

# EPOXIDATION OF PROPYLENE USING GOLD CATALYSTS



Mr. Seksit Jungchaiveerayanon

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
and Case Western Reserve University

2001

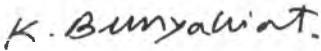
ISBN 974-13-0684-9

I19579366 . - 7 038. 2544

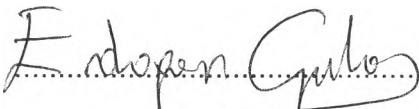
**Thesis Title** : Epoxidation of Propylene using Gold Catalysts  
**By** : Mr. Seksit Jungchaiveerayanon  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Prof. Erdogan Gulari  
Prof. Somchai Osuwan

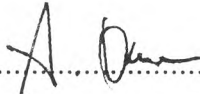
---

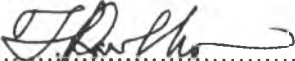
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Prof. Erdogan Gulari)

  
.....  
(Prof. Somchai Osuwan)

  
.....  
(Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon)

## บทคัดย่อ

เสกสิทธิ์ จังชัยวีระยานนท์ : การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรพิลีนโดยใช้ทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Epoxidation of Propylene using Gold Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ศ. เอโดแกน กุลาริ และ ศ. สมชาย โอสุวรรณ 46 หน้า ISBN 974-13-0684-9

โพรพิลีนออกไซด์เป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างกระบวนการผลิตที่สำคัญของกระบวนการในอุตสาหกรรมเคมี โดยทั่วไปสามารถผลิตได้โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรพิลีนในกระบวนการไฮโดรเปอร์ออกไซด์ หรืออพิคลอโรไฮดริน ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรพิลีนโดยใช้ออกซิเจนและไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นในการออกซิไดซ์โดยตรงเป็นปฏิกิริยาที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีการศึกษาการเลือกเกิดของโพรพิลีนออกไซด์ โดยใช้ทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับอลูมินา สังกะสีออกไซด์ และไททานี ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีโซลเจล (Sol-gel) การตกตะกอนของโลหะบนตัวรองรับ (Deposition-precipitation) และการตกตะกอนร่วมกันระหว่างโลหะและตัวรองรับ (Co-precipitation) ซึ่งทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิระหว่าง 40 – 200 องศาเซลเซียส โดยใช้ส่วนประกอบของก๊าซตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาต่างกัน และใช้วิธีการวัดค่าพื้นผิว การศึกษาลักษณะรูปแบบของผลึก และการวัดปริมาณโลหะบนตัวรองรับในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการศึกษา พบว่าตัวรองรับอลูมินาให้ค่าพื้นผิวสูงสุดคือ 450 ตารางเมตรต่อกรัม ส่วนตัวรองรับไททานี และสังกะสีออกไซด์ให้ค่าพื้นผิวเป็น 70 และ 50 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ การทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับอลูมินา และสังกะสีออกไซด์ ไม่ช่วยเร่งปฏิกิริยาในการเกิดโพรพิลีนออกไซด์ ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นมีเพียงคาร์บอนไดออกไซด์ และโพรเพน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับไททานีที่เตรียมโดยวิธีโซลเจลนั้นช่วยในการเลือกเกิดโพรพิลีนออกไซด์ได้ดีที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

## ABSTRACT

4271020063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Seksit Jungchaiveerayanon: Epoxidation of Propylene using Gold Catalysts. Thesis Advisors: Prof. Erdogan Gulari and Prof. Somchai Osuwan 46 pp ISBN 974-13-0684-9

Keywords : Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Au/TiO<sub>2</sub>/ Au/ZnO Propylene/ Propylene Oxide/ Sol-gel/ Deposition-precipitation/ Co-precipitation/ Epoxidation

Propylene oxide (PO) is an important industrial intermediate, which has traditionally been produced by the epoxidation of propylene using hydroperoxide or epichlorohydrin processes. The direct vapor-phase epoxidation of propylene, in the presence of oxygen and hydrogen, is the more environmentally friendly process. The selectivity to PO over gold supported on alumina, zinc oxide, and titania catalysts were investigated. The catalysts were prepared by sol-gel, deposition-precipitation, and co-precipitation methods. The reactions were carried out between 40 and 200°C with different feed compositions. The catalysts were characterized by BET, XRD, and AAS measurements. The result showed the highest surface area of about 450 m<sup>2</sup>/g for gold supported on alumina catalysts, while the gold supported on titania and zinc oxide catalysts were about 70 and 50 m<sup>2</sup>/g respectively. The Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/ZnO catalysts showed almost no selectivity to PO and produced only CO<sub>2</sub> and propane as major products. Au/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by sol-gel method showed high selectivity and production rate of PO at the reaction temperature of 80°C.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research work would not be definitely completed without the valuable contribution and suggestion of the following generous individuals and organizations. I would like to express my deep gratitude to their assistance.

I would like to express the deepest thankfulness to Professor Somchai Osuwan and Professor Erdogan Gulari, my advisors, for their extensive suggestion throughout this research work.

I propose my special thank to Mr. Paisan Lorpongpaiboon who continually provided a lot of beneficial knowledge, recommendation, and support in all ways. Most of all, I was touched for his kindness and encouragement when I became troubled.

For my family, my enormous appreciation is preserved for my family who has given me the unconditional love, support, and understanding.

**TABLE OF CONTENTS**

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b> 1
<b>II</b>	<b>LITERATURE SURVEY</b> 3
	2.1 Partial Oxidation of Propylene 3
	2.2 Reactions Using Gold Catalysts 6
	2.3 Gold Catalysts for Epoxidation 8
	2.4 Catalyst Preparation 9
	2.4.1 Deposition-precipitation Method 9
	2.4.2 Co-precipitation Method 11
	2.4.3 Sol-gel Method 12
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> 15
	3.1 Materials 15
	3.1.1 Reactant Gases 15
	3.1.2 Chemicals 15
	3.2 Experimental Setup 16
	3.2.1 Gas Blending System 18

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.2.2 Catalytic Reactor	18
3.2.3 Analytical Instrument	18
3.3 Catalyst Preparation	19
3.3.1 Sol-gel Method	19
3.3.2 Co-precipitation Method	20
3.3.3 Deposition-precipitation Method	20
3.4 Catalyst Characterization	21
3.4.1 Surface Area Measurement (BET)	21
3.4.2 X-ray Diffraction (XRD)	21
3.4.3 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	22
3.5 Catalytic Activity Measurement	22
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>24</b>
4.1 Catalyst Characterization	24
4.1.1 Surface Area Measurement	24
4.1.2 X-ray Diffraction Analysis	27
4.1.3 Percentage of Gold Loading	31
4.2 Catalyst Activity Testing	32
4.2.1 Activity of Gold Catalysts on Various Supports	32
4.2.1.1 Gold Supported on Zinc Oxide Catalysts (Au/ZnO)	32
4.2.1.2 Gold Supported on Alumina Catalysts (Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	33
4.2.1.3 Gold Supported on Titania Catalysts (Au/TiO <sub>2</sub> )	33

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
	4.2.2 Comparison of Au/TiO <sub>2</sub> catalysts prepared by SG and DP Methods	35
	4.2.2.1 Calcination Temperature	35
	4.2.2.2 Hydrogen in Feed Stream	35
	4.2.2.3 Oxygen in Feed Stream	37
	4.3 Comparison with Other Workers	38
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	40
	<b>REFERENCES</b>	42
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	46



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
4.1	Surface area of Au/ZnO catalysts prepared by CP method calcined at 400°C	24
4.2	Surface area of Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts prepared by SG method calcined at 400°C	25
4.3	Surface area of Au/TiO <sub>2</sub> catalysts prepared by SG method	26
4.4	Surface area of Au/TiO <sub>2</sub> catalysts prepared by DP method	26
4.5	Percentage of gold loading on supports	31
4.6	Effect of gold loading on Au/ZnO (CP) catalysts calcined at 400°C, at the reaction temperature of 80°C	33
4.7	Effect of gold loading on Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SG) catalysts calcined at 400°C, at the reaction temperature of 80°C	34
4.8	Effect of gold loading on Au/TiO <sub>2</sub> (SG) catalysts calcined at 400°C, at the reaction temperature of 80°C	34
4.9	Comparison with other workers for 1% Au/TiO <sub>2</sub> catalysts	39

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
3.1 Schematic flow diagram of the experimental apparatus	17
4.1 XRD patterns of Au/ZnO (CP) catalysts calcined at 400°C	28
4.2 XRD patterns of Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SG) catalysts calcined at 400°C	28
4.3 XRD patterns of Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SG) catalysts calcined at 400°C	29
4.4 XRD patterns of Au/TiO <sub>2</sub> (SG) catalysts calcined at 400°C	29
4.5 XRD patterns of 1% Au/TiO <sub>2</sub> (SG) catalysts at various calcination temperatures	30
4.6 XRD patterns 1% of Au/TiO <sub>2</sub> (DP) catalysts at various calcination temperatures	30
4.7 Effect of calcination temperature on selectivity to PO and PO production rate for 1%Au/TiO <sub>2</sub> (at 10% C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 10% O <sub>2</sub> , and 10% H <sub>2</sub> )	36
4.8 Effect of % hydrogen in feed stream on selectivity to PO and PO production rate for 1%Au/TiO <sub>2</sub> (at 10% C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> and 10% O <sub>2</sub> )	36
4.9 Effect of % oxygen in feed stream on selectivity to PO and PO production rate for 1%Au/TiO <sub>2</sub> (at 10% C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> and 10% H <sub>2</sub> )	38