

DISS. ETH NO 23615

**Correlating Synthetic Protocols and Activity of
Lewis Acid β -Zeolites by Physicochemical Properties
and Active Site Structures**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

PATRICK WOLF

M.Sc. Chem. Bio. Eng. ETH, ETH Zürich, Switzerland

born on 20.04.1989

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. C. Copéret, examiner

Prof. Dr. I. Hermans, co-examiner

Prof. Dr. C. Müller, co-examiner

2016

Summary

The dwindling supply of fossil resources and the emerging awareness of their polluting nature and environmental impact compels us to develop new sustainable routes for the production of value-added chemicals and fuels from renewable resources. Within this area, the utilization of biomass feedstocks into value-added chemicals shows high potential. However, due to the fundamentally different chemical composition of biomass feedstocks (20-50 % oxygen) compared to fossil resources, new technologies need to be developed. To do so, the design of catalytic systems that are able to valorize biomass-derived oxygenates in an atom-efficient way is key.

In this regard, Lewis acid doped zeolites have been explored because of their water-tolerant behavior and ability to efficiently activate carbonyl groups. Major breakthroughs in their development are the discovery of titanosilicate TS-1 and the synthesis of Lewis acid doped zeolite β in fluoride media. While TS-1 was already commercialized about 30 years ago, Lewis acid β -zeolites are still restricted to lab-scale applications. The main challenges to overcome are the intricate synthesis procedure and the lack of fundamental understanding about the nature of the active sites.

Typically these materials are prepared in lengthy hydrothermal crystallizations, which involve the use of toxic chemicals. Therefore, new, convenient synthesis protocols would be desirable to make this promising class of materials readily available. In Chapter 2 of this thesis we address the challenge to facilitate the synthesis of Lewis acid β -zeolites by applying a two-step post-synthesis approach. In this synthetic route Al is removed from commercially available Al- β zeolite by acid-leaching, resulting in the creation of vacant tetrahedral sites. In a second step, these vacant sites can be filled with a heteroatom *via* solid-state ion-exchange or impregnation. Compared to traditional methods, a 5 times higher heteroatom incorporation could be achieved. Postsynthetically synthesized Sn-, Zr-, Nb- and Ti- β zeolites are active catalysts in the intramolecular 1,2-hydride shift of glyceraldehyde to dihydroxyacetone and follow the reactivity order Sn>Zr>Ti>Nb. Ti- β and Nb- β also facilitate the epoxidation of bulky olefins with H₂O₂. Interestingly, Nb- β shows a 4 times higher catalytic activity than the typically used titanosilicate in this reaction. The synthesis strategy presented here shows high potential toward an industrial implementation.

Concerning the nature of the active sites in Lewis acid zeolites, many questions still exist. Several different potential active sites have been proposed in literature for Sn- β .

Thus, our fundamental aim in Chapter 3 was to determine the precise nature of the active sites in the post-synthetically prepared Sn- β zeolite. For this purpose, we picked a multidisciplinary approach consisting of material synthesis, catalytic testing, spectroscopic characterization and theory. A series of Sn- β with varying Sn loading (0.5-10 wt%) showed decreasing catalytic activity in the aqueous phase glucose isomerization, suggesting a difference in the active site speciation within these materials. ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy experiments revealed that hexacoordinated Sn^{IV} centers with a distorted octahedral geometry are present independent of the loading. ^{119}Sn NMR spectroscopy and DFT calculations corroborate this finding and further provide structural information on the active sites in Sn- β on an atomic level. This structural information was derived from the chemical shift anisotropy parameter, which could be obtained in magic-angle turning experiments with the aid of dynamic nuclear polarization. A correlation of the experimental NMR parameters with computational predictions allowed us to create an atomic-level structure for each of the active sites present. In agreement with literature hypotheses, the presence of the two proposed active sites, *i.e.* closed and open sites, were shown for the first time based on direct spectroscopic evidence.

In Chapter 4 of this thesis, we want to address how different synthetic protocols of Sn- β affect the physicochemical properties and the active site speciation of the resulting materials and correlate these features with catalytic activities. Accordingly, Sn- β zeolites were prepared *via* different synthesis protocols and tested in the aqueous phase isomerization of glucose to fructose. For post-synthetic materials prepared *via* solid-state ion-exchange, a 2-5 times lower activity per Sn compared to traditional hydrothermal Sn- β was observed suggesting a fundamental difference in these materials. ^{29}Si NMR, X-ray diffraction and water adsorption isotherms show that post-synthetic materials possess a hydrophilic, defective framework, which mainly cause the lower activity. This applies to post-synthetic materials, unless the parent Al- β zeolite is prepared in fluoride media and all silanol vacancies are filled with Sn. In this case a highly hydrophobic framework with little or no defects is obtained, resulting in high activity. However, the post-synthetic hydrophobic material is still less active by a factor of 2 compared to the hydrothermal Sn- β 's. Since the physicochemical properties of these materials are almost identical, a difference in accessibility of the Sn-sites and/or the local geometry of the active site is hypothesized to cause the difference in activity. In addition to the two configurations of open and closed sites identified in Chapter 3,

we also aim to address the exact location of the Sn atom within the zeolite lattice. Therefore, we extended the previously developed methodology for the active site determination and calculated the NMR parameter for the Sn sites at different degrees of hydration from fully dehydrated to triply hydrated sites for all 9 different T-sites. Correlation of the ^{119}Sn chemical shift for the dehydrated and hydrated state provides a NMR signature map. Together with the experimentally determined NMR parameters for different Sn- β samples, which were measured in both their hydrated and dehydrated state, we were able to identify the dominant active sites. For highly active hydrothermal Sn- β zeolites, mainly closed sites in T6 and T5/T7 were determined. The less active post-synthetic materials most likely consist of closed T8, hydrolyzed-open T5 sites and also some T9 defect-open sites. We conclude from this that a high hydrophobicity with accessible Sn sites in T6 and/or T5/T7 position are important for high activity in the aqueous phase isomerization of glucose to fructose. This study demonstrates that the morphology and the distribution of the active sites of Lewis acid β -zeolites are highly dependent on the synthetic protocol employed.

Overall, this thesis presents significant developments toward a rationale for the design of Lewis acid doped zeolites, with a focus set on Sn- β . As such, we describe a robust and versatile synthesis procedure to tailor the physicochemical properties of Lewis acid β -zeolites. Further, we provide a NMR signature map of various Sn sites that allows for the determination of the active site distribution in terms of nature and lattice position of the Sn centers in Sn- β zeolites. Ultimately, this enables us to systematically investigate the influence of synthetic parameters with respect to the formation of specific sites and to rationally optimize the synthesis protocols toward the formation of the desired active sites.

Zusammenfassung

Hervorgerufen durch die schwindenden Reserven an fossilen Brennstoffen und dem zunehmenden Bewusstsein ihrer umweltbelastenden Wirkung herrscht ein dringendes Verlangen zur Entwicklung nachhaltiger Prozesse für die Herstellung von hochwertigen Chemikalien und Treibstoffen aus erneuerbaren Energien. Großes Potenzial zeigt insbesondere die Nutzung von Biomasse als Rohstoff für wertschöpfende Chemikalien. Aufgrund der grundlegend verschiedenen chemischen Zusammensetzung von Biomasse (20-50% Sauerstoff) im Vergleich zu fossilen Brennstoffen bedarf es der Entwicklung von neuen Technologien. Schlüssel hierzu sind neue katalytische Systeme, welche die Aufwertung von aus Biomasse gewonnenen sauerstoffhaltigen Verbindungen auf atomeffiziente Weise ermöglichen.

Wegen ihrer Fähigkeit Carbonylgruppen wirkungsvoll zu aktivieren und ihrer Kompatibilität mit Wasser, wurden überwiegend Lewis saure Zeolithe in diesem Zusammenhang verwendet. Bedeutende Meilensteine in deren Geschichte stellen die Entdeckung des Titansilikats TS-1 und die Synthese Lewis saurer β Zeolithe in fluoridhaltigem Medium dar. Während TS-1 schon vor ungefähr 30 Jahren kommerzialisiert wurde, sind Lewis saure β Zeolithe noch auf Anwendungen im Labormaßstab beschränkt. Die wesentlichen Probleme, die es hierbei zu bewältigen gilt sind die aufwendige und komplizierte Synthese sowie das fehlende grundlegende Verständnis über die Beschaffenheit des aktiven Zentrums.

In der Regel werden solche Materialien in zeitintensiven hydrothermalen Kristallisationen unter Verwendung toxischer Chemikalien hergestellt. Deshalb sind neue, praktische Herstellungsverfahren wünschenswert, die Lewis saure β Zeolithe einfach zugänglich machen. In Kapitel 2 dieser Dissertation befassen wir uns mit den Problemen während der Synthese solcher Katalysatoren indem wir einen zweistufigen postsynthetischen Ansatz zur Herstellung von Lewis sauren β Zeolithen wählen. Ausgehend von kommerziell verfügbaren Al- β Zeolithen kreieren wir durch Entfernung des Al mit Säure unbesetzte tetraedrische Zentren, welche im zweiten Schritt durch Ionenaustausch im festen Zustand oder Imprägnierung mit Heteroatomen gefüllt werden. Verglichen zur konventionellen hydrothermalen Synthese können auf diese Weise die 5 fache Menge an Heteroatomen inkorporiert werden. Die so hergestellten Sn-, Zr-, Nb-, und Ti- β Zeolithe katalysieren die intramolekulare Verlagerung von Wasserstoff in der Isomerisierung von Glycerinaldehyd zu Dihydroxyaceton und folgen der

Reaktivitätsordnung $\text{Sn} > \text{Zr} > \text{Ti} > \text{Nb}$. $\text{Ti-}\beta$ und $\text{Nb-}\beta$ ermöglichen darüber hinaus die Epoxidierung von sperrigen Olefinen mit Wasserstoffperoxid. Interessanterweise zeigte $\text{Nb-}\beta$ in dieser Reaktion eine 4 mal höhere Aktivität als das gewöhnlich verwendete Titansilikat. Die präsentierte Strategie zur Synthese zeigt viel Potenzial für eine mögliche industrielle Realisierung von Lewis sauren β -Zeolithen.

In Bezug auf die Beschaffenheit der aktiven Zentren bestehen noch einige offene Fragen. Für den $\text{Sn-}\beta$ Zeolith wurden viele mögliche Modelle für das aktive Zentrum in der Literatur vorgeschlagen. Aufgrund dessen haben wir uns das fundamentale Ziel gesetzt die genaue Struktur der aktiven Zentren in postsynthetischem $\text{Sn-}\beta$ zu bestimmen (Kapitel 3). Hierzu verwenden wir einen multidisziplinären Ansatz, welcher Materialsynthese und katalytische Tests mit der Charakterisierung durch Spektroskopie und Theorie kombiniert. Eine Reihe von $\text{Sn-}\beta$ Katalysatoren mit verschiedener Beladung an Sn (0,5-10 Gew.-%) ergaben unterschiedliche Aktivitäten in der Glukoseisomerisierung in Wasser, was auf einen Unterschied in der Beschaffenheit und/oder Verteilung der aktiven Zentren hinweist. Unabhängig von der Beladung fanden wir durch ^{119}Sn Mössbauer Spektroskopie hexakoordinierten Sn^{IV} Zentren mit verzerrter oktaedrischer Geometrie. Dies wurde mit Hilfe von ^{119}Sn NMR Spektroskopie und DFT Berechnungen bestätigt, welche zusätzliche Strukturinformationen auf atomarer Ebene lieferten. Die Strukturinformation des geprobten Kerns wurde den Parametern der chemischen Verschiebungsanisotropie entnommen, welche mittels dynamischer Kernpolarisation in Experimenten mit Drehung um den magischen Winkel (MAT) bestimmt wurden. Korrelation von experimentellen und berechneten NMR Parametern ermöglichte es uns Strukturmodelle auf atomarem Level aufzustellen. In Übereinstimmung mit den Hypothesen in der Literatur konnten wir zwei verschiedene aktive Zentren im Zeolithgerüst beobachten, ein geschlossenes und ein offenes Zentrum. Dies konnte zum ersten Mal durch direkte spektroskopische Beweise gezeigt werden.

In Kapitel 4 dieser Dissertation untersuchen wir, welchen Einfluss verschiedene Rezepte zur Synthese von $\text{Sn-}\beta$ auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften sowie die vorhandenen aktiven Zentren hat und verknüpfen diese Eigenschaften mit der katalytischen Aktivität. $\text{Sn-}\beta$ Zeolithe wurden mit postsynthetischen sowie hydrothermalen Methoden hergestellt und in der Isomerisierung von Glukose zu Fruktose in Wasser getestet. Die Materialien, welche mit der postsynthetischen Methode hergestellt wurden zeigten im Vergleich zu hydrothermalen $\text{Sn-}\beta$ Zeolithen

eine 2-5 mal geringere Aktivität pro Sn atom. Dies deutet auf einen fundamentalen Unterschied zwischen diesen Materialien hin. Mittels ^{29}Si NMR, Röntgenbeugung und der Adsorption von Wasser konnte im Fall der postsynthetischen Materialien ein hydrophiles Zeolithgerüst mit Defekten nachgewiesen werden, welches für die niedrige Aktivität verantwortlich ist. Dies gilt für alle postsynthetischen Zeolithe, es sei denn der ausgehende Zeolith wurde in fluoridhaltigem Medium hergestellt und alle unbesetzten Zentren wurden mit Sn gefüllt. In dem Fall wurden außerordentlich hydrophobe Zeolithe ohne Defekte mit guter Aktivität beobachtet. Allerdings sind diese Katalysatoren immer noch 2 mal weniger aktiv als diejenigen aus hydrothermalen Synthesen. Da die physikalisch-chemischen Eigenschaften fast identisch sind, wird ein Unterschied in der Erreichbarkeit der aktiven Zentren und/oder der lokalen Geometrie dieser vermutet. Zusätzlich zu den in Kapitel 3 identifizierten Konfigurationen von geschlossenem und offenem Zentrum ist es unser Ziel die exakte Position derer im Zeolithgerüst zu bestimmen. Deshalb erweiterten wir die zuvor entwickelte Methodik zur Bestimmung der aktiven Zentren und berechneten die NMR Parameter der Sn Zentren für verschiedene Hydrierungsgrade, von komplett dehydrierten bis hin zu dreifach hydrierten Zentren für alle 9 T-Positionen. Durch die Korrelation von dehydrierten und hydrierten chemischen Verschiebungen für ^{119}Sn kann eine NMR Signaturkarte erzeugt werden. In Verbindung mit den experimentellen NMR Parametern, ebenfalls in dehydrierter und hydrierter Form können die vorhandenen aktiven Zentren in den unterschiedlichen Materialien bestimmt werden. Für die sehr aktiven hydrothermalen Sn- β Zeolithe wurden demnach geschlossene Zentren in T6 und T5/T7 Position und keine defekt-offenen Zentren gefunden. Für die weniger aktiven postsynthetischen Materialien fanden wir geschlossene T8 Zentren, hydrolysiert-offene Zentren in T5, sowie defekt-offene Zentren in T9 Position. In Verbindung mit den beobachteten katalytischen Daten lässt sich daraus schließen dass ein hydrophobes Gerüst mit erreichbaren Sn Zentren in T6 und/oder T5/T7 Position wichtig ist für eine hohe Aktivität. Diese Studie zeigt, dass die Morphologie und die Verteilung der aktiven Zentren von Lewis sauren β -Zeolithen stark von der Methode ihrer Herstellung abhängig sind.

Umfassend beinhaltet die vorliegende Dissertation maßgebliche Entwicklungen auf dem Weg zur kontrollierten Herstellung von Lewis sauren Zeolithen mit definierten Eigenschaften, im Besonderen Sn- β . Wir beschreiben ein zuverlässiges und flexibles Syntheseverfahren zur Herstellung von Lewis sauren β -Zeolithen mit kontrollierbaren

physikalisch-chemischen Eigenschaften. Des Weiteren stellen wir eine Karte mit den NMR Signaturen verschiedener Sn Zentren zur Verfügung, welche es ermöglicht die Verteilung der aktiven Zentren in Bezug auf Konfiguration und Position zu bestimmen. Schlussendlich ermöglicht dies den Einfluss von spezifischen Parametern während der Zeolithsynthese systematisch zu untersuchen und mit der daraus resultierende Bildung von bestimmten Zentren zu verknüpfen sowie gezielt das Syntheseprotokoll hin zu der Bildung der gewünschten aktiven Zentren zu optimieren.