SELECTIVE OXIDATION OF PROPYLENE BY USING SUPPORTED SILVER/GOLD CATALYSTS

Ms. Supakarn Chatpaisarn

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 974-334-154-4

I19303038

Thesis Title	:	Selective Oxidation of Propylene by using Supported Silver/Gold Catalysts
By	:	Ms. Supakarn Chatpaisarn
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)

431688

ABSTRACT

4171031063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEYWORD: Propylene/ Propylene Oxide/ Catalyst/ Sol-Gel

Supakarn Chatpaisarn: Selective Oxidation of Propylene by using Supported Silver/Gold Catalysts. Thesis Advisors: Prof. Erdogan Gulari and Prof. Somchai Osuwan 38 pp ISBN 974-334-154-4

Propylene oxide (PO) is an important industrial intermediate which has traditionally been produced by the epoxidation of propylene with hydroperoxide or epichlorohydrin. 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 silver catalysts supported on alumina and gold supported on TiO_2 were investigated. The reactions were carried out between 80 and 225^{o}C with different feed compositions and space velocities. The catalysts were characterized by BET and XRD measurements. In the sol-gel prepared Ag/Al_2O_3 catalysts, surface areas in the range of 300-500 m^2/g were obtained. But Au/TiO_2 prepared by deposition-precipitation catalysts had much lower surface areas in the range of 14-17 m^2/g. The Ag/Al_2O_3 catalysts showed almost no selectivity to PO and produced only CO_2 and H_2O as major products. By using Au/TiO_2 catalysts, high selectivity to PO was found.

บทคัดย่อ

สุภกานต์ ชัฏไพศาล: การศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนประกอบของเงินและทอง (Selective Oxidation of Propylene by using Supported Silver/Gold Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : ศ. เออโดแกน กูลารี และ ศ. สมชาย โอสุวรรณ 38 หน้า ISBN 974-334-154-4

โพรพิลีนออกไซด์เป็นสารผลิตผลระหว่างกลางที่สำคัญของกระบวนการเคมีในอุตสาหกรรม โดยทั่วไปสามารถผลิตโดยปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเพอร์ออกไซด์และคลอโรไฮดรินเป็นตัวออกซิไดซ์ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรพิลีนโดยใช้ออกซิเจนและไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นในการออกซิไดซ์โดยตรงเป็นปฏิกิริยาที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีการศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาของก๊าซโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนตัวรองรับอลูมินา และ โลหะทองบนตัวรองรับไททาเนียม เพื่อผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตโพรพิลีนออกไซด์ โดยทำปฏิกิริยาระหว่าง 80-225 องศาเซลเซียส ที่ส่วนประกอบของสารตั้งต้นและความเร็วสเปซค่าต่างๆ กัน ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์โดยการวัดค่าพื้นที่ผิวและการศึกษาลักษณะรูปแบบของผลึก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับอลูมินา ซึ่งเตรียมโดยวิธีโซลเจล มีค่าพื้นที่ผิวสูงถึง 300-500 ตารางเมตรต่อกรัม แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับไททาเนียมซึ่งเตรียมโดยวิธีตกตะกอนมีค่าพื้นที่ผิวต่ำกว่ามาก คืออยู่ในช่วง 14-17 ตารางเมตรต่อกรัม จากการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนตัวรองรับอลูมินาเลือกเกิดปฏิกิริยาเพื่อผลิตโพรพิลีนออกไซด์น้อยมาก ผลิตผลส่วนมากมีเพียงแต่คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเท่านั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาทองบนตัวรองรับไททาเนียมมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตโพรพิลีนออกไซด์มาก

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not have been completed without the participation of the following individuals and organizations. I would like to thank those who made this work a success.

I would like to express my deepest gratitude to Professor Somchai Osuwan who took much care in guiding and suggesting me from the beginning to the end of this work. I would also like to give special thanks to Professor Erdogan Gulari who gave me a lot of advices and suggestions and helped me to obtain some accessories.

I would like to thank Dr. Pramote Chaivech, Mr. Wiboon Chuchepchunkamon and Mr. Jittrin Sirimongkol at National Petrochemical Public Company Limited for providing me with propylene gas.

I really want to thank some of my friends who help and encourage me until my thesis was accomplished.

Finally, I would like to thank my family for their great love, understanding, encouragement, and for their financial support.

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**	3
	2.1 Partial Oxidation of Propylene over Gold Catalyst	3
	2.2 Catalyst Preparation Method	5
	2.2.1 Deposition-precipitation Method	6
	2.2.2 Sol-gel Method	7
	2.3 Silver Catalyst for Epoxidation	9
III	**EXPERIMENTAL**	11
	3.1 Materials	11
	3.1.1 Reactant Gases	11
	3.1.2 Chemicals	11
	3.2 Apparatus	12
	3.2.1 Gas Blending System	12

CHAPTER **PAGE**

3.2.2 Catalytic Reactor 14

3.2.3 Analytical Instrumentation 14

3.3 Catalyst Preparation 14

3.3.1 Sol-gel Method 15

3.3.2 Deposition-precipitation Method 15

3.4 Catalyst Characterization 16

3.4.1 Surface Area Measurement 16

3.4.2 X-ray Diffraction Method 16

3.5 Catalyst Activity Measurement 17

3.5.1 Experimental Procedure 17

IV RESULTS AND DISCUSSION 19

4.1 Catalyst Characterization 19

4.1.1 Surface Area Measurement 19

4.1.2 X-ray Diffraction Analysis 21

4.2 Catalyst Activity Testing 23

4.2.1 Activity of Silver Supported Catalysts 23

4.2.1.1 Effect of Calcination Temperature 27

4.2.2 Activity of Gold Supported Catalysts 29

4.2.2.1 Effect of Catalyst Type 29

4.2.2.2 Effect of Gas Flow Rate 30

4.2.2.3 Effect of % Hydrogen in the Reactant Gas 31

4.2.2.4 Comparison with Other workers 33

V CONCLUSIONS 34

CHAPTER		PAGE
	REFERENCES	36
	CURRICULUM VITAE	38

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Surface area and mean pore size of silver supported catalysts	20
4.2	Surface area of gold supported catalysts	21
4.3	Experimental runs over silver supported catalysts	25
4.4	Catalytic activity of Ag/Al_2O_3 catalysts	26
4.5	Experimental runs over gold supported catalysts	29
4.6	Comparison between 1 % Au/Al_2O_3 and 1 % Au/TiO_2 catalysts	30
4.7	The effect of total flow rate on 1 % Au/TiO_2	31
4.8	Comparison with other workers	33

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Schematic flow diagram	13
4.1	XRD patterns of silver supported on Al_2O_3 at different loadings of Ag	22
4.2	XRD patterns at different loadings and calcination temperatures of Ag/Al_2O_3 catalysts	24
4.3	Effect of calcination temperature	28
4.4	Effect of % H_2 in the reactant gas	32