DIRECT CONVERSION OF METHANE TO HIGHER HYDROCARBONS UNDER DIELECTRIC-BARRIER DISCHARGE INFLUENCE

Mr. Khanti Thanyachotpaiboon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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
1996

ISBN974-634-150-2

Thesis	:	Direct Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons under Dielectric-Barrier Discharge Influence
By	:	Mr. Khanti Thanyachotpaiboon
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	Assoc. Prof. Richard G. Mallinson
		Dr. Sumaeth Chavadej

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science.

..... Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan, Ph.D.)

Thesis Committee.

.....
(Assoc. Prof. Richard G. Mallinson, Ph.D.)

.....
(Dr. Sumaeth Chavadej, Ph.D.)

.....
(Prof. Somchai Osuwan, Ph.D.)

ABSTRACT

##941005 : Major Petrochemical Technology

Keywords : Methane / Reaction / Conversion / Plasma / Electric Discharges / Dielectric / Reactor

Khanti Thanyachotpaiboon : Direct Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons under Dielectric-Barrier Discharge Influence : Assoc. Prof. Richard G. Mallinson, Ph.D., Dr. Sumaeth Chavadej, Ph.D., 65 pp., ISBN974-634-150-2

The behaviors of the direct methane conversion reaction processed under the environment of the applied AC electric discharges at ambient conditions were investigated in this study. The aim was to determine the success of introducing this process as a new route for direct production of higher hydrocarbons from feeding methane. The generation of such electric discharge environment implemented by the applying of high voltage to the so-called Dielectric-Barrier Discharge (DBD) reactor which has long been utilized in the ozone production application. The voltage was varied from 3,750 V. to 10.9 kV. at which the total flow rate of 20 to 80 ml/min. was employed. It was found that, with increase in voltage, the methane conversion was increased, whereas all the product selectivities were nearly independent on this change at those extreme values. The highest methane conversion obtained by using the reaction residence time of nearly 12 min. was about 25% with the ethane as the primary product. This conversion dropped very significantly with decreasing residence time. Some amounts of propane, butane and ethylene could also be detected. The selectivities of those paraffin products were found to decrease when the residence time was decreased. It was observed that higher selectivities of C_3 and C_4 hydrocarbons could be obtained by the addition of ethane into the feed.

บทคัดย่อ

ขันติ ธัญญโชติไพบูลย์ : ปฏิกิริยาการเปลี่ยนก๊าซมีเทนเป็นก๊าซไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ภายใต้สนามไฟฟ้าแรงสูง (Direct Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons under Dielectric-Barrier Discharge Influence) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ริชาร์ด จี แมลลินสัน (Assoc. Prof. Richard G. Mallinson) และ ดร. สุเมธ ชวเดช, 65 หน้า, ISBN974-634-150-2

โครงงานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของก๊าซมีเทนภายใต้สภาวะไฟฟ้าแรงสูงโดยมีวัตถุประสงค์เพื่อมุ่งที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการเปลี่ยนก๊าซมีเทนให้เป็นก๊าซไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆที่มีมูลค่าสูงขึ้น ในการทดลองชุดนี้ ปฏิกิริยาของก๊าซมีเทนได้ถูกกระตุ้นโดยอาศัยการจ่ายสนามไฟฟ้าแรงสูงให้คร่อมผ่านเตาปฏิกิริยาที่มีก๊าซมีเทนไหลผ่าน โดยที่เตาปฏิกิริยาที่ถูกนำมาใช้ได้รับการดัดแปลงมาจากเตาปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับการผลิตก๊าซโอโซน สนามไฟฟ้าแรงสูงที่ใช้ในการทดลองอยู่ในช่วงระหว่าง 3,750 โวลต์ ถึง 10.9 กิโลโวลต์ โดยให้อัตราการไหลของก๊าซผ่านเตาปฏิกิริยามีค่าอยู่ในช่วง 20 ถึง 80 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

จากการศึกษาพบว่า เมื่อมีการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าที่ป้อนให้กับก๊าซมีเทนการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของก๊าซมีเทนจะเพิ่มสูงขึ้นโดยพบว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของก๊าซมีเทนไปเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นมีค่าสูงถึงประมาณ 25 เปอร์เซนต์เมื่อใช้แรงดันไฟฟ้าขนาด 10.9 กิโลโวลต์ และอัตราการไหลของก๊าซที่ 20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที อย่างไรก็ตาม ในขณะที่อัตราการไหลของก๊าซมีค่าเพิ่มขึ้น อัตราการเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทนมีค่าลดน้อยลง จากผลการตรวจสอบพบว่า การเปลี่ยนแปลงทางเคมีของก๊าซมีเทนนี้นอกจากจะได้ก๊าซอีเทนเป็นผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่แล้วยังมีการตรวจพบก๊าซชนิดอื่นๆได้แก่ ก๊าซโพรเพน,บิวเทนและเอทิลีนจากปฏิกิริยาอีกด้วย นอกจากนี้ ผลการทดลองยังระบุว่าอัตราส่วนของการสลายตัวของก๊าซมีเทนไปเป็นสารประกอบชนิดไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวชนิดต่างๆมีค่าลดต่ำลงในขณะที่มีการเพิ่มอัตราการไหลของก๊าซให้สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม ได้มีการค้นพบในภายหลังว่าอัตราส่วนของการสลายตัวของก๊าซมีเทนไปเป็นสารประกอบโพรเพน, บิวเทนและเอทิลีน จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีการผสมก๊าซอีเทนในปริมาณเล็กน้อยเข้าร่วมในระหว่างการทำปฏิกริยา

ACKNOWLEDGMENTS

"The more different the research is...the more likelihood that
there will be problems.
But... the different, new , research is where progress is made..."

Richard G. Mallinson
School of Chemical Engineering and Materials Science,
University of Oklahoma

It was considered to be another challenging thoroughfare since the beginning to the end upon which many persons and things had been drawn into contact. In this momentary lapse of silence, the names of those people could have been embodied inside my memory for those who have expressed their great kindness and encouragement to support this work.

To name, let me first honestly thank Dr. Richard G. Mallinson of the University of Oklahoma (OU), USA for his all-the-time best wishes to this youthful guy. In addition, Dr. Sumaeth Chavadej of the Petroleum and Petrochemical College (PPC) was another person whose name has to be deeply respectfully acknowledged. A number of friends and colleagues including Mui, Tao, B, Moo, Aor, Wang, Pong and Yang were also intensely meaningful in marking every advancing step of this work. Hundreds of advice, help and suggestions have oftentimes been revised and fulfilled by those effective staffs of the PPC including Mr. Alfred Knappe of Canada and thus I would like to express my thanks to them as well.

For their eternally good wills, Mr. Boonyarach Kitiyanan (Luke) and the O'Havers were ones of those persons who need to be acknowledged. Also, I deeply appreciate the aid of the United States AID Program-University Development Linkages Project (USAID-UDLP) for granting me a great dream of working at the University of Oklahoma. The lines of my entire family, especially my parents and younger brothers, were those people who were also impossible to forget for their helping hands. At this end, the last but the great person I intentionally would like to mention her name was Thanyaboon Sutad na Ayoothaya (Aey) for all her loving care to me all the times in this work.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**