

การเปลี่ยนมีเทนไปเป็นเอเทนและเอทิลีนผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟที่คัปปลิง



นาย กิตติ คุ้มสัตยา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2535

ISBN 974-579-891-6

ลิขสิทธิ์บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

018001

CONVERSION OF METHANE TO ETHANE AND ETHYLENE
VIA OXIDATIVE COUPLING REACTION



Kitti Thumsattaya

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering

Department of Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1992

ISBN 974-579-891-6

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

กิตติ ธรรมสัจยา : การเปลี่ยนมีเทนไปเป็นอีเทนและเอทิลีนผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟคัปปลิง
(CONVERSION OF METHANE TO ETHANE AND ETHYLENE VIA OXIDATIVE COUPLING
REACTION) อ.ที่ปรึกษา : ดร.ธงชัย เมธาวิน, 102 หน้า ISBN 974-579-891-6

วัตถุประสงค์ของงานนี้คือ ศึกษาผลกระทบขององค์ประกอบปฐม (primary compounds) ตัวรองรับ (support) ของตัวเร่งปฏิกิริยาและเงื่อนไขการทำปฏิกิริยาอันได้แก่อุณหภูมิของปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโมลของมีเทนต่อออกซิเจนและความดันที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดทีฟคัปปลิง การเปลี่ยนมีเทนไปเป็นอีเทนและเอทิลีนผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟคัปปลิง

งานวิจัยนี้ ชั้นแรกใช้องค์ประกอบปฐม จำนวน 5 ตัว คือ Li Mg V Fe และ Cu เติมลงบนตัวรองรับ ZnO จากนั้น Li และ Mg ได้ถูกเลือกเพื่อเติมลง ตัวรองรับอื่น ๆ ได้แก่ Al_2O_3 SiO_2 และ zeolite ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ถูกเตรียมขึ้นมาใช้สองรูปคือ oxidizing form และ reducing form จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนหนึ่งถูกเลือกเพื่อใช้ศึกษาเงื่อนไขการทำปฏิกิริยาที่แปรเปลี่ยน อุณหภูมิของปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโมลของมีเทนต่อออกซิเจน และ ความดัน โดยแปรเปลี่ยนช่วง $400\text{ }^{\circ}\text{C} - 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5:1-50:1 และ 0-30 atg ตามลำดับ เครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ออกแบบและสร้างขึ้นให้ทดลองเป็นแบบทอรรุเบคหนึ่งชนิดการป้อนแก๊สไหลผ่านลงอย่างต่อเนื่องที่ทนความดันได้สูง จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนหนึ่งที่น่าสนใจจะถูกเลือกนำไปตรวจวัดสมบัติทางฟิสิกส์บางประการโดยใช้ SEM และ IR

จากการศึกษาผลกระทบขององค์ประกอบปฐมพบว่าโลหะอัลคาไลให้การเปลี่ยนมีเทนไปเป็นผลิตภัณฑ์ (methane conversion) และการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ C_2 (C_2 selectivity) สูงกว่าโลหะทรานซิชันหลายเท่า ตัวรองรับ ZnO พบว่าเป็นตัวรองรับที่ดีที่สุด Li/ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด การเปลี่ยนมีเทนไปเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโมลของมีเทนต่อออกซิเจนและการลดลงของความดัน การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ C_2 เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของปฏิกิริยาและอัตราส่วนเชิงโมลของมีเทนต่อออกซิเจน ความดันไม่มีผลกระทบต่อ การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ C_2 และอัตรากาเกิดผลิตภัณฑ์ C_2 (Space Time Yield of C_2) ดังนั้นเงื่อนไขการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาสูง อัตราส่วนเชิงโมลของมีเทนต่อออกซิเจนสูง และความดันบรรยากาศ

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2534



ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

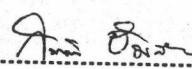
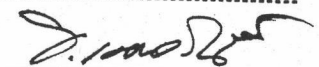
KITTI THUMSATTAYA : CONVERSION OF METHANE TO ETHANE AND ETHYLENE VIA OXIDATIVE COUPLING REACTION. THESIS ADVISOR : DR. DHONGCHAI MEDHANAVYN. 102 PP. ISBN 974-579-891-6

The objective of this work is to study the effect of primary components, support of catalysts and reaction conditions such as reaction temperature, methane/oxygen mole ratio and pressure on the oxidative coupling of methane to produce ethane and ethylene.

In the investigation, firstly, there are five primary components such as Li, Mg, V, Fe, and Cu doping on ZnO support. Li and Mg were selected to dope on the other supports such as Al_2O_3 , SiO_2 , and zeolite. These catalysts were prepared into two forms, oxidizing and reducing forms. Then, a number of these catalysts were selected to used in the study of reaction conditions which are $CH_4:O_2$ mole ratio, temperature, and pressure. These conditions were varied within the range of 5:1-50:1, $400^\circ C$ - $650^\circ C$, and 0-30 atg, respectively. A fixed bed, continuous down-flow feed gas and high pressure tubular reactor set was designed and constructed to carry out the experiments. Lastly, the physical properties of a number of interested catalysts have been characterized by using the scanning electron microscope (SEM) and infrared spectroscopy (IR).

Regarding to the primary components effects, alkali metal doping gave a higher CH_4 conversion and C_2 selectivity than those transition metal doping several times. ZnO was found to be the best support. Li/ZnO was the most active catalyst. Methane conversion increased with the increasing of temperature and $CH_4:O_2$ mole ratio, and the decreasing of pressure. Ethane was the principle C_2 hydrocarbon products. The total C_2 selectivity (ethane plus ethylene) increased with the increasing of temperature and $CH_4:O_2$ mole ratio. Pressure had no effect on C_2 selectivity and Space Time Yield of C_2 formation. Therefore, the suitable reaction conditions were high $CH_4:O_2$ mole ratio, high temperature, and atmospheric pressure.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2534

ลายมือชื่อนิสิต 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

Thesis Title Conversion of Methane to Ethane and Ethylene
via Oxidative Coupling Reaction
By Kitti Thumsattaya
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Dr. Dhongchai Medhanavyn

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University
in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

Thavorn Vajrabhaya
.....
(Professor Thavorn Vajrabhaya) Dean of Graduate School

Thesis Committee

Piyasarn Prasertdham
.....
(Professor Piyasarn Prasertdham) Chairman

Dr. Medhanavyn
.....
(Dr. Dhongchai Medhanavyn) Thesis Advisor

Wiwut Tanthapanichakoon
.....
(Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon) Member

Sasithorn Boon-Long
.....
(Assistant Professor Sasithorn Boon-Long) Member

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to extend my sincere thanks to my advisor, Dr. Dhongchai Medhanavyn. He has given me encouragement to continue during hard times, and was a strong support when things looked impossible to attain. Through his guidance, I have gained not only valuable knowledge from this work but also widened perspective in its practical applications.

I respectfully thank the excellent thesis committee for their kindness not only to be my thesis committee but also paid their attention to improve my knowledge and thesis report. I wish to express my special sincere gratitude to Assistant Professor Sasithorn Boon-Long for her valuable discussions and suggestions.

This work would not finish if there were no aid from Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon who have supported GC, Associate Professor Chairit Satayaprasert and Dr. Papol Boonchanta who have given methane gas, Asahi Glass Foundation who has provided valuable financial support and other persons who I would like to thank.

Last but not least, I shall always thank my parents. In memory of my mother, that in her vision, I shall always be able to attain my goals.



CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	i
ABSTRACT IN ENGLISH.....	ii
ACKNOWLEDGEMENT.....	iii
CONTENTS.....	iv
LIST OF TABLES.....	vii
LIST OF FIGURES.....	viii
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Objectives.....	2
1.3 Scope of Work.....	3
II LITERATURE SURVEY.....	4
2.1 Oxidative Reaction of Methane.....	4
2.2 Oxidative Coupling Mechanism.....	5
2.3 The Active Catalysts.....	10
2.4 Literature Survey.....	13
III EXPERIMENT.....	16
3.1 Experimental Equipments.....	16
3.1.1 Design and Fabrication of Reaction Equipmental Apparatus.....	16

CHAPTER

Page

3.1.1.1	Flow Diagram.....	16
3.1.1.2	Feed Section.....	18
3.1.1.3	Reactor Section.....	19
3.1.2	Electric Furnace.....	19
3.1.3	Preparation of Catalyst.....	21
3.1.4	Analytical Instrument.....	21
3.2	Experimental Procedure.....	24
3.2.1	Leak Test of Experimental Equipment.....	24
3.2.2	Preparation of Catalyst.....	24
3.2.3	Catalyst Loading.....	26
3.2.4	Catalytic Reactions Conditions and Test.....	26
3.2.5	Measurement and Analytical Method.....	30
3.3	Characterization of the Prepared Catalysts.....	31
IV	EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSIONS.....	33
4.1	Effect of Various Primary Components.....	33
4.2	Effect of Supports.....	57
4.3	Effect of Methane/Oxygen Mole Ratio.....	71
4.4	Effect of Temperature.....	79
4.5	Effect of Pressure.....	82
V	CONCLUSIONS AND FUTURE SUGGESTION.....	87
5.1	Conclusions.....	87
5.2	Future Suggestion.....	88

CHAPTER

Page

LIST OF REFERENCES.....89

APPENDICES

A. Analytical Method of Gas Chromatography.....91

B. Example of Calculation.....96

B.1 Conversion.....99

B.2 Carbon Compounds Selectivity.....100

B.3 Products Distribution.....100

LIST OF TABLES

	Page
Table 2-1 A classification of metals according to their abilities in chemisorption.....	12
Table 4-1 Products distribution of CH ₄ oxidative coupling on various metals doped ZnO catalysts at 450°C.....	36
Table 4-2 Products distribution of CH ₄ oxidative coupling on various metals doped ZnO catalysts at 600°C.....	38
Table 4-3 Carbon compounds distribution and C ₂ hydrocarbons yields of CH ₄ oxidative coupling on various metals doped ZnO catalyst at 600°C	40
Table 4-4 The important factors of catalyst activity for oxidative coupling reaction.....	43
Table 4-5 Products distribution and conversion of CH ₄ and O ₂ of Li-doped over various supports at 450°C.....	58
Table 4-6 Products distribution and conversion of CH ₄ and O ₂ of Mg-doped over various supports at 450°C.....	59
Table 4-7 The classification of the supports.....	67

LIST OF FIGURES

	Page
Figure 2-1 The update attained of C ₂ selectivity and CH ₄ conversion of various catalytic compounds on oxidative coupling of methane.....	6
Figure 2-2 Different forms of adsorbed oxygen.....	11
Figure 3-1 Flow diagram of reaction experimental apparatus.....	17
Figure 3-2 The observed axial temperature distribution for the reaction operating zone.....	22
Figure 4-1 Conversion of methane and oxygen on various catalysts at 450°C.....	35
Figure 4-2 Conversion of methane and oxygen on various catalysts at 600°C.....	35
Figure 4-3 Total C ₂ selectivity basis on carbon compound products at 600°C.....	41
Figure 4-4 Total C ₂ yield at 600°C.....	41
Figure 4-5 Scanning electron microscope photographs of zinc oxide at various preparation steps.....	46
Figure 4-6 A proposal model of arc-fusion process of Li ₂ CO ₃ and ZnO.....	47
Figure 4-7 Scanning electron microscope photographs of the surface of Li-doped zinc oxide catalysts.....	49
Figure 4-8 Infrared spectra of various Li-doped zinc oxide catalysts.....	51
Figure 4-9 Infrared spectra of reference materials.....	52

Figure 4-10	Scanning electron microscope photographs of the surface of Li-doped zinc oxide catalysts after reaction at 600°C.....	53
Figure 4-11	A proposal model of arc-fusion process of MgCO ₃ and ZnO.....	55
Figure 4-12	Scanning electron microscope photographs of the surface of Mg-doped zinc oxide catalysts before and after reaction at 600°C.....	56
Figure 4-13	Methane and oxygen conversion of Li and Mg doped on various supports in reducing form.....	61
Figure 4-14	Methane and oxygen conversion of Li and Mg doped on various supports in oxidizing form.....	62
Figure 4-15	Products distribution of Li and Mg doped on various supports in oxidizing and reducing forms.....	63
Figure 4-16	Total C ₂ selectivity basis on carbon compound products of Li and Mg doped on various supports.....	65
Figure 4-17	Surface and morphology characteristic of zinc oxide and alumina supports.....	69
Figure 4-18	Surface and morphology characteristic of silica and zeolite supports.....	70
Figure 4-19	Total C ₂ selectivity basis on carbon compound products and methane conversion of Li and Mg doped on ZnO support versus CH ₄ :O ₂ mole ratio.....	72

- Figure 4-20 Total C₂ selectivity basis on carbon compound products and methane conversion of V, Fe and Cu doped on ZnO support versus CH₄:O₂ mole ratio.....74
- Figure 4-21 Products distribution of various doped metals on ZnO support versus CH₄:O₂ mole ratio.75
- Figure 4-22 Methane and oxygen conversion of Li-doped on various supports versus CH₄:O₂ mole ratio.....77
- Figure 4-23 Products distribution of Li-doped on various supports versus CH₄:O₂ mole ratio.....78
- Figure 4-24 Total C₂ selectivity basis on carbon compound products and methane conversion of Li and Mg doped on ZnO support versus temperature.....80
- Figure 4-25 Products distribution of Li and Mg doped on ZnO support versus temperature.....81
- Figure 4-26 Total C₂ selectivity basis on carbon compound products and methane conversion of Li doped on ZnO support versus pressure at 450°C and 600°C.....83
- Figure 4-27 Products distribution of Li doped on zinc oxide versus pressure at 450°C and 600°C.....84