

**SELECTIVE OXIDATION OF ETHYLENE OVER SUPPORTED
Ag AND BIMETALLIC Au-Ag CATALYSTS**

Siriphong Rojluechai

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2006

ISBN 974-9990-13-7

Thesis Title : Selective Oxidation of Ethylene over Supported Ag
and Bimetallic Au-Ag Catalysts
By : Siriphong Rojluechai
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
Prof. Johannes W. Schwank

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

Nantaya Yanumet College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

K. Bunyakiat
.....
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Sumaeth Chavadej
.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

J. Schwank
.....
(Prof. Johannes W. Schwank)

Vissanu Meeyoo
.....
(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

Boonyarach Kitiyanan
.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

ABSTRACT

4081003063 : Petrochemical Technology Program

Siriphong Rojluechai: Selective Oxidation of Ethylene over Supported Ag and Bimetallic Au-Ag Catalysts.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and

Prof. Johannes W. Schwank , 131 pp, ISBN 974-9990-13-7

Keywords : Ethylene oxide/ ethylene epoxidation/ silver catalyst/ gold catalyst/ Al₂O₃/ TiO₂/ CeO₂

Silver-based catalysts are currently the only one catalyst to be used for production of ethylene oxide since they provide both adequate activity and selectivity. Under typical production conditions, the selectivity of the epoxidation reaction is relatively low due to low oxygen surface coverage. In practice, a small amount of halogenated hydrocarbon is added to the gas stream for inhibiting deep oxidation. Therefore, it is desirable to develop new catalysts having high selectivity for epoxidation as well as without adding halogenated hydrocarbon. The objectives of this research were to study the effect of gold as promoter on silver catalysts. In addition, the effect of various supports was explored by using non-porous Degussa C Al₂O₃, TiO₂, and CeO₂. Moreover, the effects of preparation methods of catalysts, which were impregnation, deposition-precipitation and sol gel, were also investigated. The prepared catalysts were characterized via AAS, SEM, STEM, TEM, TPD of O₂, XRD and XPS. Finally, the catalyst activity of ethylene epoxidation was carried out by using a differential flow reactor. The formation of ethylene oxide was confirmed by DRIFTS. For Ag on Degussa C Al₂O₃, the catalysts contained both silver oxide and metallic silver. The average particle sizes of metallic silver and silver oxide were around 210 Å and 300 Å, respectively. The optimum silver loading giving the best yield of ethylene oxide was at 13.18% Ag. It can be concluded that the large particle sizes on high surface area support can promote the ethylene epoxidation. Addition of gold to Ag/Al₂O₃ was found to enhance the ethylene oxide yield. It was observed that 0.54% Au on 13.18% Ag/Al₂O₃ gave the optimum ethylene epoxidation performance with an ethylene oxide selectivity of up

to 90%. The addition of gold did not significantly change the particle size of catalysts, compared to the monometallic Ag catalyst. However, the effect of gold is believed to create single silver sites that favor molecular oxygen adsorption, which react with ethylene to produce ethylene oxide. Due to poor catalytic activities of Ag on both TiO_2 and CeO_2 , Au on both supports was investigated. Au/TiO_2 gave good selectivity for ethylene epoxidation, but at a lower yield than that with $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$. In addition, it was found that for the Au particle size in the range of 4 nm, the maximum ethylene epoxidation was obtained. Au/CeO_2 was a poor catalyst for this reaction although the gold particle size was large. It can be concluded that the interaction between gold and CeO_2 support does not enhance the adsorbed molecular oxygen species like the interaction between gold and TiO_2 support. Among the studied catalysts in this research, Au-Ag on Al_2O_3 was the best catalyst for ethylene epoxidation.

บทคัดย่อ

ศิริพงษ์ โรจน์ลือชัย : การเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีนบนฐานรองรับที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินและโลหะผสมทอง-เงิน (Selective Oxidation of Ethylene over Supported Ag and Bimetallic Au-Ag Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : รศ. สุเมธ ชวเดช และ ศ. โยฮันเนส ชเวงก์ 131 หน้า ISBN 974-9990-13-7

ในปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวสำหรับการผลิตเอทิลีนออกไซด์เพราะให้ทั้งความสามารถเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม ภายใต้สถานะของการผลิตตามปกติ การเลือกเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันค่อนข้างต่ำอันเนื่องมาจากมีออกซิเจนปกคลุมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ในทางปฏิบัติ การเติมสารฮาโลเจนเตตระไฮโดรคาร์บอนจำนวนเล็กน้อยในสารตั้งต้นสามารถยับยั้งปฏิกิริยาการเผาไหม้ได้ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้น และไม่ต้องใช้สารฮาโลเจนเตตระไฮโดรคาร์บอน วัตถุประสงค์ของการวิจัยนี้ คือการศึกษาผลของการใช้ทองเป็นตัวส่งเสริมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนฐานรองรับอลูมินา ($\text{Degussa C Al}_2\text{O}_3$) ไททานี (TiO₂) และซีเรีย (CeO₂) และศึกษาผลกระทบจากวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ impregnation, deposition-precipitation และ sol gel ในงานวิจัยนี้ วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมเชิงกายภาพโดยใช้เครื่อง AAS, SEM, STEM, TEM, TPD ของ O₂, XRD และ XPS และทำการทดลองศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเอทิลีนอีพอกซิเดชันโดยใช้ในเตาปฏิกรณ์แบบคิเฟอเรนเชียล การเกิดของเอทิลีนออกไซด์ได้รับการพิสูจน์โดย DRIFTS สำหรับผลการทดลองของ Ag/Al₂O₃ (Degussa C) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยทั้งโลหะเงิน และเงินออกไซด์ ขนาดอนุภาคโลหะเงินมีขนาด 210 อังสตรอม และอนุภาคเงินออกไซด์มีขนาด 300 อังสตรอม นอกจากนี้พบว่าโลหะเงินที่เหมาะสมที่สุดในตัวเร่งปฏิกิริยาคือ 13.18% จากผลการทดลองสรุปได้ว่าอนุภาคใหญ่บนฐานรองรับที่มีพื้นผิวสูงของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถส่งเสริมให้เกิดเอทิลีนออกไซด์ได้ เมื่อทำการทดลองโดยการเติมโลหะทองบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงิน พบว่า 0.54% ของทองบน 13.18% Ag/Al₂O₃ สามารถส่งเสริมให้เกิดการเลือกเกิดปฏิกิริยาได้ถึง 90% อย่างไรก็ตาม การเติมทองไม่มีผลต่อขนาดของโลหะทอง-เงินบนตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเงิน ทั้งนี้พบว่าการเติมทองทำให้โลหะเงินสามารถดูดซับของโมเลกุลออกซิเจนดีขึ้นก่อให้เกิดปฏิกิริยากับเอทิลีนเป็นเอทิลีนออกไซด์ เนื่องจาก ผลของการศึกษาพบว่า โลหะเงินบนฐานรองรับไทเทเนียมและซีเรียในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีสำหรับปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ฉะนั้นจึงได้ทำการศึกษาโลหะทองบนฐานรองรับทั้ง

สอง Au/TiO₂ ซึ่งพบว่าให้แนวโน้มที่ดีในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอธิลีนอีพอกซิเดชัน แต่ยังคงให้ผลผลิตที่ต่ำกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag/Al₂O₃ นอกจากนี้ ยังพบว่าขนาดของโลหะทองประมาณ 4 นาโนเมตร ส่งผลดีสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยานี้ ส่วน Au/CeO₂ พบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีต่อปฏิกิริยานี้ถึงแม้ว่าจะมีขนาดของโลหะทองที่ใหญ่ อาจกล่าวได้ว่าความสัมพันธ์ระหว่างโลหะทองกับฐานรองรับซีเรีย ไม่ส่งเสริมให้เกิดการดูดซับของออกซิเจน โมเลกุลกับโลหะทองบนฐานรองรับไททานี โดยสรุปจากผลการทดลองทั้งหมดในงานวิจัยนี้สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาทั้งหมดพบว่า Au-Ag /Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to gratefully acknowledge The Thailand Research Fund under The Royal Golden Jubilee Ph.D Program for supporting scholarship and Basic Research Grant for Royal Golden Jubilee Program for partial research expense.

Moreover, I would like to express my gratitude to my US advisor, Prof. Johannes W. Schwank who gave me a lot of suggestion and support during the time that I did some part of my research at The University of Michigan in 2000-2001 and Dr. Corinna Wauchope and Dr. John Mansfield who advised and trained me to use TEM, XPS and SEM at Electron Microbeam Analysis Laboratory (EMAL).

I am very grateful to my Thai advisor, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, as well as Assist. Prof. Vissanu Meeyoo who always encouraged me and gave valuable suggestions and comments for my research work over the Ph.D program. I would like to acknowledge Mahanakorn University, especially Dr. Vissanu's lab, to allow me to use mass spectroscopy.

Furthermore, I would like to acknowledge Kokes Awards for providing me financial support and accommodation for me to attend the 17th North America Catalysis Society Meeting on June 3-8, 2001 at Toronto, Ontario, Canada.

Also, I would like to thank all PPC staffs for their contributions, especially C.P.O. Poon Arjpru for and Mr. Sanit Prinakorn for experimental setup.

I would like to thank my Ph.D. friends for help and friendship especially, Apanee Luengnaruemitchai, Punjaporn Trakultamupatam, Chalothorn Soponvuttikul, Siriporn Jongpatwut, Jiraporn leerat and Korada Supat. Moreover, I would like to extend my thanks to M.S. friends (class in 1997-2000) at PPC and also Thai students and Nguyen Anh Duc at the University of Michigan for their sincere friendship and kind assistance. In addition, students in class 1997-2001, especially catalysis groups for their help are also acknowledged. I deeply appreciate for their kindness and love.

Last but not least, I wish to extend my grateful thanks to my family for their love, encouragement, and understanding.

Finally, I would like to dedicate this dissertation to my family and Buddha.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vii
Table of Contents	viii
List of Tables	xi
List of Figures	xii
Abbreviations	xvi
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE SURVEY	 3
 III EXPERIMENTAL	 20
3.1 Materials	20
3.1.1 Chemicals for Catalyst Preparation	20
3.1.2 Reactant Gases for Reaction and TPD Experiment	20
3.2 Catalyst Preparation Procedure	21
3.2.1 Incipient Wetness Method	21
3.2.2 Deposition Precipitation Method	22
3.2.3 Sol Gel Method	22
3.3 Catalyst Characterization	23
3.3.1 Atomic Adsorption Spectroscopy (AAS)	24
3.3.2 Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy	24
3.3.3 X-Ray Diffraction (XRD)	26
3.3.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)	26

CHAPTER	PAGE
3.3.5 Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM)	28
3.3.6 Temperature Programmed Desorption (TPD)	28
3.3.7 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	29
3.4 Ethylene Epoxidation Reaction Experiment	30
IV RESULTS AND DISCUSSION	33
4.1 Selective Oxidation of Ethylene over Ag on High Surface Alumina Catalyst	33
4.1.1 Characterization Results	33
4.1.2 Catalyst Activity for Epoxidation of Ethylene	37
4.1.3 Conclusions	43
4.2 Selective Oxidation of Ethylene over Alumina supported Bimetallic Ag-Ag Catalysts	44
4.2.1 Characterization Results	44
4.2.2 Catalyst Activity for Epoxidation of Ethylene	52
4.2.3 Conclusions	55
4.3 Ethylene epoxidation on TiO ₂ supported Au catalysts	56
4.3.1 Characterization Results	56
4.3.2 Catalyst Activity for Epoxidation of Ethylene	64
4.3.3 Conclusions	69
4.4 Ethylene Epoxidation on CeO ₂ Supported Catalysts	70
4.4.1 Characterization Results	70
4.4.2 Catalyst Activity of Ethylene Epoxidation	79
4.4.3 Conclusions	81
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	82
REFERENCES	84

CHAPTER	PAGE
APPENDICES	90
Appendix A To verify the presence of ethylene oxide using mass spectrometry	91
Appendix B Characterization results of Ag/TiO ₂ and Ag/CeO ₂ low surface area	95
Appendix C How to calculate ethylene oxide using C-balance and O ₂ -balance	98
Appendix D Paper Publication	100
CURRICULUM VITAE	115

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	The AgO/Ag ratio of Ag catalysts at different Ag loadings (from Ag 3d ₅ and Ag3d ₃ of XPS)	34
4.2	Mean crystallite sizes of silver catalysts at various silver loadings	35
4.3	Mean crystallite sizes of silver-gold catalysts for 13.18% Ag/Al ₂ O ₃ at various gold loadings	49
4.4	Physical properties of Au/CeO ₂ catalysts	75
4.5	The catalytic activity of ethylene epoxidation over Au/CeO ₂ catalysts prepared with different methods at O ₂ :C ₂ H ₄ =1:1 and different reaction temperatures	80

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 AAS Varian Spectr AA-300 at PPC	24
3.2 DRIFTS Nicolet Avatar 360 at PPC	25
3.3 XRD Rikagu RINT 2000 at PPC	27
3.4 SEM PHILIPS XL30FLG at EMAL	27
3.5 TEM JOEL 2010 F at EMAL	28
3.6 PHI 5400 XPS at EMAL	30
3.7 Schematic diagram of experimental setup for ethylene oxidation	31
3.8 Experimental setup of ethylene oxidation at PPC	32
4.1 TPD profiles of O ₂ of the Ag/Al ₂ O ₃ at various silver loadings	33
4.2 XRD patterns of the Ag/Al ₂ O ₃ catalysts at various silver loadings	35
4.3 STEM micrographs of 13.18% Ag/Al ₂ O ₃ : (a) aggregates of silver and silver oxide; (b) individual Ag and AgO particles	36
4.4 Ethylene conversion at various silver loadings at space velocity of 6,000 h ⁻¹ , P = 10 psig and 6% O ₂ and 6% C ₂ H ₄ balance with He	39
4.5 Ethylene oxide selectivity at various silver loadings at space velocity of 6,000 h ⁻¹ , P = 10 psig and 6% O ₂ and 6% C ₂ H ₄ balance with He	39
4.6 Ethylene oxide yield at various silver loadings at space velocity of 6,000 h ⁻¹ , P = 10 psig and 6% O ₂ and 6% C ₂ H ₄ balance with He	40
4.7 Schematic representation of the surface conditions that lead to epoxidation	40
4.8 Ethylene oxide selectivity at 13.18% Ag/Al ₂ O ₃ with space velocity of 6,000 h ⁻¹ , P = 10 psig at various concentration ratio of C ₂ H ₄ :O ₂	41
4.9 Ethylene oxide yield at 13.18% Ag/Al ₂ O ₃ with space velocity of 6,000 h ⁻¹ , P = 10 psig at various concentration ratio of C ₂ H ₄ :O ₂	41

FIGURE	PAGE
4.10 DRIFTS spectra over 13.18% Ag/Al ₂ O ₃ after 30 min exposure Time	42
4.11 TPD profiles of O ₂ with cooling step at room temperature of 13.18% Ag/Al ₂ O ₃ at various gold loadings	45
4.12 TPD profiles of O ₂ without cooling step at room temperature of 13.18% Ag/Al ₂ O ₃ at various gold loadings and 0.79% Au/Al ₂ O ₃	46
4.13 XRD patterns of 13.18% Ag/Al ₂ O ₃ at various gold loadings: (a) overview patterns;	47
4.13 cont'd XRD patterns of 13.18% Ag/Al ₂ O ₃ at various gold loadings: (b) (111) region; (c) (311) region;	48
4.13 cont'd XRD patterns of 13.18% Ag/Al ₂ O ₃ at various gold loadings: (d) lattice constant	49
4.14 STEM micrographs of 0.93% Au-13.18% Ag/Al ₂ O ₃ : (a) aggregates of silver and silver oxide particles without Au;	50
4.14 cont'd STEM micrographs of 0.93% Au-13.18% Ag/Al ₂ O ₃ : (b) aggregates with Au; (c) EDS profile	51
4.15 Ethylene conversion for 13.18% Ag/Al ₂ O ₃ at various gold loadings: at space velocity of 6,000 h ⁻¹ , P = 10 psig and 6% O ₂ and 6% C ₂ H ₄ balance with He	52
4.16 Ethylene oxide selectivity for 13.18%Ag/Al ₂ O ₃ at various gold loadings at space velocity of 6,000 h ⁻¹ , P = 10 psig and 6% O ₂ and 6% C ₂ H ₄ balance with He	53
4.17 Ethylene oxide yield for 13.18% Ag/Al ₂ O ₃ at various gold loadings at space velocity of 6,000 h ⁻¹ , P = 10 psig and 6% O ₂ and 6% C ₂ H ₄ balance with He	53
4.18 DRIFTS spectra of 0.54%Au-13.18% Ag/Al ₂ O ₃ compare to 13.18% Ag/Al ₂ O ₃ samples recorded after 30 min exposure of gas mixture with concentration ratio of C ₂ H ₄ :O ₂ = 2%:2%	54
4.19 TPD profiles of O ₂ with cooling step on Au/TiO ₂ catalysts prepared with different methods	57

FIGURE	PAGE
4.20 TPD profiles of O ₂ without cooling step on Au/TiO ₂ catalysts prepared with different methods	57
4.21 O ₂ desorption difference between TPD runs with and without cooling step of different Au/TiO ₂ catalysts	59
4.22 Comparison of O ₂ TPD between TiO ₂ (P25) exposed to He and O ₂	59
4.23 XRD patterns of Au/TiO ₂ catalysts prepared with three different methods compared to XRD patterns for commercial TiO ₂	60
4.24 SEM surface morphology of gold catalysts prepared by different methods: (a) impregnation; (b) deposition-Precipitation; (c) sol gel	61
4.25 Gold particles (dark spots) on the TiO ₂ surface for 0.96% Au/TiO ₂ catalyst prepared by impregnation method	62
4.26 Gold particles (dark spots) on the TiO ₂ surface for 1.28% Au/TiO ₂ catalyst prepared by deposition-precipitation method	63
4.27 Gold particles (dark spots) on the TiO ₂ surface for 0.96% Au/TiO ₂ catalyst prepared by sol gel method	63
4.28 Ethylene conversion for different catalyst preparations at space velocity of 6,000 h ⁻¹ , P = 10 psig and 6% O ₂ and 6% C ₂ H ₄ balance with He	65
4.29 Ethylene oxide selectivity for different catalyst preparation at space velocity of 6,000 h ⁻¹ , P = 10 psig and 6% O ₂ and 6% C ₂ H ₄ balance with He	65
4.30 Ethylene oxide yield for different catalyst preparation at space velocity of 6,000 h ⁻¹ , P = 10 psig and 6% O ₂ and 6% C ₂ H ₄ balance with He	66
4.31 DRIFTS spectra over 0.96% Au/TiO ₂ (Imp) of (a) pure ethylene at 30 min exposure time compared with 2% ethylene and 2% oxygen at different exposure times: (b) 1 min; (c) 5 min; (d) 15 min; (e) 20 min; (f) 25 min; (g) 30 min	67

FIGURE	PAGE
4.32 DRIFTS spectra of ethylene oxidation over 1.28% Au/TiO ₂ (DP) after exposed 2% ethylene and 2% oxygen at different exposure times: (a) 1 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) 20 min; (e) 25 min; (f) 30 min	68
4.33 DRIFTS spectra of ethylene oxidation over 0.96% Au/TiO ₂ (sol gel) after exposed 2% ethylene and 2% oxygen at different exposure times: (a) 1 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) 20 min; (e) 25 min; (f) 30 min.	68
4.34 TPD profiles of O ₂ with cooling step on different Au/CeO ₂ samples	71
4.35 TPD profiles of O ₂ without cooling step on different Au/CeO ₂ samples	71
4.36 Desorption difference between TPD runs with and without cooling step of different Au/CeO ₂ samples	72
4.37 Comparison of TPD between CeO ₂ sol gel exposed to He and O ₂	73
4.38 XRD patterns of Au/CeO ₂ catalysts prepared with different methods compared to that of the pure CeO ₂ support	74
4.39 SEM surface morphology of (a) Commercial CeO ₂ ; (b) CeO ₂ sol gel; (c) 0.88% Au/ commercial CeO ₂ ; (d) 1.03% Au/ CeO ₂ with single step sol gel; (e) 0.69% Au/ sol gel CeO ₂ with impregnation	76
4.40 Gold particles (dark spots) on the CeO ₂ surface of 0.88% Au/ commercial CeO ₂	78
4.41 Gold particles (dark spots) on the CeO ₂ surface of 0.69% Au/ sol gel CeO ₂ with impregnation	78
4.42 Gold particles (dark spots) on the CeO ₂ surface of 1.03% Au/CeO ₂ with single step sol gel	78
4.43 DRIFTS spectra of the Au/CeO ₂ samples recorded after 30 min exposure at the concentration ratio of C ₂ H ₄ :O ₂ = 2%:2%	81

ABBREVIATIONS

AAS	=	Atomic Adsorption Spectrophotscopy
BE	=	Binding Energy
DRIFTS	=	Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy
EDS	=	Energy Dispersive Spectroscopy
FT-IR	=	Fourier Transform Infrared Ray
SEM	=	Scanning Electron Microscopy
STEM	=	Scanning Transmission Electron Microscopy
TEM	=	Transmission Electron Microscopy
TPD	=	Temperature Programmed Desorption
XPS	=	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	=	X-Ray Diffraction