# OXIDATIVE COUPLING OF METHANE TO HIGHER HYDROCARBONS OVER ZEOLITE IN AC ELECTRIC DISCHARGES

Ms. Pornpilai Viriyasiripongkul

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 974-13-0681-4

| | | |
|---|---|---|
| **Thesis Title** | : | Oxidative Coupling of Methane to Higher Hydrocarbons over Zeolite in AC Electric Discharges |
| **By** | : | Ms. Pornpilai Viriyasiripongkul |
| **Program** | : | Petrochemical Technology |
| **Thesis Advisors** | : | Prof. Richard G. Mallinson<br>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.

K. Bunyakiat. College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

**Thesis Committee:**

(Prof. Richard G. Mallinson)

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

(Mr. Piya Ouraipryvan)

## ABSTRACT

4271017063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Pornpilai Viriyasiripongkul : Oxidative Coupling of Methane to Higher Hydrocarbons over Zeolite in AC Electric Discharges.
Thesis Advisors: Prof. Richard G. Mallinson and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, 66 pp
ISBN 974-13-0681-4
Keywords : Methane Conversion/Plasma/AC Electric Discharges/ Corona discharge

The objective of this study was to investigate the oxidative coupling of methane to produce higher hydrocarbons by using a combination of AC electric discharges and zeolite catalyst at ambient conditions. It was found that with an increase in voltage, methane, oxygen and ethane conversions as well as yields of $C_2$ hydrocarbons (ethylene and acetylene) increased. The conversions of methane, oxygen and ethane, including yields of $C_2$ hydrocarbons decreased with increasing either frequency or flow rate. An increase in ethane partial pressure resulted in decreasing the conversions of methane and ethane. Pt/NaOH treated Y led to more significant methane and ethane conversions, while the highest oxygen conversion was obtained with Pt/KL and Pt/NaX. The results showed that the maximum yield of $C_2$ hydrocarbons was approximately 23 % when the system was operated over Pt/KL at 8,000 V, of 500 Hz, 50 ml/min flow rate of and methane to oxygen to ethane ratio of 4:2:1. The presence of Pt/KL zeolite also enhanced the conversion of oxygen and the selectivity of ethylene while, for the non-catalytic system, hydrogen and carbon monoxide were main products.

# บทคัดย่อ

พรพิไล วิริยะศิริพงศ์กูล : ปฏิกิริยาออกซิเดทีปคัปปลิงของมีเทนเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสสลับ (Oxidative Coupling of Methane to Higher Hydrocarbons over Zeolite in AC Electric Discharges) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ริชาร์ด จี แมลลินสัน (Prof. Richard G. Mallinson) และ รศ. สุเมธ ชวเดช เอกสารจำนวน 66 หน้า ISBN 974-13-0681-4

วัตถุประสงค์ของงานศึกษานี้เพื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดทีปคัปปลิงของมีเทนเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์และภายใต้สนามไฟฟ้าแรงสูงกระแสสลับที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ จากการศึกษาพบว่า เมื่อทำการเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้า ประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทน,ออกซิเจนและอีเทนเพิ่มสูงขึ้นและประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรคาร์บอน(เอทิลีนและอเซททิลีน)สูงขึ้นด้วย ประสิทธิภาพการเปลี่ยนก๊าซมีเทน, ออกซิเจนและอีเทนรวมทั้งประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรคาร์บอนลดลง เมื่อเพิ่มความถี่หรืออัตราการไหลของก๊าซขาเข้า หรือเพิ่มอัตราส่วนของก๊าซอีเทนในก๊าซขาเข้า มีผลทำให้การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนและอีเทนลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนพื้นผิวโซเดียมไฮดรอกไซด์ทรีทซีโอไลต์วายให้การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนและอีเทนที่เด่นชัดกว่า ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจนสูงสุดเกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนพื้นผิวโพแทสเซียมซีโอไลต์แอลและโซเดียมซีโอไลต์เอ็กซ์ ผลการทดลองยังแสดงว่าประสิทธิภาพการผลิตสูงสุดของสารไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 2 ตัวประมาณ 23 เปอร์เซ็นต์ เมื่อระบบถูกควบคุมบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนพื้นผิวโพแทสเซียมซีโอไลต์แอล ที่แรงดันไฟฟ้า 8,000 โวลต์, ความถี่ 500 เฮิร์ซ และอัตราการไหลของก๊าซขาเข้า 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที และที่อัตราส่วนของก๊าซมีเทน, ต่อออกซิเจนต่ออีเทนเท่ากับ 4:2:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนพื้นผิวโพแทสเซียมซีโอไลต์แอลยังช่วยเพิ่มการเปลี่ยนแปลงของก๊าซออกซิเจนและประสิทธิภาพการเกิดจำเพาะของเอทิลีนให้สูงขึ้น ในขณะที่ปฏิกิริยาแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์หลักคือไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work can not be successful without the participation of the following individuals and organizations.

First of all, I would like to express my utmost appreciation and deepest gratitude to my thesis advisors, Professor Richarge G. Mallinson and Associate Professor Sumaeth Chavadej for their constructive guidance, time spent discussing and assistance devotedly throughout my graduate work.

I would like to extend my sincere thanks to CPO. Poon Arjpru who helped me set up experimental equipment and Ms. Korada Supat who made me perceptible and wonderful throughout my thesis work.

It is a pleasure to acknowledge the Petroleum and Petrochemical College for the support in laboratory facilities and all of the staffs of the college for their helpful assistance.

Very special thanks are forwarded to all of my friends and Ph.D. students for making my two years of study at the college most memorable and enjoyable.

Finally, I would like to express whole-hearted gratitude to my family for their love, understanding and measureless support.

## TABLE OF CONTENTS

| CHAPTER | | PAGE |
|---|---|---|

**CHAPTER** **PAGE**

# LIST OF TABLES

**TABLE** **PAGE**

**TABLE** **PAGE**

**TABLE** **PAGE**

**TABLE** **PAGE**

# LIST OF FIGURES

**FIGURE** **PAGE**

**FIGURE** **PAGE**