschließlich monopodale Oberflächenspezies ( $\equiv\text{Si-O-TiCl}_3$ , see fig. 1) herzustellen. Nach Desorption des überschüssigen  $\text{TiCl}_4$  wurde die Probe mit der monopodalen Titanspezies auf  $450^\circ\text{C}$  erhitzt, welches in einer Erniedrigung des Titangehalts zu fast 50% führte. Überraschenderweise wurde dieser Nachbehandlungseffekt in der Literatur bisher kaum erwähnt, besonders unter Ausschluß von Feuchtigkeit, und wurde daher genauer untersucht.



Figur 2: hypothetische Oberflächen-Umstrukturierung der Titan-Oberflächenspezies

Der Verlust an Titangehalt und das niedrigere Cl/Ti-Verhältnis wurde durch eine Oberflächeneliminierung erklärt. Die  $^{35}\text{Cl}$  NMR-Spektren der Proben T50, T250 und T450, nachbehandelt bei Temperaturen von jeweils 50, 250 und  $450^\circ\text{C}$ , zeigten zwei verschiedene Signale, einem schmalen und einem breiten. Der Grund für das überaus schmale Signal muss durch ein Ausmitteln aufgrund einer molekularen Rotation der  $\text{TiCl}_3$ -Einheit um die Ti-O-Si-Achse bei Raumtemperatur, welche man erwarten würde, da das Molekül monopodal auf einer lösungsmittelfreien Oberfläche befestigt ist. Quantenchemische Berechnungen zu diesen

rotierenden Oberflächenspezien ergaben eine Quadrupolkopplungskonstante (QKK) von 5.7 MHz, welche mit der experimentellen QKK von 4 MHz sehr gut übereinstimmte. Zusätzlich deckten sich die UV-VIS-Spektren der drei berechneten Titan-Oberflächenspezien (mono-, bi- and tripodal, siehe Fig. 1) sehr gut mit den experimentell bestimmten der drei Proben (T50, T250 und T450). XPS, EXAFS und RAMAN-Spektroskopie unterstützen die Hypothese der Oberflächenumstrukturierung ebenfalls.

Um den Einfluss der Nachbehandlungstemperatur auf die Aktivität in Olefin-Epoxidierungen zu untersuchen, wurden drei verschiedene Katalysatoren synthetisiert und getestet. Zwei Katalysatoren wurden hergestellt nach dem oben genannten CVD-Prozeß mit Nachbehandlungstemperaturen von 250 (T250) und 450°C (T450), während der dritte Katalysator hergestellt wurde nach einem Standardverfahren aus der Literatur<sup>[1]</sup>. Die Epoxidierung wurde bei 80°C in reinem Cyclohexan und 100mM *tert*-Butyl hydroperoxid in einem Continuous-Flow-Reaktor durchgeführt. T450 war das aktivste und stabilste Material unter diesen Bedingungen, weshalb er für weitere Untersuchungen mit anderen Olefinen getestet wurde. Außerdem wurde ein weiterer Katalysator synthetisiert, basierend auf dem T450. Dazu wurde in einem zusätzlichen Schritt auf den T450-Katalysator selbst Titan-isopropoxid abgeschieden. Nach diesem Impregnationsschritt verdoppelte sich der Titangehalt und jegliches Chlor wurde nachweislich durch EXAFS und ICP entfernt. Diese Beobachtungen bestärkten die erhoffte Bildung einer Ti-O-Ti-Einheit und dadurch konnte die Hypothese getestet werden, ob eine dinukleare Titaneinheit Olefine effizienter epoxidiert. Die Aktivierungsenergien der getesteten Olefine mit der mono- und binuklearen Titaneinheit zeigten keinen signifikanten Unterschied, wobei T450 jedoch aktiver pro Titanatom war als der binukleare Katalysator.

T450 wurde auch in der Olefin-Epoxidierung mit Wasserstoffperoxid getestet und mit dem industriellen Pendant Titansilcat-1 (TS1) verglichen, welches Einsatz im Dow/BASF HPPO-Prozeß Anwendung findet. Die Aktivität des T450 in wässrigem Wasserstoffperoxid war drastisch niedriger aufgrund der folgenden Effekte: Das wässrige Milieu und die Zersetzung von Wasserstoffperoxid an sauren Silanolgruppen, welche *in-situ* gebildet wurden. Die Aktivierungsenergie erhöhte sich in Experimenten mit erhöhten Wassergehalt. Diese Beobachtung zeigt, dass die Anwesenheit von Wasser die Aktivierung erschwert und unterstützt die Hypothese, wonach die hydrophoben Poren des TS1 eine optimale Reaktionsumgebung zur Epoxidierung mit wässrigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bilden. Batch-Experimente mit einer sequentiellen Zugabe des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und mit silyliertem Siliziumoxid zeigten, dass die Silanolgruppen auf der Siliziumoberfläche den größten Anteil an der Zersetzung des Wasserstoffperoxids ausmachen. Silylierung der Silanolgruppen resultierte in der kompletten Deaktivierung der Silanolgruppen in der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zersetzung. Außerdem wurde gezeigt, dass die Zersetzung nur eine Rolle bei Temperaturen über 60°C spielt. Das bedeutet, dass T450 ein hoffnungsvoller Kandidat zur Epoxidierung mit Wasserstoffperoxid unter milden Bedingungen ist.

In einem Nebenprojekt wurde das Verhalten von Materialien, die mit VOCl<sub>3</sub> und CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> impregniert wurden, während der gleichen Nachbehandlung wie beim T450 untersucht. Nur CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigt ein ähnliches Verhalten und bildete bipodale Oberflächenspezien. Aufgrund der

niedrigen Tammann-Temperatur lagerte sich das Vanadium in das lose Siliziumoxid-Netzwerk ein und bildete isolierte, tetrahedrische Vanadiumoxide.