

# Flame-made Catalytic Materials for Alkene Production

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Koirala, Rajesh

**Publication date:**

2016

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010778134>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 23621

# **Flame-made Catalytic Materials for Alkene Production**

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by  
**RAJESH KOIRALA**  
MSc, University of Cincinnati

Born on 17.05.1984

citizen of Nepal

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Sotiris E. Pratsinis, examiner  
Prof. Dr. Alfons Baiker, co-examiner

2016

---

## Summary

Recent discovery of vast reserves of natural gas has renewed interests from both industries and academia to utilize this resource for the production of various chemicals. Such technologies reduce reliance on a dwindling supply of crude oil and energy-intensive processes applied for high value chemical production. Though there exist several research works investigating the conversion of relatively inert methane and ethane (major components of natural gas) to valuable chemicals such as ethene, successful commercialization has not yet been realized. An important requirement is the development of highly active catalysts that can accelerate these reactions. Generally, mixed metal oxides-based catalysts are used that are typically synthesized using classical wet-methods such as wet-impregnation, sol-gel and co-precipitation. Such synthesis procedures need multiple steps requiring, in some cases, many days to obtain the final catalyst product. Additionally, precise control of the catalyst composition and structure is usually difficult. Alternative to this, flame spray pyrolysis (FSP), produces multi-component catalysts in single step with tailored physicochemical properties and high reproducibility. Moreover, it is a proven scalable technique which is not the case for most other synthesis techniques. Therefore, in this work FSP was utilized to develop novel catalysts to catalyze oxidative coupling of methane (OCM) and oxidative dehydrogenation of ethane (ODHE) reactions to produce ethene. Moreover, extensive characterization techniques were applied to elucidate the catalysts structure-activity relationships which will in turn enable the rational design of highly active catalysts.

In Chapter 1, an overview of a flame aerosol synthesis process with special focus on the control of various physicochemical properties of the catalysts and their influence on the catalytic activity is presented. Particle formation mechanisms, limitations and capabilities of different burner configurations such as vapor-fed aerosol flame synthesis, flame-assisted/flame spray pyrolysis in catalytic material synthesis are discussed. Particularly, ease of controlling the particle properties which have major effect on the catalytic activity e.g. particle size, crystal structure and surface area is highlighted. Potential and limitations of the flame aerosol technique for the synthesis of wide range of materials, which finds applications beyond catalysis, are also assessed. Finally, recent growth in the natural gas resources and

how its' major components (e.g. methane and ethane) can be utilized in the efficient production of ethene, through novel catalytic processes such as oxidative coupling of methane (OCM) and oxidative dehydrogenation of ethane (ODHE), is briefly discussed.

In Chapter 2, the influence of Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> composition on the OCM reaction was investigated. All the as-prepared catalysts were found to be non-porous, XRD amorphous and exhibiting relatively high specific surface area. All the components were found to be essential to achieve high activity and through this, optimal composition was determined to be 1.9%Mn-3%Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>. Synergism between these elements was a crucial factor dictating the catalytic reaction. Structural changes did not influence the activity, thus indicating the structural insensitivity of the reaction. Increasing Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> loadings (> 3 wt%) exerted negative effect on the activity, thus, highlighting the importance of surface species composition and their distribution. In addition, higher activity of the catalyst obtained from flame synthesis compared to that from wet-method at lower Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> loadings (~ 3 wt%) further confirms the crucial role of the synthesis method in controlling the elemental distribution.

In Chapter 3, a wide range of (0-17 wt%) gallium-loaded TiO<sub>2</sub>-supported catalysts were produced using FSP and evaluated for ODHE where CO<sub>2</sub> was employed as an oxidant. Specific surface area of the catalysts remained virtually constant but gallium induced TiO<sub>2</sub> rutilization with increasing gallium loadings. Gallium oxide was highly dispersed and in amorphous form in all the catalysts. Increase in ethane conversion with increasing gallium content indicated its active participation in the reaction. However, decrease in ethene selectivity with increasing ethane conversion was observed. Highest yield was obtained over 10 wt% gallium-loaded TiO<sub>2</sub>. At gallium loadings > 10 wt% the activity decreased, primarily due to rapid coke deposition. High CO<sub>2</sub> conversion was observed and followed a closely similar trend as that of ethane conversion, thus indicating its active participation during the reaction. Coke removal and reverse water gas shift reaction are some of the speculated tasks of CO<sub>2</sub> during the reaction. Based on the observations, the underlying reaction pathways are proposed. Amount of coke deposits seemed to be directly proportional to the gallium loadings which indicated that in addition to the ODHE it also promotes coking during the reaction.

Catalyst that minimizes the coke deposition while exhibiting and maintaining high activity was further sought by initiating the investigation over (4.5 wt%) cobalt-loaded various single and mixed-metal oxide supports (Chapter 4). Catalytic activity was highly influenced by the support. Significant differences in the reducibility and acidity of these catalysts were evidenced by various characterization techniques. Similar catalytic activity was

observed over SiO<sub>2</sub>-, ZrO<sub>2</sub>- and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-supported catalysts which were higher than other single and mixed metal oxides supported catalyst under the standard reaction conditions. Further catalytic investigation at different contact times revealed that the performance of the SiO<sub>2</sub>-supported catalyst is superior. Correlating the catalysts' activity and physicochemical properties, it appeared that the surface acidity plays major role in SiO<sub>2</sub>-supported catalyst whereas CoO<sub>x</sub> redox properties dictated the activities of ZrO<sub>2</sub>- and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-supported counterparts.

In Chapter 5, the influence of the cobalt loadings (0.1-4.5 wt%) on the activity of SiO<sub>2</sub>-supported catalysts during ODHE reaction is presented. With increase in the cobalt content, ethane conversion increased until 0.75 wt% loading and then decreased upon further increase. The optimal activity was nearly 1.5 times higher than that obtained from the catalyst containing 4.5 wt% cobalt. Cobalt-silicate structure where Co<sup>2+</sup> is likely tetrahedrally coordinated in SiO<sub>2</sub> matrix was found to be crucial for achieving high activity. This structure seemed to be fully developed at the cobalt loading of 0.75 wt% and further addition led to the formation of smaller CoO<sub>x</sub> clusters, which lowered the catalytic activity. Based on the results, it was speculated that the reaction proceeds via non-redox pathways and that the presence of optimal tetrahedrally coordinated Co<sup>2+</sup> in SiO<sub>2</sub> matrix (i.e. cobalt silicate) is essential to realize high activity.

This thesis showcases the capability of producing wide range of catalytic materials, using flame spray pyrolysis technique, which can be utilized towards ethene production from methane and ethane, the major components of natural gas. Moreover, through extensive characterizations and parametric sensitivity testing, several descriptors have been identified that will assist in the rational design of highly active catalysts.

---

## Zusammenfassung

Die kürzlich entdeckten riesigen Erdgasvorkommen sind von grossem Interesse für Industrie und Forschung, da es zur Produktion von verschiedenen Chemikalien genutzt werden kann. Die Nutzung von Erdgas ermöglicht die Abhängigkeit von Erdöl reduzieren, was Sinnvoll ist da die Erdölfördermengen rückläufig sind und die Gewinnung von wertvollen Chemikalien aus Erdöl typischerweise sehr Energieintensiv sind. Obwohl die Umwandlung von relativ inaktiven Methan (die Hauptkomponente von Erdgas) zu wertvollere Ethan bereits in der Forschung bekannt ist, werden diese Prozesse bis jetzt noch nicht erfolgreich umgesetzt. Eine wichtige Voraussetzung ist die Entwicklung von sehr aktiven Katalysatoren, welche die Umwandlungsreaktionen (d.h. die Umwandlung von Methan zu Ethan) beschleunigen. Bis heute werden oft Metalloxid-basierende Katalysatoren typischerweise mit klassischen nassen Synthesemethoden hergestellt wie zum Beispiel mit der Nass-Imprägnation, dem Sol-Gel-Verfahren oder der Mitfällungsmethode. Die genannten Prozesse benötigen mehrere Schritte und dauern oft mehrere Tage bis das Endprodukt hergestellt ist. Zudem ist die genaue Katalysatorenzusammensetzung und -struktur oft schwierig zu kontrollieren. Im Gegensatz zu diesen nassen Synthesemethoden, kann die Flammen Sprüh Pyrolyse (FSP) solche Katalysatoren in einem Schritt herstellen und dabei die Zusammensetzung sowie die gewünschten physikalisch-chemisch Eigenschaften reproduzierbar einstellen. Zusätzlich ist die Produktion nachweislich skalierbar, was für andere Syntheseverfahren oft nicht der Fall ist. Aus diesen Gründen wurde in dieser Arbeit FSP benutzt um neue Katalysatoren zu entwickeln für die Oxidative-Koppelung-von-Methan (OCM) und für die Oxidative-Dehydrierung-von-Ethan (ODHE) zur Herstellung von Ethen. Die Struktur der Katalysatoren wurde intensiv untersucht um ein Zusammenhang zwischen der Aktivität und den Katalysatoreigenschaften zu schaffen, um so hoch aktive Katalysator zu entwerfen.

Kapitel 1 zeigt eine Übersicht der Herstellungsprozesse von in Flammen hergestellten Partikel mit Fokus auf der Kontrolle von verschiedenen physikalisch-chemisch Eigenschaften der Katalysatoren und deren Einfluss auf die katalytische Aktivität. Die Entstehungsmechanismen von Partikel wird in dieser Arbeit diskutiert und die Grenzen und Kapazitäten von verschiedenen Brennerauslegung zur Herstellung von Katalysatoren werden vorgestellt wie zum Beispiel die Dampf-Flammen Synthese und die Flammen unterstützte

FSP. Im Speziellen wird die einfache Kontrolle der Partikeleigenschaften hervorgehoben, welche einen wichtigen Effekt auf die katalytische Aktivität der Partikel haben wie z. B. Partikelgrösse, -kristallstruktur und die -oberfläche. Mögliche Anwendungen und die Grenzen der Flammen Sprüh Pyrolyse wurden untersucht, auch für Anwendungen ausserhalb der Katalyse. Schlussendlich wurde die Möglichkeit der Nutzung und der effizienten Produktion von Ethen durch moderne katalytische Prozesse wie der OCM und der ODHE kurz besprochen.

Im Kapitel 2 wird der Einfluss der Zusammensetzung von Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> untersucht für die OCM Reaktion. Alle unbehandelten Katalysatoren waren nicht porös, amorph (laut XRD) und hatten eine hohe spezifische Oberfläche. Die optimale Zusammensetzung ist 1.9%Mn-3%Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> wobei alle genannten Komponenten für die hohe Aktivität erforderlich sind. Ihr Zusammenwirken bestimmt die katalytische Reaktion. Änderungen in der physikalische Struktur hatte keinen Einfluss auf die Aktivität und somit ist sie von sekundärer Wichtigkeit. Eine Erhöhung der Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> Beladung (> 3 Gewichts%) hatte einen negativen Effekt auf die Aktivität, was die die Wichtigkeit der Oberflächenatome, deren Zusammensetzung und Verteilung zum Vorscheinbringt. Zusätzlich haben die in der Flamme hergestellten Partikel eine höhere Aktivität als Nasschemische, weil die Elemente viel besser auf dem Träger verteilt sind. Dies gilt trotz des tieferen Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> Anteils (~ 3 Gewichts%) der nasschemisch hergestellten Partikel.

Kapitel 3 präsentiert ein breites Spektrum von Gallium beladenen (0 – 17 Gewichts%) TiO<sub>2</sub> Katalysatoren. Sie wurden mit FSP hergestellt und als ODHE getestet mit CO<sub>2</sub> als Oxidationsmittel. Die spezifische Oberfläche war nahezu konstant, Gallium induzierte hauptsächlich eine Änderung in der Kristallstruktur von TiO<sub>2</sub> von Anatas zu Rutil, wobei der Rutilgehalt von der Ga Beladung abhing. Auf allen Katalysatoren war das Galliumoxid gut verteilt und amorph. Die Ethanumsetzung stieg mit höherer Ga Beladung, ein Anzeichen für die aktive Teilnahme von Ga an der Reaktion. Die Ethen Selektivität reduzierte sich mit höheren Umsatzraten. Die höchste Ausbeute wurde mit 10 Gewichts% Ga auf TiO<sub>2</sub> erreicht. Bei höherer Ga Beladung >10 Gewichts% reduzierte sich die Aktivität, weil sich Russ auf den Partikeln absetzte. Ein hoher CO<sub>2</sub> Umsatz wurde beobachtet und dieser Verlauf war vergleichbar mit dem Ethanumsatz, was bestätigt, dass CO<sub>2</sub> aktiv an der Reaktion teil nimmt. Mögliche Rollen von CO<sub>2</sub> sind die Russentfernung und die Wassergas-Shift-Reaktion. Auf den Beobachtungen basierend wurde ein möglicher Reaktionsmechanismen vorgeschlagen. Da die Russablagerungen proportional zur Ga Beladung ist, könnte das Ga nicht nur die ODHE sondern auch die Russbildung in der Reaktion fördern.

Verschiedene Trägermaterialien mit 4.5 Gewichts% Co wurden als Katalysatoren mit minimaler Russablagerung und gleichzeitig höheren Umsatzraten untersucht (Kapitel 4). Die Aktivität war sehr vom Träger abhängig. Aussagekräftige Unterschiede in Reduzierbarkeit und Aktivität dieser Katalysatoren wurden durch unterschiedliche Analyseverfahren erklärt. Ähnliche Umsätze unter einer Standardkondition wurden bei den Trägermaterialien  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  beobachtet. Ihr Umsatz war markant höher als bei andern Materialien unabhängig ob Einkristalle oder Mischoxyden. Weitergehende katalytische Untersuchungen bei unterschiedlichen Kontaktzeiten zeigten, dass  $\text{SiO}_2$  als Trägermaterial den Anderen überlegen ist. Die saure Oberflächenchemie ist im Fall von  $\text{SiO}_2$  die ausschlagende Eigenschaft, wobei die Redox Eigenschaft von  $\text{CoO}_x$  die tragende Rolle bei  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  spielt.

In Kapitel 5 wird der Einfluss der Kobalt Beladung (0.1 -4.5 Gewichts%) auf  $\text{SiO}_2$  für die ODHE Reaktion vorgestellt. Mit höherem Kobaltgehalt erhöhte sich die Ethanumwandlung bis zu einer Beladung von 0.75 Gewichts%. Bei höherer Co Beladungen sank die Ethanumwandlung wieder. Die optimale Aktivität war beinahe 1.5 mal höher als von äquivalenten Katalysatoren mit 4.5 Gewichts% Co. Für die Aktivität war die tetraedische Koordination von  $\text{Co}^{2+}$  in der  $\text{SiO}_2$  Matrix ausschlaggebend. Bei einer Beladung von 0.75 Gewichts% war diese Struktur vollständig ausgebildet. Eine höhere Kobalt Beladung führte zur Entstehung von kleinen  $\text{CoO}_x$  Partikel, welche die katalytische Aktivität reduzierte. Aufgrund dieser Beobachtung kann man Redox Reaktionen ausschliessen.

Diese Arbeit zeigt die grosse Kapazität der Flammen Sprüh Technologie für die Herstellung einer Vielzahl von Katalysatoren, die für die Umwandlung von Ethen aus den Hauptkomponenten von Erdgas, Methan und Ethan, genutzt werden können. Die genauen und vielfältigen Charakterisierungen der analysierten Pulver sowie die genauen Untersuchungen der Parameter von denen die Leistung der Katalysatoren abhängt, helfen bei der Auslegung von aktiven Katalysatoren.