

**ETHYLENE EPOXIDATION IN A LOW-TEMPERATURE
DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE SYSTEM**



Thanapoom Suwannabart

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,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2008

512038

Thesis Title: Ethylene Epoxidation in a Low-Temperature Dielectric Barrier Discharge System
By: Thanapoom Suwannabart
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Dr. Thammanoon Sreethawong
Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej

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

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

Thesis Committee:

T. Sreethawong
.....
(Dr. Thammanoon Sreethawong)

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

Thirasak Rirksomboon
.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

K. Supat
.....
(Dr. Korada Supat)

ABSTRACT

4871004063: Petrochemical Technology Program

Thanapoom Suwannabart: Ethylene Epoxidation in a
Low-Temperature Dielectric Barrier Discharge System

Thesis Advisors: Dr. Thammanoon Sreethawong and Assoc. Prof.
Sumaeth Chavadej, 66 pp.

Keywords: Epoxidation/ Ethylene Oxide/ Dielectric Barrier Discharge/ Corona
Discharge

Since ethylene oxide is a valuable chemical feedstock in producing many industrial chemicals, the partial oxidation of ethylene to ethylene oxide, so-called ethylene epoxidation, has been of great interest in many global research studies. In this work, the epoxidation of ethylene under a dielectric barrier discharge (DBD) was initially studied to find the optimum operating conditions and then was compared with that under a corona discharge with various reported catalytically active catalysts. For the DBD system, it was found that the ethylene oxide yield decreased with increasing O_2/C_2H_4 molar ratio, feed flow rate, input frequency, and electrode gap distance, while the ethylene oxide yield increased with increasing applied voltage up to 19 kV. The highest ethylene oxide yield of 5.62% was obtained when an input frequency of 500 Hz and an applied voltage of 19 kV were used, with an O_2/C_2H_4 molar ratio of 1/1, a feed flow rate of $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, and an electrode gap distance of 10 mm. Under these optimum conditions, the power consumption was found to be $6.07 \times 10^{-16} \text{ W/s/molecule}$ of ethylene oxide produced. When comparing with the corona discharge system with 0.2 wt.% Au-12.5 wt.% Ag/(low-surface-area) α - Al_2O_3 catalyst exhibiting comparative good epoxidation performance, the DBD system still provided the better performance in terms of C_2H_4 conversion, C_2H_4O yield, and power consumption per C_2H_4O molecule produced.

บทคัดย่อ

ธนภูมิ สุวรรณบัตร : การอีพอกซิเดชันของเอธิลีนภายใต้ระบบพลาสมาอุณหภูมิต่ำชนิดไดอิเล็กทริกแบร์เรียร์ดิสชาร์จ (Ethylene Epoxidation in a Low-Temperature Dielectric Barrier Discharge System) อ. ที่ปรึกษา : ดร. ธรรมบุญ ศรีทะวงศ์ และ รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช 66 หน้า

เอธิลีนออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีขั้นกลางที่มีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในการผลิตผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมหลากหลายชนิด ด้วยเหตุนี้กระบวนการอีพอกซิเดชันของเอธิลีนไปเป็นเอธิลีนออกไซด์ซึ่งเป็นกระบวนการออกซิเดชันที่ไม่สมบูรณ์ของสารอินทรีย์ จึงเป็นกระบวนการที่น่าสนใจสำหรับการศึกษาเพื่อผลิตเอธิลีนออกไซด์อย่างกว้างขวาง ในงานวิจัยนี้ กระบวนการอีพอกซิเดชันของเอธิลีนไปเป็นเอธิลีนออกไซด์ถูกทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ พลาสมาชนิดไดอิเล็กทริกแบร์เรียร์ดิสชาร์จเพื่อศึกษาสภาวะต่างๆที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาและทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาชนิดโคโรนาดีสชาร์จซึ่งทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิด จากการทดลองพบว่า สำหรับระบบพลาสมาอุณหภูมิต่ำชนิดไดอิเล็กทริกแบร์เรียร์ดิสชาร์จ ผลได้ของเอธิลีนออกไซด์ลดลงเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนของออกซิเจนต่อเอธิลีน อัตราการไหลของสารตั้งต้น ค่าความถี่ และระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า ในขณะที่ผลได้ของเอธิลีนออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อทำการเพิ่มความต่างศักย์จนถึง 19 กิโลโวลต์ จากการทดลองยังพบว่าผลได้ของเอธิลีนออกไซด์มากที่สุดคือ 5.62 เปอร์เซ็นต์ ณ สภาวะความถี่และความต่างศักย์เป็น 500 เฮิร์ตซ์ และ 19 กิโลโวลต์ ตามลำดับ ด้วยอัตราส่วนของออกซิเจนต่อเอธิลีนเป็น 1/1 อัตราไหลของสารตั้งต้นเป็น 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที และระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าเป็น 10 มิลลิเมตร สำหรับพลังงานที่ใช้ในสภาวะดังกล่าวเท่ากับ 6.07×10^{-16} วัตต์วินาทีต่อโมเลกุลของเอธิลีนออกไซด์ที่เกิดขึ้น นอกจากนี้เมื่อทำการเปรียบเทียบกับระบบพลาสมาอุณหภูมิต่ำชนิดโคโรนาดีสชาร์จซึ่งทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงิน 12.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนอนุภาคนาโนฟอสเฟตชนิดพื้นผิวต่ำที่มีทองคำเป็น โปรโมเตอร์ 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลการทดลองพบว่า เครื่องปฏิกรณ์พลาสมาอุณหภูมิต่ำชนิดไดอิเล็กทริกแบร์เรียร์ดิสชาร์จให้ผลได้ของเอธิลีนออกไซด์และการเปลี่ยนแปลงเอธิลีนดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาอุณหภูมิต่ำชนิดโคโรนาดีสชาร์จ โดยยังพบว่าการใช้พลังงานของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ในการผลิตเอธิลีนออกไซด์ต่ำกว่าเครื่องปฏิกรณ์ชนิดโคโรนาดีสชาร์จอีกด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been memorable, interesting, and enjoyable experience. This work would not have been possible without the assistance of the following individuals and organization.

First of all, the author would like to thank Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Thammanoon Sreethawong, who provided useful recommendations, creative comments, and encouragement throughout the course of my research work.

The scholarship and funding of this thesis work were provided by the Ratchadapisek Somphot Endowment Fund, Chulalongkorn University, Thailand; the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University; and the Research Unit of Petrochemical and Environmental Catalysis under the Ratchadapisek Somphot Endowment Fund, Chulalongkorn University, Thailand.

I deeply appreciate and thank Dr. Korada Supat, Dr. Siriphong Rojluechai, Ms. Nongnuch Rueangjitt, Mr. Anothai Tansuwan, and Mr. Witan Kiatubolpaiboon for their valuable suggestions throughout this research work.

I would like to take this opportunity to thank all of my PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. I had the most enjoyable time working with all of them.

Finally, I am also greatly indebted to my parents and my family for their support, love, 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 REVIEW	4
2.1 Basic Principles of Plasma	4
2.2 Applications of Non-Thermal Plasma in Chemical Synthesis	13
2.3 Catalytic Plasma Processing	14
2.4 Catalysts Used in Epoxidation of Ethylene	17
III EXPERIMENTAL	21
3.1 Materials	21
3.1.1 Chemicals for Catalyst Preparation	21
3.1.2 Reagent Gases for Reaction	21
3.2 Catalyst Preparation Procedures	22
3.2.1 Silver supported on low surface area alpha-alumina (Ag/(LSA) α -Al ₂ O ₃)	22
3.2.2 Cesium-silver, copper-silver, and gold-silver supported on low-surface-area alpha-alumina (Cs-Ag/(LSA) α -Al ₂ O ₃ , Cu-Ag/(LSA) α -Al ₂ O ₃ , and Au-Ag/(LSA) α -Al ₂ O ₃)	22

CHAPTER	PAGE
3.3 Catalyst Characterizations	23
3.3.1 BET Surface Area Measurement	23
3.3.2 X-ray Diffraction (XRD)	24
3.3.3 Transmission Electron Microscopy (TEM)	25
3.3.4 Temperature-Programmed Oxidation (TPO)	26
3.4 Catalytic activity measurement	26
3.5 Power Supply Unit	30
3.6 Studied Conditions	31
3.6.1 Condition for GC	32
3.6.2 Dielectric barrier discharge reactor	32
3.6.3 Corona discharge reactor	32
IV RESULTS AND DISCUSSION	33
4.1 Reaction Activity Performance under Dielectric Barrier Discharge	33
4.1.1 Effect of Molar Ratio of O ₂ /C ₂ H ₄	33
4.1.2 Effect of Feed Flow Rate	36
4.1.3 Effect of Input Frequency	39
4.1.4 Effect of Applied Voltage	42
4.1.5 Effect of Electrode Gap Distance	46
4.2 Comparison of Reaction Activity Performance under Dielectric Barrier Discharge and Corona Discharge	50
4.2.1 Effect of Type of Plasma Reactor in the Absence and Presence of Catalysts on Ethylene and Oxygen Conversions, Ethylene Oxide Yield, and Product Selectivities	51
4.2.2 Comparison of Specific Power Consumption for Different Types of Plasma Reactor in the Absence and Presence of Catalysts	54

CHAPTER		PAGE
	4.2.3 Characterization of Catalysts Used in Corona Discharge System	55
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	59
	REFERENCES	60
	CURRICULUM VITAE	66

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Collision mechanisms in the plasma	6
4.1	BET surface area and amount of coke formed for all investigated catalysts	56

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Phase of matter consists of solid, liquid, gas, and the forth state named “plasma”.	4
2.2	The various types of discharge classified according to temporal behavior, pressure, and geometric electrode.	8
2.3	Schematic for dielectric barrier discharge reactor.	10
2.4	The corona discharge-inhomogeneous electrode can operate at high pressure.	10
2.5	Schematic of various forms of corona discharge depending upon applied voltage at constant electrode geometrical configuration	11
3.1	Schematic of experimental setup for ethylene epoxidation reaction in dielectric barrier discharge plasma system.	28
3.2	The configuration of the dielectric barrier discharge reactor.	28
3.3	Schematic of experimental setup for ethylene epoxidation reaction in corona discharge plasma system.	29
3.4	The configuration of the corona discharge reactor.	29
3.5	Block diagram of the power supply unit.	31
4.1	Conversions of ethylene and oxygen and yield of ethylene oxide as a function of O_2/C_2H_4 molar ratio (feed flow rate = $50\text{ cm}^3/\text{min}$; electrode gap distance = 10 mm; applied voltage = 17 kV; and input frequency = 550 Hz).	34
4.2	Product selectivities as a function of O_2/C_2H_4 molar ratio (feed flow rate = $50\text{ cm}^3/\text{min}$; electrode gap distance = 10 mm; applied voltage = 17 kV; and input frequency = 550 Hz).	34

FIGURE		PAGE
4.3	Comparison of specific power consumptions for different O_2/C_2H_4 molar ratios (feed flow rate = $50\text{ cm}^3/\text{min}$; electrode gap distance = 10 mm; applied voltage = 17 kV; and input frequency = 550 Hz).	36
4.4	Conversions of ethylene and oxygen and yield of ethylene oxide as a function of feed flow rate (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; electrode gap distance = 10 mm, applied voltage = 17 kV, and input frequency = 550 Hz).	37
4.5	Product selectivities as a function of feed flow rate (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1:1$; electrode gap distance = 10 mm; applied voltage = 17 kV; and input frequency = 550 Hz).	38
4.6	Comparison of specific power consumptions for different feed flow rates (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; electrode gap distance = 10 mm; applied voltage = 17 kV; and input frequency = 550 Hz).	39
4.7	Conversions of ethylene and oxygen and yield of ethylene oxide as a function of input frequency (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50\text{ cm}^3/\text{min}$; electrode gap distance = 10 mm; and applied voltage = 17 kV).	40
4.8	Effect of input frequency on generated current (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50\text{ cm}^3/\text{min}$; electrode gap distance = 10 mm; and applied voltage = 17 kV).	40
4.9	Product selectivities as a function of input frequency (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50\text{ cm}^3/\text{min}$; electrode gap distance = 10 mm; and applied voltage = 17 kV).	41

FIGURE		PAGE
4.10	Comparison of specific power consumptions for different input frequencies (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50 \text{ cm}^3/\text{min}$; electrode gap distance = 10 mm; and applied voltage = 17 kV).	42
4.11	Conversions of ethylene and oxygen and yield of ethylene oxide as a function of applied voltage (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50 \text{ cm}^3/\text{min}$; electrode gap distance = 10 mm; and input frequency = 500 Hz).	43
4.12	Effect of applied voltage on generated current (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50 \text{ cm}^3/\text{min}$; electrode gap distance = 10 mm; and input frequency = 500 Hz).	44
4.13	Product selectivities as a function of applied voltage (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50 \text{ cm}^3/\text{min}$; electrode gap distance = 10 mm; and input frequency = 500 Hz).	45
4.14	Comparison of specific power consumptions for different applied voltages (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50 \text{ cm}^3/\text{min}$; electrode gap distance = 10 mm; and input frequency = 500 Hz).	46
4.15	Conversions of ethylene and oxygen and yield of ethylene oxide as a function of electrode gap distance (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50 \text{ cm}^3/\text{min}$; applied voltage = 19 kV; and input frequency = 500 Hz).	48
4.16	Effect of electrode gap distance on generated current (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50 \text{ cm}^3/\text{min}$; applied voltage = 19 kV, and input frequency = 500 Hz).	48

FIGURE		PAGE
4.17	Product selectivities as a function of electrode gap distance (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50\text{ cm}^3/\text{min}$; applied voltage = 19 kV; and input frequency = 500 Hz).	49
4.18	Comparison of specific power consumptions for different electrode gap distances (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50\text{ cm}^3/\text{min}$; applied voltage = 19 kV; and input frequency = 500 Hz).	50
4.19	Comparison of reactant conversions and ethylene oxide yield between dielectric barrier discharge and corona discharge systems (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50\text{ cm}^3/\text{min}$; applied voltage = 19 kV; input frequency = 500 Hz; and electrode gap distance = 10 mm).	52
4.20	Comparison of product selectivities for (a) C_2H_4O , CO , and CH_4 and (b) H_2 , C_2H_2 , C_2H_6 , and C_3H_8 between dielectric barrier discharge and corona discharge systems (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50\text{ cm}^3/\text{min}$; applied voltage = 19 kV; input frequency = 500 Hz; and electrode gap distance = 10 mm).	53
4.21	Comparison of power consumptions per ethylene oxide molecule produced and per ethylene molecule converted between dielectric barrier discharge and corona discharge systems (molar ratio of $O_2/C_2H_4 = 1/1$; feed flow rate = $50\text{ cm}^3/\text{min}$; applied voltage = 19 kV; input frequency = 500 Hz; and electrode gap distance = 10 mm).	55

FIGURE		PAGE
4.22	TEM images of Ag particles on (a) fresh and (b) spent 0.2 wt.% Au-12.5 wt.% Ag/(LSA) α -Al ₂ O ₃ catalyst.	57
4.23	XRD patterns of all studied catalysts.	58