

**OXIDATIVE REMOVAL OF ETHYLENE IN A MULTISTAGE PLASMA
REACTOR IN THE PRESENCE OF TiO₂**



Ms. Kanokwan Saktrakool

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

2003

ISBN 974-17-2282-6

Thesis Title: Oxidative Removal of Ethylene in a Multistage Plasma Reactor
in the Presence of TiO₂
By: Ms. Kanokwan Saktrakool
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Prof. Lance L. Lobban

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:

Sumaeth Chavadej

.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

Pramoch R.

.....
(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

Lance Lobban

.....
(Prof. Lance L. Lobban)

A O

.....
(Prof. Somchai Osuwan)

T. Rirksomboon

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

ABSTRACT

4471010063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Kanokwan Saktrakool: Oxidative Removal of Ethylene in a
Multistage Plasma Reactor in the Presence of TiO₂
Thesis advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, Asst. Prof.
Pramoch Rungsanvigit, and Prof. Lance L. Lobban 58 pp.
ISBN 974-17-2282-6

KEY WORDS : Non-thermal plasma, Photocatalysis, Ethylene, Multistage
plasma reactor, TiO₂

A number of techniques for air pollutant removals are available such as adsorption, biofiltration and incineration. However, these techniques require further treatment and/or are energy-intensive leading to high treatment costs. Both plasma and photocatalysis are promising alternatives since these two techniques can be operated at ambient conditions resulting in low energy consumption as compared to the conventional methods. The main objective of this work was to develop a combined plasma and photocatalytic system for VOC removals. A four-stage plasma and photocatalytic reactor system was setup to study the oxidation of ethylene as a model pollutant. An increase in either applied voltage or stage number of plasma reactors enhanced C₂H₄ conversion and CO₂ selectivity which is in contrast with the effects of frequency and feed flow rate. The commercial TiO₂ (Degussa P25), sol-gel TiO₂, and 1%Pt/sol-gel TiO₂ were used as photocatalysts. The presence of all studied photocatalysts increased the C₂H₄ and O₂ conversions as well as CO₂ selectivity in the following order: 1%Pt/TiO₂ > TiO₂ > Degussa P25. The synergistic effect of photocatalysts presented in the plasma reactor is resulted from the activation of TiO₂ by the energy generated from the plasma.

บทคัดย่อ

กนกวรรณ ศักดิ์ตระกูล: การออกซิไดซ์เอทิลีนในเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาแบบหลายชั้นตอนเมื่อมีไททานเนียมไดออกไซด์ (Oxidative Removal of Ethylene by a Multistage Plasma Reactor in the Presence of TiO_2) อ.ที่ปรึกษา รศ.ดร. สุเมธ ชวเดช, ผศ. ดร. ปราโมช รั้งสรรควิจิตร และ ศ. แลนซ์ แอล ลอบแบน (Prof. Lance L. Lobban) 58 หน้า, ISBN 974-17-2282-6

มีเทคนิคอยู่หลายแบบที่ใช้ในการกำจัดมลสารอากาศ ได้แก่ การดูดซับ การกรองทางชีวภาพและการเผาที่อุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตามวิธีการเหล่านี้ จำเป็นที่จะต้องมีการบำบัดขั้นต่อไปและ/หรือต้องใช้พลังงานสูง ซึ่งทำให้ค่าใช้จ่ายในการบำบัดสูง การใช้พลาสมาและโฟโตคะตาไลติกเป็นทางเลือกหนึ่ง เนื่องจากทั้งสองเทคนิคสามารถดำเนินการที่สภาวะบรรยากาศ ซึ่งส่งผลให้ความต้องการพลังงานลดต่ำลง เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีดั้งเดิมต่างๆ วัตถุประสงค์หลักในงานวิจัยนี้ คือการพัฒนากระบวนการพลาสมาและโฟโตคะตาไลติก ร่วมกันในการกำจัดมลสารระเหยง่าย เครื่องปฏิกรณ์พลาสมาแบบ 4 ชั้นตอนถูกสร้างขึ้นเพื่อทำการศึกษาการออกซิเดชันของก๊าซเอทิลีน ซึ่งถูกใช้เป็นตัวแทนมลสาร การเพิ่มค่าความต่างศักย์และจำนวนชั้นตอนของเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาช่วยเพิ่มค่าการเปลี่ยนรูปของก๊าซเอทิลีน และการเลือกเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งแตกต่างกับผลกระทบที่เกิดจากการเพิ่มค่าความถี่และอัตราการใช้ของสารตั้งต้น ไททานเนียมไดออกไซด์ทางการค้า (Degussa P25) ไททานเนียมไดออกไซด์โซล-เจล และ 1 เปอร์เซนต์แพลทินัมบนไททานเนียมไดออกไซด์โซล-เจล ถูกใช้เป็นโฟโตคะตาไลซิสท์ การใช้โฟโตคะตาไลซิสท์ทั้งหมดที่ศึกษาเพิ่มค่าการเปลี่ยนรูปของก๊าซเอทิลีนและก๊าซออกซิเจน พร้อมทั้งการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ตามลำดับดังนี้ 1 เปอร์เซนต์แพลทินัมบนไททานเนียมไดออกไซด์โซล-เจล > ไททานเนียมไดออกไซด์โซล-เจล > ไททานเนียมไดออกไซด์ทางการค้า (Degussa P25) ผลการเสริมของการทำงานร่วมกันของโฟโตคะตาไลซิสท์ในเครื่องปฏิกรณ์พลาสมา เป็นผลมาจากการกระตุ้นโฟโตคะตาไลซิสท์ด้วยพลังงาน ซึ่งกำเนิดมาจากพลาสมา

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been memorable, interesting and enjoyable experience. This thesis would have not been successful without the participation of the following individuals and organization.

I would like to express the deepest gratitude to my thesis advisors, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit, and Prof. Lance L Lobban, who have tendered invaluable guidance, constructive advice, and intensive attention throughout this research work. Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej has not only taught me about theoretical knowledge but also made me realize in myself that this research is very challenging. Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit has taught me the skill to do the research and how to solve problems in PPC laboratory. Prof. Lance L Lobban provided valuable suggestion throughout this research work.

I also would like to thank Ms. Korada Supat, Ms. Boonyarat Harndumrongsak, and Mr. Siriphong Roatluechai for giving encouragement and invaluable suggestions.

I would like to thank CPO Poon Arjpru, who helped me to set up experimental instrument and for all electronic piecework. For PPC staff, Chaturong Tiamsiri gave me a helpful hand constantly especially about mechanical pieceworks.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPC Consortium).

I also acknowledged Ratchadapiseksompoth Fund provided by Chulalongkorn University for partial support of this project and National Petrochemical (Public) Co. Ltd. for donating ethylene.

Finally, I sincerely appreciate my parents, brothers, and friends for their encouragement and understanding in myself.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE	
Title Page	i	
Abstract (in English)	iii	
Abstract (in Thai)	iv	
Acknowledgements	v	
Table of Contents	vi	
List of Table	viii	
List of Figures	x	
 CHAPTER		
I	INTRODUCTION	1
II	BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	3
	2.1 Basic Principle of Plasma	3
	2.2 Generation of Plasma	3
	2.3 Basic Principle of Photocatalysis	5
	2.4 Types of Semiconductors	7
	2.5 Related Research Works	8
	2.5.1 Plasma	8
	2.5.2 Photocatalysis	11
III	EXPERTIMENTAL	13
	3.1 Materials	13
	3.1.1 Catalyst Preparation Materials	13
	3.1.2 Reactant Gases	13
	3.2 Catalyst Preparation	13
	3.3 Catalyst Characterization	14
	3.4 Oxidation Reaction Experiment	15
	3.5 Studied Conditions	17

CHAPTER		PAGE
IV	RESULTS AND DISCUSSION	18
	4.1 Catalyst Characterization	18
	4.2 Effects of Frequency	18
	4.3 Effects of Applied Voltage	24
	4.4 Effects of Feed Flow Rate	30
	4.5 Effect of a Stage Number of Plasma Reactors	32
	4.6 Effect of the Presence of Different Photocatalysts	36
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	40
	REFERENCES	41
	APPENDICES	45
	Appendix A	45
	Appendix B	47
	CURRICULUM VITAE	56

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Collision mechanisms in the plasma	4
2.2 Band positions of some common semiconductor photocatalysts	8
3.1 Experimental conditions	17
4.1 Effect of frequency on by-product selectivities at feed flow rate 160 ml/min, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm with different stage number of reactors.	25
4.2 Effect of applied voltage on by-product selectivities at feed flow rate 160 ml/min, 200 Hz, and a gap distance of 1 cm with different stage number of reactors.	29
4.3 Effect of feed flow rate on by-product selectivities at 11,000 V, 200 Hz, and a gap distance of 1 cm with different stage number of reactors.	33
4.4 Effect of Photocatalyst coated on glass ring at flow rate 160 ml/min, 200 Hz, 9,000 V, gap distance 1 cm, and weight of photocatalyst 0.008 g	37
4.5 Effect of Photocatalyst coated on glass wool at flow rate 160 ml/min, 200 Hz, 9,000 V, a gap distance of 1 cm, and weight of photocatalyst 0.008 g	38
B.1 Effect of total feed flow rate at 11,000, 200 Hz, Gap of 10 mm, and O ₂ : C ₂ H ₄ ratio of 5:1	47
B.2 Effect of frequency at 11,000, feed flow rate 160 ml/min, a gap distance of 10 mm, and O ₂ : C ₂ H ₄ ratio of 5:1	48
B.3 Effect of frequency on current and power consumption at 11,000, feed flow rate 160 ml/min, a gap distance of 10 mm, and O ₂ : C ₂ H ₄ ratio of 5:1	49
B.4 Effect of voltage at feed flow rate 160 ml/min, 200 Hz, a gap distance of 10 mm, and O ₂ : C ₂ H ₄ ratio of 5:1	50

TABLE	PAGE
B.5 Effect of voltage on current at feed flow rate 160 ml/min, 200 Hz, a gap distance of 10 mm, and O ₂ : C ₂ H ₄ ratio of 5:1	51
B.6 Effect of stage number of reactor with different residence time at 11,000, 200 Hz, a gap distance of 10 mm, and O ₂ : C ₂ H ₄ ratio of 5:1	52
B.7 The UV light intensity measure by UV meter at feed flow rate 160 ml/min, 200 Hz, 9,000 V, a gap distance of 10 mm, and O ₂ : C ₂ H ₄ ratio of 5:1	53
B.8 Comparative results of different selectivity calculation	55

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	The mechanism of photocatalytic process of a semiconductor.	6
3.1	Schematic diagram of the experimental setup.	15
3.2	Schematic diagram of power supply.	15
3.3	Schematic diagram of each reactor.	17
4.1	XRD patterns of (a) Degussa P25, (b) TiO ₂ , (c) 1%Pt/TiO ₂ .	19
4.2	SEM micrographs of (a) Degussa P25, (b) TiO ₂ , (c) 1%Pt/TiO ₂ coated on glass wool sheet.	20
4.3	Effect of frequency on the C ₂ H ₄ conversion at a feed flow rate of 160 ml/min, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm.	20
4.4	Effect of frequency on the O ₂ conversion at a feed flow rate of 160 ml/min, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm.	21
4.5	Effect of frequency on current at a feed flow rate of 160 ml/min, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm.	21
4.6	Effect of frequency on CO selectivity at a feed flow rate of 160 ml/min, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm.	22
4.7	Effect of frequency on CO ₂ selectivity at a feed flow rate of 160 ml/min, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm.	23
4.8	Effect of frequency on power consumption of C ₂ H ₄ at a feed flow rate of 160 ml/min, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm.	24
4.9	Effect of applied voltage on C ₂ H ₄ conversion at a feed flow rate of 160 ml/min, 200 Hz, and a gap distance of 1 cm.	26
4.10	Effect of applied voltage on O ₂ conversion at a feed flow rate of 160 ml/min, 200 Hz, and a gap distance of 1 cm.	27
4.11	Effect of applied voltage on current at a feed flow rate of 160 ml/min, 200 Hz, and a gap distance of 1 cm.	27
4.12	Effect of applied voltage on CO selectivity at a feed flow rate of 160 ml/min, 200 Hz, and a gap distance of 1 cm.	28

FIGURE	PAGE
4.13 Effect of applied voltage on CO ₂ selectivity at a feed flow rate of 160 ml/min, frequency 200 Hz, and a gap distance of 1 cm.	28
4.14 Effect of feed flow rate on the C ₂ H ₄ conversion at 200 Hz, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm.	30
4.15 Effect of feed flow rate on O ₂ conversion at 200 Hz, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm.	31
4.16 Effect of feed flow rate on CO selectivity at 200 Hz, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm.	31
4.17 Effect of feed flow rate on CO ₂ selectivity at 200 Hz, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm.	32
4.18 Effect of stage number on C ₂ H ₄ conversion with different residence time at 200 Hz, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm.	34
4.19 Effect of stage number on O ₂ conversion with different residence time at 200 Hz, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm.	34
4.20 Effect of stage number on CO selectivity with different residence time at 200 Hz, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm.	35
4.21 Effect of stage number on CO ₂ selectivity with different residence time at 200 Hz, 11,000 V, and a gap distance of 1 cm.	35
4.22 The UV light intensity measure by UV meter at feed flow rate 160 ml/min, 200 Hz, 9,000 V, and a gap distance of 1 cm.	39