

**SELECTIVE OXIDATION OF ETHYLENE OVER SILVER
SUPPORTED ON ALUMINA CATALYSTS**

Ms. Moe Ohnmar Oo

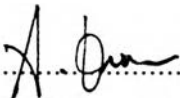
A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2000

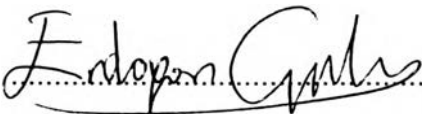
ISBN 974-334-137-4

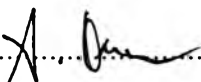
Thesis Title : Selective Oxidation of Ethylene over Silver Supported on Alumina Catalysts
By : Ms. Moe Ohnmar Oo
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Professor Erdogan Gulari
Professor Somchai Osuwan


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


..... College Director
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee:


.....
(Prof. Erdogan Gulari)


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


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

ABSTRACT

4171018063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEYWORD: Selective Oxidation/Ethylene/Ethylene Oxide/Silver/Alumina/
Catalyst

Moe Ohnmar Oo: Selective Oxidation of Ethylene over Silver
Supported on Alumina Catalysts. Thesis Advisors: Prof.
Erdogan Gulari and Prof. Somchai Osuwan

47 pp ISBN 974-334-137-4

High surface area (HSA) silver supported on alumina ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$) catalysts were prepared by sol-gel method, and the activity and selectivity to ethylene oxide (EO) during ethylene oxidation over these catalysts were determined in the absence and presence of H_2 . The effect of calcination and oxidation-reduction method on the catalytic activity was also studied. Over all the (HSA) $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts showed no selectivity to EO in ethylene oxidation and only CO_2 and H_2O were obtained as final products.

Low surface area (LSA) $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were also prepared by incipient wetness impregnation method and the effect of silver loading, molar ratio of C_2H_4 to O_2 and the effect of calcination and oxidation-reduction method on the catalytic performance for selective oxidation of ethylene at different reaction temperatures were studied. Maximum selectivity to EO was obtained over (LSA) $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst with 15 wt% Ag at a temperature of 210°C . The 0.5 molar ratio of C_2H_4 to O_2 exhibited the best ratio for the maximum EO selectivity. The reduction with hydrogen of previously oxidized 15 wt% $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst caused an increase in the activity for selective oxidation of ethylene.

บทคัดย่อ

โม ออนมาร์ อู : การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธีลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเงินบนฐานอลูมินา (Selective Oxidation of Ethylene over Silver Supported on Alumina Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. เออร์โดแกน กุลาริ และ ศ.ดร. สมชาย ไอสุวรรณ 47 หน้า ISBN 974-334-137-4

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนวัสดุที่ใช้เป็นฐานอลูมินาซึ่งมีพื้นที่ผิวมากเตรียมโดยวิธีแบบโซลเจล (Sol- Gel Method) รวมทั้งประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเลือกเกิดได้ของเอธีลีนออกไซด์จากปฏิกิริยาเอธีลีนออกซิเดชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมโดยวิธีนี้ได้ทำการศึกษาในสภาวะที่มีและไม่มีก๊าซไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบในสารตั้งต้น และศึกษาผลกระทบของการทำออกซิเดชัน-รีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทำปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนฐานอลูมินาโดยการเตรียมวิธีนี้แสดงผลในเชิงลบต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาเป็นเอธีลีนออกไซด์จากปฏิกิริยาเอธีลีนออกซิเดชัน ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยส่วนใหญ่จะเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเท่านั้น ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนฐานแอลฟาอลูมินาที่มีพื้นที่ผิวน้อยจึงถูกเตรียมขึ้นโดยวิธี Incipient Wetness Impregnation ซึ่งได้ทำการศึกษาผลของปริมาณโลหะเงินที่ใช้ อัตราส่วนโดยโมลของเอธีลีนต่อออกซิเจน และผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยาโดยวิธีออกซิเดชัน-รีดักชันต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเอธีลีนออกซิเดชันที่อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาต่างๆ กันจากการศึกษาพบว่าที่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของโลหะเงินบนฐานแอลฟาอลูมินาที่มีพื้นที่ผิวน้อยโดยทำปฏิกิริยาที่ 210 องศาเซลเซียส จะให้ผลของการเลือกเกิดเอธีลีนออกไซด์มากที่สุด ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลของเอธีลีนต่อออกซิเจนที่ดีที่สุดในการเลือกเกิดเอธีลีนออกไซด์ก็คือที่ 0.5 และจากการทำรีดักชันด้วยไฮโดรเจนของร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของโลหะเงินบนฐานอลูมินาสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาเอธีลีนออกซิเดชัน

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not be completed without the participation of the following individuals and organizations. I would like to thank all of them for making this work success.

I would like to express my deepest gratitude to Prof. Erdogan Gulari and Prof. Somchai Osuwan for their kindness, helpful guidance, creative discussions, and constant encouragement throughout my graduate work.

Unforgettable thanks are forwarded to all professors who taught me and helped to establish the knowledge used in this work through their courses. I sincerely exhibit my appreciation to the teachers and all of the staff of the Petroleum and Petrochemical College who contributed in various degrees to the success of my thesis.

I am most obligated to the Petroleum and Petrochemical College for a scholarship provided for my graduate studies.

I would like to give special thanks to Mr. Siriphong Roatluechai for his generosity, useful suggestions on experimental techniques. I also sincerely thank to my friends at the College for making me so lively and enjoyable within two years of study.

Finally, I would like to express my whole-hearted gratitude to my parents and my husband for their eternal love, endless encouragement, and understanding.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
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
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE SURVEY	
2.1 Silver Catalyst and Ethylene Oxidation Reaction	4
2.2 Support Material	9
2.3 Sol-Gel Technology	10
2.3.1 The Preparation of Supported Metal Sol-Gel Catalyst	11
2.4 Incipient Wetness Impregnation Technique	12
III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	14
3.1.1 Catalyst Preparation Materials	14
3.1.2 Reactant Gases	14
3.2 Catalyst Preparation	15
3.2.1 Sol-Gel Method	15
3.2.2 Incipient Wetness Impregnation Method	16

CHAPTER	PAGE
3.3 Catalyst Characterization	16
3.3.1 BET Surface Area Measurement	16
3.3.2 X-Ray Diffraction (XRD) Analysis	16
3.4 Apparatus	17
3.4.1 Gas Mixing System	17
3.4.2 Catalytic Reactor	18
3.4.3 Gas Analysis Instrument	18
3.5 Catalytic Activity Measurement	18
3.5.1 Catalytic Activity Test for (HSA) Ag/Al ₂ O ₃ Sol-Gel Catalyst	20
3.5.1.1 Effect of Silver Loading	20
3.5.1.2 Effect of Hydrogen Gas	20
3.5.1.3 Effect of Calcination and Oxidation- Reduction Method	21
3.5.2 Catalytic Activity Test for (LSA) Ag/ α -Al ₂ O ₃ Catalyst	21
3.5.2.1 Effect of Silver Loading	21
3.5.2.2 Effect of Reactant Molar Ratio	22
3.5.2.3 Effect of Calcination and Oxidation- Reduction Method	22
3.6 Catalytic Activity Calculation	23
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Catalyst Characterization	24
4.2 Catalytic Activity Measurement	27
4.2.1 Catalytic Activity Test for (HSA) Ag/Al ₂ O ₃ Sol-Gel Catalyst	27

CHAPTER	PAGE
4.2.1.1 Effect of Silver Loading	27
4.2.1.2 Effect of Hydrogen Gas	29
4.2.1.3 Effect of Calcination and Oxidation- Reduction Method	29
4.2.2 Catalytic Activity Test for (LSA) Ag/ α -Al ₂ O ₃ Catalyst	32
4.2.2.1 Effect of Silver Loading	32
4.2.2.2 Effect of Reactant Molar Ratio	36
4.2.2.3 Effect of Calcination and Oxidation- Reduction Method	36
4.3 Comparative Studies	39
4.3.1 Comparison for High Surface Area (HSA) Ag/Al ₂ O ₃ Catalyst	42
4.3.2 Comparison for Low Surface Area (LSA) Ag/ α -Al ₂ O ₃ Catalyst	42
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	43
REFERENCES	45
CURRICULUM VITAE	47

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 Catalyst characterization	25

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Schematic diagram of experimental setup.	19
4.1 X-ray diffraction patterns for (HSA) Ag/Al ₂ O ₃ sol-gel catalysts at different silver loadings.	26
4.2 X-ray diffraction patterns for (LSA) Ag/ α -Al ₂ O ₃ catalysts at different silver loadings.	28
4.3 Effect of silver loading on activity of (HSA) Ag/Al ₂ O ₃ sol-gel catalysts at different reaction temperatures.	30
4.4 Effect of hydrogen on activity of (HSA) Ag/Al ₂ O ₃ sol-gel catalysts at different reaction temperatures.	31
4.5 Effect of calcination and oxidation-reduction method on activity of (HSA) 10% Ag/Al ₂ O ₃ sol-gel catalyst at different reaction temperatures.	33
4.6 Effect of silver loading on selectivity to EO at different reaction temperatures.	34
4.7 Effect of silver loading on yield of EO at different reaction temperatures.	35
4.8 Effect of reactant molar ratio on selectivity to EO at different reaction temperatures.	37
4.9 Effect of reactant molar ratio on yield of EO at different reaction temperatures.	38
4.10 Effect of calcination and oxidation-reduction method on selectivity to EO at different reaction temperatures.	40
4.11 Effect of calcination and oxidation-reduction method on yield of EO at different reaction temperatures.	41