

**ETHYLENE EPOXIDATION IN A LOW-TEMPERATURE PARALLEL
PLATE DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE SYSTEM WITH TWO
DIELECTRIC LAYERS**

Weerayut Dulyalaksananon

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
2013

I 28372177

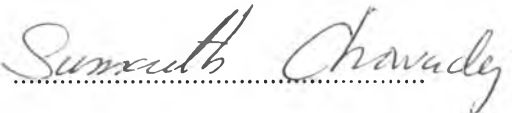
560994

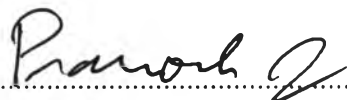
Thesis Title: Ethylene Epoxidation in a Low-Temperature Parallel Plate Dielectric Barrier Discharge System with Two Dielectric Layers
By: Mr. Weerayut Dulyalaksananon
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Prof. Sumaeth Chavadej


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. Pramoch Rangsunvigit)


.....
(Dr. Veerapat Tantayakom)

ABSTRACT

5471031063: Petrochemical Technology Program

Weerayut Dulyalaksananon: Ethylene Epoxidation in a Low-Temperature Parallel Plate Dielectric Barrier Discharge System with Two Dielectric Layers

Thesis Advisor: Prof. Sumaeth Chavadej 62 pp.

Keywords: Epoxidation/ Ethylene oxide/ Dielectric barrier discharge/ C_2H_4 Feed position

Ethylene oxide, which is an important petrochemical substrate in chemical industry, is used as an intermediate in the manufacture of various useful chemicals such as polyethylene glycol, polyethylene oxide, detergents, and solvents. In commercial processes, ethylene oxide was generated by the ethylene epoxidation reaction under high temperature operation, which results in high energy consumption. The objective of this work was to determine the optimum condition for the maximum ethylene oxide selectivity by using a low-temperature parallel plate dielectric barrier discharge (DBD) system, with two glass plates as dielectric barriers under ambient temperature and pressure to produce active oxygen species prior to reacting with ethylene in order to maximize ethylene oxide production. The effects of applied voltage, input frequency, and O_2/C_2H_4 feed molar ratio, as well as ethylene feed position, on ethylene epoxidation activity were examined. The DBD system with two rough glass plates was found to provide the highest EO selectivity of 68.15 % and the highest EO yield of 10.88 %, at 23 kV, 500 Hz, an O_2/C_2H_4 feed molar ratio of 1:5, and an ethylene feed position fraction of 0.5, which gave twice as much as EO selectivity in a DBD system with a single smooth dielectric glass plate.

บทคัดย่อ

วีระยุทธ ดุลยลักษณะานนท์: ปฏิกริยาอีพอกซิเดชันของเอธิลีนภายใต้ระบบพลาสมาอุณหภูมิต่ำ ชนิดไดอิเล็กทริกแบร์ริเออติสซาร์จ โดยใช้แผ่นไดอิเล็กทริกสองแผ่น (Ethylene Epoxidation in a Low-Temperature Parallel Plate Dielectric Barrier Discharge System with Two Dielectric Layers) อ. ที่ปรึกษา: ศ. ดร. สุเมธ ชวเวช 62 หน้า

เอธิลีนออกไซด์ซึ่งเป็นสารตั้งต้นทางปิโตรเคมีที่สำคัญในหลากหลายอุตสาหกรรมทางเคมี ถูกใช้เป็นตัวกลางในการผลิตผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมหลายชนิด เช่น พอลิเอธิลีน, พอลิเอธิลีนออกไซด์, ผงซักฟอก, และตัวทำละลาย ในกระบวนการเชิงพาณิชย์ เอธิลีนออกไซด์ถูกทำให้เกิดขึ้นจากปฏิกริยาเอธิลีนอีพอกซิเดชันภายใต้การให้อุณหภูมิสูง ซึ่งส่งผลให้เกิดการใช้พลังงานสูง งานวิจัยนี้จึงสนใจหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิตเอธิลีนออกไซด์โดยระบบพลาสมาอุณหภูมิต่ำชนิดไดอิเล็กทริกแบร์ริเออติสซาร์จโดยใช้แผ่นไดอิเล็กทริกที่เป็นกระจกผิวขรุขระสองแผ่นภายใต้อุณหภูมิต่ำและความดันบรรยากาศ เพื่อที่จะทำให้เกิดออกซิเจนที่ว่องไวก่อนการทำปฏิกริยากับเอธิลีนในการผลิตเอธิลีนออกไซด์ โดยจะศึกษาผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงค่าของความต่างศักย์ไฟฟ้า, ความถี่ไฟฟ้าที่ป้อนเข้าไป, อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อเอธิลีน, และตำแหน่งการป้อนเอธิลีนในปฏิกริยาเอธิลีนอีพอกซิเดชัน ระบบไดอิเล็กทริกแบร์ริเออติสซาร์จโดยใช้แผ่นไดอิเล็กทริกที่เป็นกระจกผิวขรุขระสองแผ่นให้ค่าการเลือกเกิดเอธิลีนออกไซด์มากที่สุดเป็น 68.15 % และให้ค่าปริมาณผลิตผลสูงสุดเป็น 10.88 % ที่ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมซึ่ง คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 23 กิโลโวลต์, ความถี่ไฟฟ้าเป็น 500 เฮิร์ตซ์, อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจนต่อเอธิลีนเป็น 1:5, และสัดส่วนของตำแหน่งการป้อนก๊าซเอธิลีนเป็น 0.5 ซึ่งมากกว่าการใช้แผ่นกระจกผิวเรียบแผ่นเดียวเป็นแผ่นไดอิเล็กทริกถึงสองเท่า

ACKNOWLEDGEMENTS

This research project would not have been possible without the support of many people. First, the author wishes to express my profound gratitude and deep regards to my advisor, Prof. Sumaeth Chavadej who is abundantly helpful and offered invaluable assistance, support and guidance. Deepest gratitude is also due to the members of the supervisory committee, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Veerapat Tantayakom. If the author is without whose knowledge and assistance, this study will not have been successful.

In addition, the author would also like to convey thanks to the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand for providing the fund and laboratory facilities. Special thanks also to Ms. Thitiporn Suttikul and all my PPC friends for creative suggestions and encouragement.

Last, the author wishes to express my love and gratitude to my families for their understanding and cheerfulness, through the duration of my studies.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	
2.1 Basic Principles of Plasma	3
2.1.1 Generation of Plasma	5
2.1.1.1 Thermal Plasma	6
2.1.1.2 Non-Thermal Plasma	7
2.2 Applications of Non-Thermal Plasma	18
 III METHODOLOGY	
3.1 Materials	29
3.2 Dielectric Material Characterization	29
3.3 Reaction Activity Measurement	31
3.4 Power Supply Unit	35
3.5 Experiment Procedure	36

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	37
4.1 Dielectric Material Characterization	37
4.2 Reaction Activity Performance	40
4.2.1 Effect of Applied Voltage	40
4.2.2 Effect of Input Frequency	45
4.2.3 Effect of O ₂ /C ₂ H ₄ Feed Molar Ratio	49
4.2.4 Effect of C ₂ H ₄ Feed Position Fraction	51
4.3 Glass Plate Activity Comparison	51
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	54
5.1 Conclusions	54
5.2 Recommendations	54
REFERENCES	55
CURRICULUM VITAE	62

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Collision mechanisms in the plasma	6
3.1	The detailed dimensions of the parallel DBD reactor	33

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Phase of matter consists of solid, liquid, gas, and the forth state named “plasma”	3
2.2 Schematic view of a discharge	4
2.3 Various types of discharge classified according to temporal behaviour, pressure, and electrode geometry	7
2.4 The glow discharge with homogeneous electrodes can be operated at low pressure	8
2.5 Schematic drawing of Microwave discharge	9
2.6 Schematic diagram of a capacitively-coupled plasma (CCP) plasma source with an equivalent electrical circuit	10
2.7 Phases of gliding arc evolution	10
2.8 The mechanism of generated discharges	12
2.9 The mechanism of generated discharges by applying sinusoidal voltage in DBD	13
2.10 Schematic for dielectric barrier discharge reactor	14
2.11 Schematic diagrams of parallel-plate DBD plasma source configurations	14
2.12 Schematic diagrams of cylindrical DBD plasma source configurations.	15
2.13 The corona discharge generated by inhomogeneous electrodes	15
2.14 Schematic of various forms of corona discharge depending upon applied voltage at constant electrode geometrical configuration	17
3.1 Schematics of SEM procedure	29
3.2 Schematics of AFM procedure	30
3.3 Schematics of XRF procedure	31

FIGURE	PAGE
3.4 Schematics of experimental setup for ethylene epoxidation reaction using parallel DBD	32
3.5 Parallel DBD reactor configurations	32
3.6 Block diagram of the power supply unit	35
4.1 XRF result from the smooth-surfaced glass	38
4.2 XRF result from the rough-surfaced glass	39
4.3 Surface images on the rough-surfaced glass from AFM	40
4.4 Surface images on rough glass from SEM	40
4.5 C ₂ H ₄ and O ₂ conversions as a function of an applied voltage at an O ₂ /C ₂ H ₄ feed molar ratio of 0.2:1, an input frequency of 500 Hz, an C ₂ H ₄ feed position fraction of 0.5, and total feed flow rate of 50 cm ³ /min	41
4.6 C ₂ H ₄ O yield as a function of an applied voltage at an O ₂ /C ₂ H ₄ feed molar ratio of 0.2:1, an input frequency of 500 Hz, an C ₂ H ₄ feed position fraction of 0.5, and total feed flow rate of 50 cm ³ /min	42
4.7 CH ₄ , C ₂ H ₄ O, C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , H ₂ , CO, and CO ₂ selectivities as a function of an applied voltage at an O ₂ /C ₂ H ₄ feed molar ratio of 0.2:1, an input frequency of 500 Hz, an C ₂ H ₄ feed position fraction of 0.5, and total feed flow rate of 50 cm ³ /min	44
4.8 C ₂ H ₄ O and C ₂ H ₄ power consumptions as a function of an applied voltage at an O ₂ /C ₂ H ₄ feed molar ratio of 0.2:1, an input frequency of 500 Hz, an C ₂ H ₄ feed position fraction of 0.5, and total feed flow rate of 50 cm ³ /min	45

FIGURE		PAGE
4.9	C ₂ H ₄ and O ₂ conversions as a function of an input frequency at an applied voltage of 23 kV, an O ₂ /C ₂ H ₄ feed molar ratio of 0.2:1, an C ₂ H ₄ feed position fraction of 0.5, and total feed flow rate of 50 cm ³ /min	46
4.10	CH ₄ , C ₂ H ₄ O, C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , H ₂ , CO, and CO ₂ selectivities as a function of an input frequency at an applied voltage of 23 kV, an O ₂ /C ₂ H ₄ feed molar ratio of 0.2:1, an C ₂ H ₄ feed position fraction of 0.5, and total feed flow rate of 50 cm ³ /min	47
4.11	C ₂ H ₄ O yield as a function of an input frequency at an applied voltage of 23 kV, an O ₂ /C ₂ H ₄ feed molar ratio of 0.2:1, an C ₂ H ₄ feed position fraction of 0.5, and total feed flow rate of 50 cm ³ /min	48
4.12	C ₂ H ₄ O and C ₂ H ₄ power consumption as a function of an input frequency at an applied voltage of 23 kV, an O ₂ /C ₂ H ₄ feed molar ratio of 0.2:1, an C ₂ H ₄ feed position fraction of 0.5, and total feed flow rate of 50 cm ³ /min	49
4.13	C ₂ H ₄ O yield as a function of an O ₂ /C ₂ H ₄ feed molar ratio at an applied voltage of 23 kV, an input frequency of 500 Hz, an C ₂ H ₄ feed position fraction of 0.5, and total feed flow rate of 50 cm ³ /min	50
4.14	C ₂ H ₄ O yield as a function of an C ₂ H ₄ feed position fraction at an applied voltage of 23 kV, an input frequency of 500 Hz, an O ₂ /C ₂ H ₄ feed molar ratio of 0.2:1, and total feed flow rate of 50 cm ³ /min	51
4.15	Comparisons of EO selectivity and yield of DBD system with single and double glass plates	52
4.16	Comparisons of power consumption of produced EO and converted ethylene in DBD system	53