EPOXIDATION OF ETHYLENE OVER SILVER CATALYSTS IN LOW-TEMPERATURE CORONA DISCHARGE

Mr. Anothai Tansuwan

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
2007

Thesis Title:	Epoxidation of Ethylene over Silver Catalysts in Low-Temperature Corona Discharge
By:	Anothai Tansuwan
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Dr. Thammanoon Sreethawong
	Assoc. 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.

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

T. Sreethawong .....

(Dr. Thammanoon Sreethawong)

Sumaeth Chavadej .....

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

.....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

Pramoch R. .....

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

ABSTRACT

4871004063: Petrochemical Technology Program
Anothai Tansuwan: Epoxidation of Ethylene over Silver Catalysts in Low-Temperature Corona Discharge.
Thesis Advisors: Dr. Thammanoon Sreethawong and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, 70 pp.
Keywords: Ethylene Epoxidation/ Low-Temperature Corona Discharge/ Silver Catalyst

The production of ethylene oxide via partial ethylene oxidation, so-called ethylene epoxidation, is currently indispensable for obtaining valuable chemical feedstock or intermediate to be used for manufacturing several kinds of chemicals, such as solvents, adhesive, surfactant, and foam polyurethane. In this study, the epoxidation of ethylene in a low-temperature corona discharge system in the presence of different catalysts, namely Ag/(low-surface-area, LSA)α-Al_2O_3, Ag/(high-surface-area, HSA)α-Al_2O_3, Au-Ag/(HSA)α-Al_2O_3, and Au/TiO_2, was studied. In a comparison among the studied catalysts, Ag/(LSA)α-Al_2O_3 catalyst was found to offer the highest selectivity of ethylene oxide, as well as the lowest selectivities of carbon dioxide and carbon monoxide. The selectivity of ethylene oxide increased with increasing applied voltage, while the selectivity of ethylene oxide remained unchanged when the frequency was varied in the range of 300-500 Hz. Nevertheless, the selectivity of ethylene oxide decreased with increasing frequency beyond 500 Hz. The optimum Ag loading on (LSA)α-Al_2O_3 was found to be 12.5 wt%, at which a maximum ethylene oxide selectivity of 12.98% was obtained at the optimum applied voltage and input frequency of 15 kV and 500 Hz, respectively. Under these optimum conditions, the power consumption was found to be 12.6×10^{-16} W·s/molecule of ethylene oxide produced. In addition, low oxygen to ethylene molar ratio and low feed gas flow rate were also experimentally found to be beneficial for the ethylene epoxidation.

บทคัดย่อ

อโนทัย ตันสุวรรณ : การอีพอกซิเดชันของเอธีลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์ภายใต้ระบบพลาสมาอุณหภูมิต่ำ (Epoxidation of Ethylene over Silver Catalysts in Low-Temperature Corona Discharge) อ. ที่ปรึกษา: ดร. ธรรมนูญ ศรีทะวงศ์ และรศ. ดร. สุเมธ ชวเดช 70 หน้า

กระบวนการอีพอกซิเดชันของเอธีลีนไปเป็นเอธีลีนออกไซด์เป็นกระบวนการออกซิเดชันที่ไม่สมบูรณ์ของสารอินทรีย์ที่มีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในการผลิตผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมที่จำเป็นหลากหลายชนิด เช่น ตัวทำละลาย ตัวเชื่อมประสาน สารลดแรงตึงผิว และโฟมโพลียูรีเทน เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ กระบวนการอีพอกซิเดชันของเอธีลีนไปเป็นเอธีลีนออกไซด์ถูกทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์พลาสมาอุณหภูมิต่ำแบบโคโรนาร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิด ได้แก่ โลหะเงินบนอลูมินาเฟสแอลฟาชนิดพื้นที่ผิวต่ำ โลหะเงินบนอลูมินาเฟสแอลฟาชนิดพื้นที่ผิวสูง โลหะเงิน-โลหะทองบนอลูมินาเฟสแอลฟาชนิดพื้นที่ผิวสูง และโลหะทองบนไทเทเนีย จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนอลูมินาเฟสแอลฟาชนิดพื้นที่ผิวต่ำให้ความเฉพาะเจาะจงในการเกิดเอธีลีนออกไซด์สูงที่สุด ขณะเดียวกัน ให้ความเฉพาะเจาะจงในการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำที่สุด การเพิ่มความต่างศักย์ช่วยเพิ่มความเฉพาะเจาะจงในการเกิดเอธีลีนออกไซด์ ขณะที่ความเฉพาะเจาะจงในการเกิดเอธีลีนออกไซด์ค่อนข้างคงที่เมื่อใช้ความถี่ในช่วง 300-500 เฮิรตซ์ อย่างไรก็ตาม ที่ความถี่มากกว่า 500 เฮิรตซ์ ความเฉพาะเจาะจงในการเกิดเอธีลีนออกไซด์ลดลง ปริมาณโลหะเงินบนอลูมินาเฟสแอลฟาชนิดพื้นที่ผิวต่ำที่ให้ความเฉพาะเจาะจงในการเกิดเอธีลีนออกไซด์มากที่สุด (12.98%) คือ 12.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ณ สภาวะที่มีความต่างศักย์และความถี่เป็น 15 กิโลโวลต์ และ 500 เฮิรตซ์ ตามลำดับ สำหรับพลังงานที่ใช้ในสภาวะดังกล่าวเท่ากับ 12.6×10^{-16} วัตต์·วินาทีต่อโมเลกุลของเอธีลีนออกไซด์ที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ ยังพบว่า เมื่ออัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อเอธีลีนในก๊าซขาเข้าและอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซลดลง จะส่งผลดีต่อกระบวนการอีพอกซิเดชันของเอธีลีน

ACKNOWLEDGEMENTS

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

First of all, I am deeply indebted to Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Thammanoon Sreethawong, who provided useful recommendations, creative comments, and encouragement throughout the course of my work. Not only do they have taught me about theoretical knowledge, but also made me realize that research work is very challenging.

The author is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

This thesis work is partially funded by Thailand Research Fund.

I deeply appreciate C.P.O. Poon Arjpru, who assisted me in clearly describing experimental instrument and electrical parts. I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College's staff for their help in many aspects.

Special thanks go to Dr. Korada Supat, Dr. Siriphong Rojluechai, Ms. Kanokwan Saktrakool, Mr. Witan Kiatubolpaiboon, Ms. Nongnuch Rueangjitt, and Mr. Chalermrat Akarawitoo for their valuable suggestions throughout this research work.

Finally, 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. Also, I am greatly indebted to my parents and my family for their support, love, and understanding.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**