

METHANE CONVERSION IN AN AC ELECTRIC DISCHARGE

Ms. Pattama Poonphanapricha

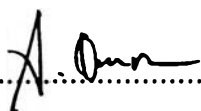
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of The Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1997

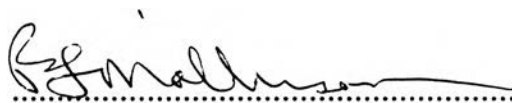
ISBN 974-635-953-1

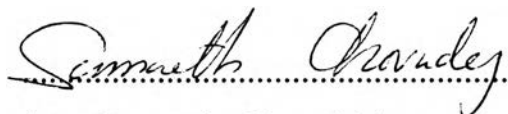
Thesis Title : Methane Conversion in an AC Electric Discharge
By : Ms. Pattama Poonphatanapricha
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Assoc. Prof. Richard G. Mallinson
Dr. Sumaeth Chavadej

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)

Thesis Committee


.....
(Assoc. Prof. Richard G. Mallinson)


.....
(Dr. Sumaeth Chavadej)


.....
(Dr. Thirasak Rirksomboon)

ABSTRACT

##951008 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORD : Methane Reaction / Methane Conversion / Plasma / Electric Discharge / Dielectric Barrier Discharge / Hydrocarbons

Pattama Poonphatanapricha : Methane Conversion in an AC Electric Discharges. Thesis Advisors : Assoc. Prof. Richard G. Mallinson and Dr. Sumaeth Chavadej 84 pp.

ISBN 974-635-953-1

The behaviors of direct methane conversion processed under the environment of an applied AC electric discharge at ambient conditions were investigated by using a Dielectric-Barrier Discharge (DBD) reactor. The main objective was to determine the effect of ethane and propane that were introduced as pure reactants and also with methane in the system. The input voltage was varied from 4,350 V to 6,250 V and total flow rates of 20 to 80 ml/min were employed. It was found that the methane conversion was increased with increasing in the voltage or residence time. Hydrogen abstraction, the most common initiate reaction that occurred in the system, produced ethane, ethylene and propylene as the main products in the pure methane, ethane and propane systems, respectively. With higher produced H₂ environments, the secondary products that are produced from dehydrogenation of the primary products become limited. With the presence of ethane or propane with methane in the system, only ethane enhanced methane to convert to higher hydrocarbons while propane acted like an inhibitor for methane reaction. The mechanisms of the reactions depended on the voltage, flow rate and composition of reactants. Because of complicated reversible mechanisms, exact rate expressions could not be determined. Power law models were

chosen to express the reaction rates in terms of the reactants by using the differential analysis and the plug flow model. The orders for the reactants of these rates were low allowing the conversion rate to increase slightly with an increase in the partial pressure of the reactants. With higher voltage in the system, the values of the rate constants were increased and these resulted in a significant increase in the reaction rate.

บทคัดย่อ

ปีทมา พูนพัฒนปรีชา : การเปลี่ยนก๊าซมีเทนโดยใช้สนามไฟฟ้ากระแสสลับ
(Methane Conversion in an AC Electric Discharge) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร.
ริชาร์ด จี แมลลินสัน (Assoc. Prof. Richard G. Mallinson) และ ดร. สุเมธ
ชวเดช 84 หน้า ISBN 974-635-953-1

การวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงทางเคมีโดยตรงของก๊าซมีเทนภายใต้สถานะสนามไฟฟ้ากระแสสลับ ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ โดยมีวัตถุประสงค์หลักเพื่อศึกษาถึงผลกระทบของก๊าซอีเทนและก๊าซโพรเพนที่ใส่ไปพร้อมกับก๊าซมีเทนในสารตั้งต้น ความต่างศักย์ที่ใช้ในการทดลองอยู่ในช่วงระหว่าง 4,350 โวลต์ถึง 6,250 โวลต์ โดยให้อัตราการไหลของก๊าซผ่านเครื่องปฏิกรณ์เคมีมีค่าอยู่ในช่วง 20 ถึง 80 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที โดยพบว่าการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของก๊าซมีเทนจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้า หรือเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาให้นานขึ้น การหลุดออกของไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยาเริ่มต้นทั่วไป ซึ่งจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์หลักต่างๆ ได้แก่ อีเทน เอทิลีน และโพรพิลีน สำหรับระบบที่มีแต่มีเทนบริสุทธิ์ อีเทนบริสุทธิ์ และ โพรเพนบริสุทธิ์ ตามลำดับ ในสถานะที่มีการผลิตไฮโดรเจนเป็นจำนวนมาก ผลิตภัณฑ์ลำดับที่สองซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการหลุดออกของไฮโดรเจนของผลิตภัณฑ์ลำดับแรก จะเกิดได้ยากขึ้น ในสภาพที่มีอีเทนหรือโพรเพนร่วมกับมีเทนในระบบ อีเทนจะช่วยทำให้การเปลี่ยนแปลงทางเคมีของมีเทนดีขึ้น แต่โพรเพนที่ใส่ไปพร้อมกับก๊าซมีเทนในสารตั้งต้นจะยับยั้งการเปลี่ยนแปลงของมีเทน กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ไฟฟ้า อัตราการไหลของก๊าซ และส่วนประกอบของสารตั้งต้น เพราะว่ากลไกเป็นแบบผกผันกลับและสลับซับซ้อน ทำให้การหาสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แท้จริงทำได้ยาก สมการการยกกำลังถูกนำมาใช้หาอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูปของสารตั้งต้นโดยการวิเคราะห์เชิงอนุพันธ์และการไหลแบบลูกสูบ โดยอันดับของปฏิกิริยามีค่าต่ำ ซึ่งทำให้อัตราการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มความดันย่อยของสารตั้งต้น แต่เมื่อเพิ่มค่าความต่างศักย์ของระบบ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นอย่างเด่นชัด

ACKNOWLEDGMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals and organizations.

First, I would like to thank Assoc. Prof. Richard G. Mallinson of the University of Oklahoma (OU), Norman, for his helpful advice. In cooperation, Dr. Sumaeth Chavadej of The Petroleum and Petrochemical College (PPC), Bangkok, is another person who gave me valuable suggestions. I deeply appreciate Mr. khanti Thanyachotpaiboon who provided me useful information and also helped me set up all experimental equipment and taught me about the special technique.

I would like to thank The Petroleum Authority of Thailand (PTT) for Scholarship sponsor and Dr. Vivan Thammongkol of PTT for Research grant.

Acknowledgments are also extended to Mr. Boonyarach Kitiyanan (Luke) and Mr. Anawat Bhummasobhana (Obe) for their great help, including, Mr. Achille E. Riviello Jr. and Mrs. Pat Wilson for any convenient things that they made for me. In addition, I appreciate the PPC for giving me financial support for working at OU.

I would like to thank the staff of the PPC for their help in many activities. A number of colleagues, especially Peung, Neung and Ome, who made my life still great and wonderful.

Finally, my family and my boyfriend are the important persons who always listen to my problems and give me an inspiration all the time during this work. Thank you very much.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgments	vi
	Table of Contents	vii
	List of Tables	x
	List of Figures	xii
I	INTRODUCTION	1
II	BACKGROUND	6
	2.1 Physical and Chemical Properties of Methane	6
	2.2 Gaseous Plasmas for Activating Methane	
	Molecules	8
	2.2.1 Fundamental Properties of Plasma	8
	2.2.2 Generation of Plasma	9
	2.3 Type of Non-Equilibrium Plasma	13
	2.3.1 Radio Frequency (RF) Discharge	13
	2.3.2 Microwave Discharge	14
	2.3.3 Glow Discharge	16
	2.3.4 Corona Discharge	16
	2.3.5 Dielectric-Barrier Discharge (DBD)	18

CHAPTER	PAGE
2.4 Kinetics of Reactions	22
2.4.1 Mechanisms of Chemical Reactions	22
2.4.2 Determination of Reaction Rates	25
III METHODOLOGY	29
3.1 Experimental Setup	29
3.1.1 Feed Make-Up Section	29
3.1.2 Reaction Section	31
3.1.3 Products Section (Outlet Section)	35
3.2 Experimental Procedure	36
3.2.1 Pure Methane System	36
3.2.2 Methane-Ethane System	37
3.2.3 Pure Ethane System	37
3.2.4 Methane-Propane System	38
3.2.5 Pure Propane System	38
IV RESULTS AND DISCUSSION	40
4.1 Effect of Flow Rate, Voltage and the Composition of Feed	40
4.1.1 Pure Methane System	40
4.1.2 Pure Ethane System	46
4.1.3 Methane-Ethane System	49
4.1.4 Pure Propane System	52
4.1.5 Methane-Propane System	56

CHAPTER	PAGE
4.2 Kinetics of Reactions	61
4.2.1 Reaction Mechanisms in Studied Systems	61
4.2.2 Determination of Reaction Rates	70
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	72
5.1 Conclusions	72
5.2 Recommendations	73
REFERENCES	74
APPENDICES	76
CURRICULUM VITAE	84

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1.1 Compositions of natural gas in Thailand	1
2.1 Average chemical bond energy of some covalent bonds	7
2.2 The first ionization potential of some common gases	7
2.3 Collision mechanisms of gases in electric field	11
3.1 Specification of the gases used in the experiment	31
4.1 Differential analysis results of methane-ethane and methane-propane system	70
4.2 Calculated values of rate expression of studied systems	71
B.1 Pure methane system at constant voltage of 5,625 V	79
B.2 Pure methane system at constant voltage of 6,250 V	79
B.3 Pure methane system at constant flow rate of 40 ml/min	79
B.4 Methane-ethane system at constant voltage of 5,625 V and at flow rate of 40 ml/min	80
B.5 Methane-ethane system at M:E ratio of 8:2 at constant voltage of 5,625 V	80
B.6 Methane-ethane system at M:E ratio of 2:8 at constant voltage of 5,625 V	80
B.7 Pure ethane system at constant voltage of 5,625 V	81
B.8 Methane-propane system at constant voltage of 5,625 V and at flow rate of 40 ml/min	81
B.9 Methane-propane system at constant voltage of 6,250 V and at flow rate of 40 ml/min	81

TABLE	PAGE
B.10 Methane-Propane system at M:P ratio of 9:1 at constant voltage of 5,625 V	82
B.11 Methane-propane system at M:P ratio of 65:35 at constant voltage of 5,625 V	82
B.12 Pure propane system at constant voltage of 5,625 V	82
B.13 Pure propane system at constant voltage of 6,250 V	83

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Alternative methods of charged particles generation	10
3.1 Flow diagram of the studied dielectric-barrier discharge (DBD) reactor	30
3.2 Reactor drawing	33
3.3 Schematic diagram of power supply unit	34
4.1 Methane conversion at different flow rates for applied voltage of 5,625 V in pure methane system	41
4.2 Product selectivities at different flow rates for applied voltage of 5,625V in pure methane system	42
4.3 Methane conversion at different applied voltages for a given flow rate of 40 ml/min (5.775 min residence time) in pure methane system	44
4.4 Product selectivities at different applied voltages for a given flow rate of 40 ml/min (5.775 min residence time) in pure methane system	45
4.5 Ethane conversion at different flow rates for applied voltage of 5,625 V in pure ethane system	47
4.6 Product selectivities at different flow rates for applied voltage of 5,625V in pure ethane system	48
4.7 Conversions of methane and ethane at different feed methane contents for applied voltage of 5,625 V and 40 ml/min flow rate (5.775 min residence time) in methane-ethane system	50

FIGURE	PAGE
4.8 Product selectivities at different feed methane contents for applied voltage of 5,625 V and 40 ml/min flow rate (5.775 min residence time) in methane-ethane system	51
4.9 Propane conversion at different flow rates for two different applied voltages in pure propane system	53
4.10 Product selectivities at different flow rates for applied voltage of 5,625 V in pure propane system	54
4.11 Product selectivities at different flow rates for applied voltage of 6,250 V in pure propane system	55
4.12 Conversions of methane and propane at different feed methane contents for 40 ml/min flow rate (5.775 min residence time) and two different applied voltages in methane-propane system	57
4.13 Product selectivities at different feed methane contents for applied voltage of 5,625 V and 40 ml/min flow rate (5.775 min residence time) in methane-propane system	59
4.14 Product selectivities at different feed methane contents for applied voltage of 6,250 V and 40 ml/min flow rate (5.775 min residence time) in methane-propane system	60
4.15 Composition of inlet and outlet gases at different residence time of pure methane system operated at 5,625 V	62
4.16 Composition of inlet and outlet gases at different residence time of pure methane system operated at 6,250 V	63
4.17 Composition of outlet gas at different methane content in feed of methane-ethane system operated at 5,625 V and 40 ml/min flow rate (5.775 min residence time)	65

FIGURE	PAGE
4.18 Composition of inlet and outlet gases at different residence time of pure ethane system operated at 5,625 V	66
4.19 Composition of outlet gas at different methane content in feed of methane propane system operated at 5,625 V and 40 ml/min flow rate (5.775 min residence time)	68
4.20 Composition of inlet and outlet gases at different residence time of pure propane system operated at 6,250 V	69