

การเปลี่ยนรูปมีเทนเป็นอีเทนและเอทีลีนโดยการทำออกซิเดทีฟคัปปลิง



นายเชลง อินชัน

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-637-098-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**METHANE CONVERSION TO ETHANE AND ETHYLENE
BY OXIDATIVE COUPLING**

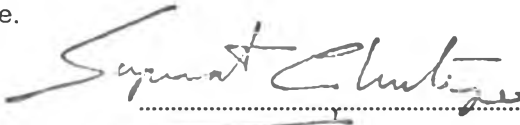
Mr.Schleng Inkhan

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Academic Year 1997
ISBN 974-637-098-7**

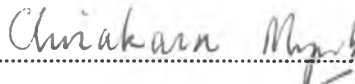
Thesis Title Methane Conversion to Ethane and Ethylene by Oxidative Coupling
By Mr.Schleng Inkhan
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Suphot Phatanasri, Dr.Eng.
Thesis Co-advisor Professor Piyasan Prasertdam, Dr.Ing.





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



.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee


.....Chairman
(Associate Professor Chirakarn Muangnapoh, Dr.Ing.)


.....Thesis Advisor
(Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)


.....Thesis Co-advisor
(Professor Piyasan Prasertdam, Dr.Ing.)


.....Member
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

ชลง อินัน : การเปลี่ยนรูปมีเทนเป็นอีเทนและเอทีลีนโดยการทำออกซิเดทีฟคัปปลิง
(METHANE CONVERSION TO ETHANE AND ETHYLENE BY OXIDATIVE COUPLING)

อ.ที่ปรึกษา : ดร.สุพจน์ พัฒนะศรี,อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

63 หน้า ISBN 974-637-098-7

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดทีฟคัปปลิงของมีเทน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด ได้แก่ Mn/Al/Li/M และ Mg/Al/Li/M โดยที่ M แทน Ce, Pr, Sm และ n แทนอัตราส่วนเชิงอะตอมของ M ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกทั้งที่มีและไม่มีตัวรองรับ ปฏิกิริยาดังกล่าวกระทำที่อุณหภูมิในช่วง 600-750 °C โดยมีค่าความเร็วเชิงสเปซในช่วง 2000-8000 ต่อชั่วโมงและมีอัตราส่วนเชิงโมลขาเข้าของ CH₄/O₂ เท่ากับ 1-5

จากการศึกษานี้ได้ผลสรุปว่า Mg/Al/Li/0.1 Pr เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่ได้ทำการทดสอบ ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นให้ค่าการเปลี่ยนของมีเทนสูงถึง 45.48% และให้เอทีลีน 30.38% ที่อุณหภูมิ 700 °C ความเร็วเชิงสเปซ 2000 ต่อชั่วโมงและอัตราส่วน CH₄/O₂ เท่ากับ 1 ผลการทดลองที่ได้ปรากฏชัดเจนว่า MgO มีประสิทธิภาพสูงกว่า MnO₂ มาก และ Al₂O₃ มีส่วนช่วยต่อการทำให้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีพื้นที่ผิวสูง ในที่นี้ได้เสนอว่า Li อาจทำหน้าที่เป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาในขณะที่ Al ทำหน้าที่เป็นตัวรองรับ Mg ทำหน้าที่เป็นสารให้ความเป็นเบสและ Pr ทำหน้าที่เป็นสารช่วยสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาสำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว

ภาควิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

C 617206 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: OXIDATIVE COUPLING OF METHANE (OCM), ETHANE, ETHYLENE
SCHLENG INKHAN : METHANE CONVERSION TO ETHANE AND ETHYLENE BY
OXIDATIVE COUPLING. THESIS ADVISOR ; SUPHOT PHATANASRI, Dr.Eng. THESIS
CO - ADVISOR ; PROF.PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing. 63 pp. ISBN 974-637-098-7

The oxidative coupling of methane (OCM) was studied with the presence of two types of catalysts. They are Mn/Al/Li/nM and Mg/Al/Li/nM where M represents Ce, Pr, Sm and n represents atomic ratio of M. The catalysts were prepared by wet impregnation with or without support. The reaction was conducted at temperatures of 600 - 750 °C and space velocities of 2000 - 8000 h⁻¹ with inlet molar ratios of CH₄/O₂ of 1-5

The results of this study lead to the conclusion that Mg/Al/Li/0.1Pr was the most appropriate catalyst among all the catalyst tested. It exhibited as high as 45.48 % of methane conversion and 30.38 % of ethylene at 700 °C, 2000 h⁻¹ CH₄/O₂ = 1. It was evident that MgO was much more effective than MnO₂ and Al₂O₃ was helpful for obtaining high surface area of the catalyst system. It was proposed that Li may act as active center while Al as supporter, Mg as basicity donor, and Pr as promoter for the catalyst system.

ภาควิชา.....

สาขาวิชา.....

ปีการศึกษา.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to express his deepest gratitude to Dr. Suphot Phatanasri, his advisor, for his continuous guidance, enormous number of invaluable discussions, helpful suggestions and warm encouragement. He wishes to give his gratitude to Professor Dr. Piyasan Prasertdam, the thesis co-advisor, for his kind guidance and encouragement. In addition, he is also grateful to Associate Professor Dr. Chirakarn Muangnapoh and Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively, whose comments are especially helpful.

Sincere thanks are made Mr. Chairat Pongtongcharoen for his valuable suggestions and to all the member of Petrochemical Engineering Research Laboratory led by Professor Piyasan Prasertdam for their collaborations.

Finally, the author expresses his sincere thanks to his wife and friends for their unfailing understanding and affectionate encouragements.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	i
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	ii
ACKNOWLEDGEMENTS.....	iii
LIST OF TABLES.....	iv
LIST OF FIGURES.....	v
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	4
III THEORY.....	10
3.1 Catalyst.....	10
3.2 Pressure.....	18
3.3 Partial pressure and velocity.....	22
3.4 Temperature and velocity.....	24
IV EXPERIMENTAL.....	27
4.1 Preparation of catalyst.....	27

	PAGE
4.2 Oxidative coupling reaction.....	28
4.3 Characterization of the catalyst.....	30
V RESULTS AND DISCUSSION.....	32
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	51
REFERENCES.....	52
APPENDIX	
A. SAMPLE OF CALCULATION.....	55
VITA.....	63

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Mechanism of reactions for OCM in the absence of catalyst	21
5.1 Catalyst performance of different catalyst systems on OCM	42
5.2 Catalytic performance of Mg/Al/Li/Pr in defferent amount of Pr on OCM	48

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Reaction scheme of the oxidative coupling of methane	12
3.2 The progressive drop in concentration on moving into the pore	14
3.3 Conversion of methane and oxygen VS. space time at 100 kPa	19
3.4 Conversion of methane and oxygen VS. space time at 400 kPa	19
3.5 Effect of total pressure on conversion of methane and oxygen	20
4.1 Schematic diagram of the reaction apparatus of the oxidative coupling of methane	29
5.1 Effect of temperature on Mg/Al/Li at 2000 h^{-1} and CH_4/O_2 ratio of 1	32
5.2 Effect of molar ratios of CH_4/O_2 on Mg/Al/Li at space velocity of 2000 h^{-1} and 750°C	33
5.3 Effect of Mg, Mn, on catalyst systems at $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$, 750°C and space velocity = 2000 h^{-1}	34
5.4 Effect of temperature on Mg/Al/Li/0.2Pr at $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$. and space velocity = 2000 h^{-1}	35
5.5 Effect of temperature on Mg/Al/Li/0.2Pr at $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$ and 750°C	36
5.6 Effect of molar ratios of CH_4/O_2 on Mg/Al/Li/0.2Pr at 750°C and space velocity = 4000 h^{-1}	36
5.7 Effect of temperature on Mg/Al/Li/0.2Pr at $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$ and space velocity = 2000 h^{-1}	37
5.8 Effect of molar ratios of CH_4/O_2 on Mg/Al/Li/0.2Ce at 700°C and space velocity = 2000 h^{-1}	38
5.9 Effect of space velocity on Mg/Al/Li/0.2Ce at $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3$ and 700°C	38
5.10 Effect of temperature on Mg/Al/Li/0.2Sm at $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$ and space velocity = 2000 h^{-1}	40
5.11 Effect of molar ratios of CH_4/O_2 on Mg/Al/Li/0.2Sm at 700°C and space velocity = 2000 h^{-1}	41

5.12	Effect of space velocity on Mg/Al/Li/0.2Sm at 700 °C and CH ₄ /O ₂ = 2	42
5.13	Effect of temperature on Mg/Al/Li/0.05Pr at CH ₄ /O ₂ = 1 and space velocity = 2000 h ⁻¹	43
5.14	Effect of space velocity on Mg/Al/Li/0.05Pr at CH ₄ /O ₂ and 700 °C	44
5.15	Effect of molar ratios of CH ₄ /O ₂ on Mg/Al/Li/0.05Pr at 700 °C and space velocity = 2000 h ⁻¹	44
5.16	Effect of temperature on Mg/Al/Li/0.1Pr at space velocity = 2000 h ⁻¹ and CH ₄ /O ₂ = 1	45
5.17	Effect of space velocity on Mg/Al/Li/0.1Pr at CH ₄ /O ₂ = 1 and 700 °C	45
5.18	Effect of molar ratios of CH ₄ /O ₂ on Mg/Al/Li/0.1Pr at space velocity = 2000 h ⁻¹ and 700 °C	46
5.19	Effect of temperature on Mg/Al/Li/0.3Pr at space velocity = 2000 h ⁻¹ and CH ₄ /O ₂ = 1	46
5.20	Effect of space velocity on Mg/Al/Li/0.3Pr at 700 °C and CH ₄ /O ₂ = 1	47
5.21	Effect of molar ratios of CH ₄ /O ₂ on Mg/Al/Li/0.3Pr at 700 °C and space velocity = 4000 h ⁻¹	47