ETHYLENE EPOXIDATION IN LOW-TEMPARATURE ALTERNATING CURRENT PLASMA

Thitiporn Suttikul

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment 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
2012

Thesis Title: Ethylene Epoxidation in Low-Temperature Alternating Current Plasma

By: Thitiporn Suttikul

Program: Petrochemical Technology

Thesis Advisors: Prof. Sumaeth Chavadej

Prof. Hidetoshi Sekiguchi

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

.... Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.... (Asst. Prof. Pomthong Malakul)

.... (Prof. Sumaeth Chavadej)

.... (Prof. Hidetoshi Sekiguchi)

.... (Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)

.... (Prof. Ratana Jiraratananon)

ABSTRACT

5081007063: Petrochemical Technology

Thitiporn Suttikul: Ethylene Epoxidation in Low-Temperature Alternating Current Plasma

Thesis Advisors: Prof. Sumaeth Chavadej and Prof. Hidetoshi Sekiguchi 175 pp.

Keywords: Epoxidation/ Ethylene oxide/ Dielectric barrier discharge/ Plasma-catalytic reaction / Alumina/ Silica/ Silver/ Feed position/ Corona Discharge/ Atmospheric plasma jet

In this research, ethylene epoxidation reaction was investigated in low-temperature plasma systems: parallel plate dielectric barrier discharge (DBD), cylindrical DBD, corona discharge, and DBD jet. The combined catalytic and plasma process was initially investigated in the parallel plate DBD system, cooperating with silver catalysts loaded on two different supports (silica and alumina particles) for ethylene oxide production. From the results, the presence of silver catalysts improved the ethylene oxide production performance. The silica support interestingly provided a higher ethylene oxide selectivity than the alumina support. The optimum Ag loading on the silica support was found to be 20 wt.%, exhibiting the highest ethylene oxide selectivity of 30.6%. Next, the separate C_2H_4/O_2 feed was investigated in the cylindrical DBD system in order to improve the epoxidation performance. The C_2H_4 feed position of 0.25 was considered to be an optimum position and other operating conditions, including O_2/C_2H_4 feed molar ratio, applied voltage, input frequency, and total feed flow rate, were subsequently investigated to find out the best conditions. In comparisons with the mixed feed, the separate feed of C_2H_4 and O_2 could provide a superior ethylene epoxidation performance, resulting in higher EO selectivity and yield, and lower power consumption. These results can be explained by the fact that the C_2H_4 separate feed can reduce all undesired reactions of C_2H_4 cracking, dehydrogenation, and oxidation reactions; therefore, the separate C_2H_4/O_2 feed was used to further study in corona discharge and DBD jet. The effects of C_2H_4 feed position, O_2/C_2H_4 feed molar ratio, applied voltage, input frequency, total feed flow rate, and electrode gap distance on ethylene epoxidation were investigated in the corona discharge reactor. The optimum operating conditions; a distance between plate electrode and C_2H_4 feed position of 0.2 cm, an O_2/C_2H_4 feed molar ratio of 1:2, an applied voltage of 18 kV, an input frequency of 500 Hz, a total feed flow rate of 100 cm^3/min, and an electrode gap distance of 10 mm; provided the highest EO yield of 1.8%. The DBD jet, modified from the corona discharge and cylindrical DBD was employed for the ethylene epoxidation. The highest EO selectivity of 55.2% and yield of 27.6%, as well as the lowest power consumption were obtained at a total feed flow rate of 1,625 cm^3/min, an O_2/C_2H_4 feed molar ratio of 0.25:1, an applied voltage of 9 kV, an input frequency of 300 Hz, and an inner electrode position of 0.3 mm.

บทคัดย่อ

จิติพร สุทธิกุล : ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชั่นโดยใช้พลาสมาอุณหภูมิต่ำแบบกระแสสลับ (Ethylene Epoxidation in Low-Temperature Alternating Current Plasma) อ.ที่ปรึกษา : ศ. ดร. สุเมธ ชวเดช และ ศ. ดร. ฮิเดโตชิ เซคิกุจิ 175 หน้า

ในงานวิจัยนี้ ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชั่นได้ถูกสำรวจการภายใต้ระบบพลาสมาอุณหภูมิต่ำแบบกระแสสลับหลายระบบ ได้แก่ ระบบพลาสมาชนิดไดอิเล็คทริคแบริเออร์ดิสชาร์จ(ดีบีดี)แบบทรงสี่เหลี่ยมด้านขนานและแบบทรงกระบอก ระบบพลาสมาชนิดโคโรนา และระบบพลาสมาชนิดไดอิเล็คทริคแบริเออร์ดิสชาร์จแบบไอพ่น กระบวนการร่วมพลาสมาและการเร่งปฏิกิริยาถูกศึกษาเริ่มแรกโดยใช้พลาสมาชนิดดีบีดีแบบแผ่นคู่ขนานบนตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนฐานรองรับซิลิกากับอลูมินาสำหรับปฏิกิริยาอีพอกซิเดชั่น จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเงินเพิ่มสมรรถนะของการผลิตเอธีลีนออกไซด์ ฐานรองรับซิลิกาให้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เอธีลีนออกไซด์สูงกว่าฐานรองรับอลูมินา ปริมาณโลหะเงินที่เหมาะสมบนฐานรองรับซิลิกาพบว่าเป็น 20 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ซึ่งให้ค่าการเลือกเกิดเอธีลีนออกไซด์สูงสุดเป็น 30.6% จากนั้นการป้อนแยกของก๊าซเอธีลีนกับออกซิเจนถูกใช้ในการทดลองภายใต้ระบบพลาสมาชนิดไดอิเล็คทริคแบริเออร์ดิสชาร์จแบบทรงกระบอกเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอีพอกซิเดชั่น ตำแหน่งในการป้อนเอธีลีน 0.25 ถูกพิจารณาว่าเป็นตำแหน่งที่เหมาะสม และได้ทำการศึกษาตัวแปรต่างๆเช่น อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อเอธีลีน ความต่างศักย์ไฟฟ้า ความถี่ไฟฟ้า และอัตราการไหลของสารตั้งต้นเพื่อค้นหาสภาวะที่ดีที่สุด ในการเปรียบเทียบกับระบบการป้อนรวม ระบบการป้อนแยกของเอธีลีนกับออกซิเจนสามารถให้สมรรถนะปฏิกิริยาอีพอกซิเดชั่นที่สูงกว่า ซึ่งส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดเอธีลีนออกไซด์และผลได้ของเอธีลีนออกไซด์สูงขึ้นในขณะที่พลังงานที่ใช้ในการผลิตเอธีลีนออกไซด์ต่ำลง ผลการทดลองนี้สามารถอธิบายได้ว่า การป้อนแยกของเอธีลีนสามารถลดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการทั้งหมดของปฏิกิริยาการแตกตัวของเอธีลีน ปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากโมเลกุล และปฏิกิริยาออกซิเดชั่น ดังนั้นการป้อนแยกระหว่างเอธีลีนกับออกซิเจนจึงถูกนำไปใช้ศึกษาต่อในระบบพลาสมาชนิดโคโรนา และไดอิเล็คทริคแบริเออร์ดิสชาร์จแบบไอพ่น ผลของระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นและตำแหน่งป้อนก๊าซเอธีลีน อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อเอธีลีน ความต่างศักย์ไฟฟ้า ความถี่ไฟฟ้า อัตราการไหลของสารตั้งต้น และระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า ต่อปฏิกิริยาเอธีลีนอีพอกซิเดชั่นถูกทดลองในพลาสมาชนิดโคโรนา จากการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมดังต่อไปนี้ ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นและตำแหน่งป้อน

ก๊าซเอธีลีน 0.2 เซนติเมตร อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อเอธีลีน 0.25:1 ความต่างศักย์ไฟฟ้า 18 กิโลโวลต์ ความถี่ไฟฟ้า 500 เฮิรตซ์ อัตราการไหลของสารตั้งต้น 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที และระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า 1 เซนติเมตร ให้ผลได้ของเอธีลีนสูงสุด พลาสมาชนิดไดอิเล็คทริคแบริเออร์ดิสแบบไอพ่นซึ่งถูกปรับเปลี่ยนมาจากพลาสมาชนิดโคโรนาและไดอิเล็คทริคแบริเออร์ดิสชาร์จ ถูกใช้สำหรับปฏิริยาอีพอกซิเดชั่นพบว่า ค่าการเลือกสรรในการเกิดเอธีลีนออกไซด์และผลได้ของเอธีลีนออกไซด์สูงสุด ตลอดจนพลังงานที่ใช้ในการผลิตเอธีลีนออกไซด์ต่ำสุด ได้รับจากสภาวะดังต่อไปนี้ อัตราการไหลของสารตั้งต้น 1,625 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อเอธีลีน 0.25:1 ความต่างศักย์ไฟฟ้า 9 กิโลโวลต์ ความถี่ไฟฟ้า 300 เฮิรตซ์ ตำแหน่งอิเล็กโทรดตัวใน 0.3 มิลลิเมตร

ACKNOWLEDGEMENTS

This work could not be completed successfully without the contribution of the following individuals and organizations.

First of all, I would like to express my sincere gratitude to my thesis advisors, Prof. Sumaeth Chavadej and Prof. Hidetoshi Sekiguchi, for all of their direction, valuable guidance and assistance throughout my research. Prof. Hidetoshi Sekiguchi taught me about the technical knowledge of plasma devices with valuable suggestions while I was conducting my work at Tokyo Institute of Technology (TIT). I was indebted unforgettably to him for giving me a great opportunity to visit his plasma laboratory at TIT.

I would also like to specially thank Dr. Thammanoon Sreethawong. for all helpfulness, fruitful suggestions, and discussions. I would like to express my gratitude to Mrs. Barbara Best for her valuable comments and corrections in writing papers and thesis.

It is a pleasure to acknowledge the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University; the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand; the Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan, for providing research facilities; and the Dudsadeepipat Scholarship, Chulalongkorn University, Thailand, for providing me a Ph.D. scholarship.

I also especially extend many thanks to Mr. Matsumura Yasutaka (my tutor), Mr. Takashi Nakashima, and everyone in Prof. Sekiguchi's plasma group as well as Thai friends for their kindness who help during my stay in Tokyo. At PPC, I would like to sincerely thank Mr. Sanit Prinakorn, Mr. Chaturong Tiamsiri, and Mr. Poon Arj-proo for helping me to make all electrical and mechanical pieceworks.

Last but not least, the great thankfulness is forwarded to my God and my family for their encouragement, strong belief, and understanding in me.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE

TABLE **PAGE**

outlet gas

B7 Effect of applied voltage on C_2H_4 and O_2 conversions, and power consumption 157

B8 Effect of applied voltage on EO yield, current, and selectivities for EO and other products 157

TABLE		PAGE

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**