

**ETHYLENE EPOXIDATION IN A LOW-TEMPERATURE PARALLEL  
PLATE DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE SYSTEM: EFFECTS OF  
ETHYLENE FEED POSITION AND Ag/SiO<sub>2</sub> CATALYST EXISTENCE**

Bunphot Paosombat

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  
2012

I 28373893

**Thesis Title:** Ethylene Epoxidation in A Low-Temperature Parallel Plate Dielectric Barrier Discharge System: Effects of Ethylene Feed Position and Ag/SiO<sub>2</sub> Catalyst Existence

**By:** Bunphot Paosombat

**Program:** Petroleum Technology

**Thesis Advisor:** Prof. Sumaeth Chavadej

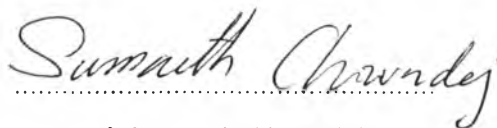
---

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

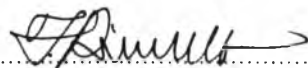


..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

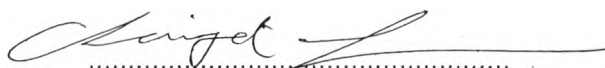
**Thesis Committee:**



.....  
(Prof. Sumaeth Chavadej)



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



.....  
(Prof. Chaiyot Tangsathitkulchai)

## ABSTRACT

5373002063: Petroleum Technology Program

Bunphot Paosombat: Ethylene Epoxidation in A Low-Temperature Parallel Plate Dielectric Barrier Discharge System: Effects of Ethylene Feed Position and Ag/SiO<sub>2</sub> Catalyst Existence

Thesis Advisor: Prof. Sumaeth Chavadej, 53 pp.

Keywords: Epoxidation/ Ethylene oxide/ Dielectric barrier discharge/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Feed position/Ag supported on SiO<sub>2</sub> catalyst

Ethylene oxide (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, EO) is the valuable chemical feedstock or intermediate for many important applications, such as solvents, antifreeze, textiles, detergents, adhesives, polyurethane foam, and pharmaceuticals. Ethylene oxide is a colorless flammable gas or refrigerated liquid with a faintly sweet odor and is the simplest molecule of an epoxide. The partial oxidation of ethylene to ethylene oxide, so-called ethylene epoxidation, has been of great interest in many global research works. The objective in this work was to investigate the ethylene epoxidation performance using a parallel plate dielectric barrier discharge (DBD) system by initially producing oxygen active species prior to reacting with ethylene. The effects of various operating parameters, including ethylene feed position, oxygen-to-ethylene feed molar ratio, Ag/SiO<sub>2</sub> catalyst existence, applied voltage, input frequency, and feed flow rate on the ethylene epoxidation activity were examined.

It was found that the highest EO selectivity of 72 % was obtained when the DBD was operated at an ethylene feed position fraction of 0.5, an O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> feed molar ratio of 0.2:1, the presence of Ag loading of 10 %, an applied voltage of 19 kV, an input frequency of 500 Hz, and a total feed flow rate of 50 cm<sup>3</sup>/min. At these optimum conditions, the power consumption to create an EO molecule was found to be as low as 16.56×10<sup>-16</sup> Ws/molecule of EO produced. Moreover, the presence of Ag catalyst loaded on SiO<sub>2</sub> provided a much higher EO selectivity (%) as twice as compared with the sole plasma system.

## บทคัดย่อ

บรรพต เป้าสมบัติ: ปฏิกริยาอีพอกซิเดชันของเอธิลีนภายใต้ระบบพลาสมาอุณหภูมิต่ำชนิดไดอิเล็กทริกแบร์รีเออดิสชาร์จ: ผลของตำแหน่งป้อนก๊าซเอธิลีนและการมีอยู่ของซิลเวอร์บนตัวรองรับซิลิกาออกไซด์ (Ethylene Epoxidation in A Low-Temperature Parallel Dielectric Barrier Discharge System: Effects of  $C_2H_4$  Feed Position and  $Ag/SiO_2$  Catalyst Existence) อาจารย์ ที่ปรึกษา: ศ. สุเมธ ชวเวช 53 หน้า

เอธิลีนออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีขั้นกลางที่มีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในการผลิตผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมหลายชนิด เช่น ตัวทำละลาย, สารด้านการเยือกแข็ง, อุตสาหกรรมสิ่งทอ สารต้านจุลชีพสำหรับผลิตภัณฑ์อาหารและอุปกรณ์ทางการแพทย์, สารที่ใช้สำหรับการเชื่อมติด, และเครื่องสำอาง ด้วยเหตุนี้กระบวนการอีพอกซิเดชันของเอธิลีนไปเป็นเอธิลีนออกไซด์จึงเป็นกระบวนการที่มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง และเป็นกระบวนการที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งสำหรับการผลิตเอธิลีนออกไซด์ ในงานวิจัยนี้ กระบวนการอีพอกซิเดชันของเอธิลีนถูกทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาชนิดไดอิเล็กทริกแบร์รีเออดิสชาร์จ ซึ่ง ได้ถูกปรับปรุงลักษณะเครื่องปฏิกรณ์เพื่อพัฒนากระบวนการอีพอกซิเดชันโดยเริ่มทำให้เกิดออกซิเจนพลาสมาก่อนที่จะทำปฏิกริยากับเอธิลีนที่ใส่เข้าไปในระบบที่ตำแหน่งต่างๆของอาณาเขตพลาสมา ตัวแปรต่างๆที่ทำการศึกษาได้แก่ ตำแหน่งป้อนก๊าซเอธิลีน อัตราส่วน โดยโมลของออกซิเจนต่อเอธิลีน การมีอยู่ของซิลเวอร์บนตัวรองรับซิลิกาออกไซด์ ความต่างศักย์ไฟฟ้า ความถี่ไฟฟ้า และ อัตราการไหลของสารตั้งต้น จากการทดลองพบว่าการเลือกเกิดของเอธิลีนออกไซด์มีค่ามากที่สุด 72 เปอร์เซ็นต์เมื่อดำเนินการระบบภายใต้สภาวะดังต่อไปนี้ สัดส่วนของตำแหน่งป้อนก๊าซเอธิลีน 0.5 อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อเอธิลีน 0.2:1 ความต่างศักย์ไฟฟ้า 19 กิโลโวลต์ ความถี่ไฟฟ้า 500 เฮิร์ตซ์ และ อัตราการไหลของสารตั้งต้น 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมดังกล่าว พลังงานที่ใช้ในการผลิตเอธิลีนออกไซด์มีค่า เท่ากับ  $16.56 \times 10^{-16}$  วัตต์วินาทีต่อโมลของเอธิลีนออกไซด์ที่ผลิตได้ และที่มากไปกว่านั้นคือ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกริยาชนิดซิลเวอร์บนตัวรองรับซิลิกาออกไซด์ มาใช้ร่วมในปฏิกริยาอีพอกซิเดชัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกริยาดังกล่าว สามารถเลือกเกิดเอธิลีนออกไซด์ได้มากเป็นสองเท่า เมื่อเปรียบเทียบกับ ปฏิกริยาพลาสมา ที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกริยา

## 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 Prof. Sumaeth Chavadej and Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong, who provided useful recommendations, creative comments, and encouragement throughout the course of my research work.

The funding of this thesis work is funded by Petroleum and Petrochemicals College Chulalongkorn University, Thailand and by the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

I deeply appreciate and thank Ms. Sirirath Yaowapong-aree, Ms. Thitiporn Suttikul, Mr. Anothai Tansuwan, and Mr. Thanapoom Suwannabat 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

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	ii
Abstract (in Thai)	iii
Acknowledgements	iv
Table of Contents	v
List of Tables	vi
List of Figures	vii
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE REVIEW</b>	
2.1 Basic Principles of Plasma	3
2.2 Dielectric Barrier Discharge	12
2.3 Applications of Non-Thermal Plasma for Chemical Synthesis	13
2.4 Catalytic Plasma Processing	14
2.5 Catalysts Used in Epoxidation of Ethylene	17
 <b>III METHODOLOGY</b>	
3.1 Materials	21
3.2 Catalyst Preparation Procedure	21
3.3 Catalyst Characterization Techniques	22
3.4 Catalytic Activity Experiment	26
3.5 Power Supply Unit	30
3.6 Experiment Procedure	31

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>32</b>
4.1 Catalyst Characterization Results	32
4.2 Reaction Activity Performance	34
4.2.1 Effect of C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Feed Position	34
4.2.2 Effect of O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Feed Molar Ratio	38
4.2.3 Effect of g Loading on SiO <sub>2</sub> Support	42
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>47</b>
5.1 Conclusions	47
5.2 Recommendations	47
<b>REFERENCES</b>	<b>48</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>53</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Collision mechanisms in the plasma	5
3.1	The detailed dimensions of the parallel BDB reactor	28



**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Phase of matter consists of solid, liquid, gas, and the forth state named “plasma”	3
2.2	Various types of discharge classified according to temporal behaviour, pressure, and electrode geometry	7
2.3	The glow discharge with homogeneous electrodes can be operated at low pressure	8
2.4	The silent discharge with homogeneous electrodes. One or both electrode is covered by a dielectric, and microdischarges are contained in the discharge gap	8
2.5	Schematic of various types of radio frequency discharge: (a) and (b) contain capacitive coupling, normally used at low pressure, and (c) use inductive coupling instead of capacitive coupling, which can be operated at pressure up to 1 bar	10
2.6	The corona discharge with inhomogeneous electrodes can be operated at high pressure	11
2.7	Schematic of dielectric barrier discharge depending upon applied voltage at constant electrode geometrical configuration	13
3.1	Schematic of experimental setup for ethylene epoxidation reaction using a DBD discharge reactor	27
3.2	The configuration of the Parallel Dielectric Barrier Discharge reactor	27
3.3	Block diagram of the power supply unit	31

FIGURE	PAGE
4.1 XRD patterns of SiO <sub>2</sub> supported Ag catalyst: (a) 5 wt.% Ag/SiO <sub>2</sub> , (b) 10 wt.% Ag/SiO <sub>2</sub> , (c) 15 wt.% Ag/SiO <sub>2</sub> , and (d) 20 wt.% Ag/SiO <sub>2</sub>	33
4.2 SEM images of SiO <sub>2</sub> supported Ag catalysts: (a) 5 wt.% Ag/SiO <sub>2</sub> , (b) 10 wt.% Ag/SiO <sub>2</sub> , (c) 15 wt.% Ag/SiO <sub>2</sub> and (d) 20 wt.% Ag/SiO <sub>2</sub>	24
4.3 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> and O <sub>2</sub> conversions as a function of ethylene feed position fraction at an O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> feed molar ratio of 0.25:1, an applied voltage of 19 kV, an input frequency of 500 Hz, and total feed flow rate of 50 cm <sup>3</sup> /min.	35
4.4 EO selectivity and yield as a function of ethylene feed position fraction at an O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> feed molar ratio of 0.25:1, an applied voltage of 19 kV, an input frequency of 500 Hz, and total feed flow rate of 50 cm <sup>3</sup> /min.	36
4.5 Other product selectivities as a function of ethylene feed position fraction at an O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> feed molar ratio of 0.25:1, an applied voltage of 19 kV, an input frequency of 500 Hz, and total feed flow rate of 50 cm <sup>3</sup> /min.	37
4.6 Power consumptions as a function of ethylene feed position fraction at an O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> feed molar ratio of 0.25:1, an applied voltage of 19 kV, an input frequency of 500 Hz, and total feed flow rate of 50 cm <sup>3</sup> /min.	38
4.7 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> and O <sub>2</sub> conversions as a function of O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> feed molar ratio at a ethylene feed position fraction of 0.5, an applied voltage of 19 kV, an input frequency of 500 Hz, and total feed flow rate of 50 cm <sup>3</sup> /min.	39

FIGURE	PAGE
4.8 EO selectivity and yield as a function of O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> feed molar ratio at a ethylene feed position fraction of 0.5, an applied voltage of 19 kV, an input frequency of 500 Hz, and total feed flow rate of 50 cm <sup>3</sup> /min.	40
4.9 Other product selectivities as a function of O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> feed molar ratio at a ethylene feed position fraction of 0.5, an applied voltage of 19 kV, an input frequency of 500 Hz, and total feed flow rate of 50 cm <sup>3</sup> /min.	41
4.10 Power consumptions as a function of O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> feed molar ratio at a ethylene feed position fraction of 0.5, an applied voltage of 19 kV, an input frequency of 500 Hz, and total feed flow rate of 50 cm <sup>3</sup> /min.	42
4.11 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> and O <sub>2</sub> conversions as a function of Ag loading on SiO <sub>2</sub> support at an ethylene feed position fraction of 0.5, an O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> feed molar ratio of 0.20:1, an applied voltage of 19 kV, an input frequency of 500 Hz, and total feed flow rate of 50 cm <sup>3</sup> /min.	43
4.12 EO selectivity and yield as a function of Ag loading on SiO <sub>2</sub> support at an ethylene feed position fraction of 0.5, an O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> feed molar ratio of 0.20:1, an applied voltage of 19 kV, an input frequency of 500 Hz, and total feed flow rate of 50 cm <sup>3</sup> /min.	44
4.13 Other product selectivities as a function of Ag loading on SiO <sub>2</sub> support at an ethylene feed position fraction of 0.5, an O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> feed molar ratio of 0.20:1, an applied voltage of 19 kV, an input frequency of 500 Hz, and total feed flow rate of 50 cm <sup>3</sup> /min.	45

**FIGURE****PAGE**

- 4.14 Power consumptions as a function of Ag loading on SiO<sub>2</sub> support at an ethylene feed position fraction of 0.5, an O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> feed molar ratio of 0.20:1, an applied voltage of 19 kV, an input frequency of 500 Hz, and total feed flow rate of 50 cm<sup>3</sup>/min.

46