

## บทคัดย่อ

เมทเทนเป็นองค์ประกอบหลักในแก๊สธรรมชาติที่พบอยู่มากมายทั่วโลก แต่การนำมาใช้ประโยชน์ยังมีข้อจำกัด และในภาวะปัจจุบันที่ราคาน้ำมันมีมูลค่าสูงขึ้นและทรัพยากรน้ำมันและแก๊สธรรมชาติลดน้อยลงทุกที การใช้ทรัพยากรธรรมชาติเหล่านี้ให้คุ้มค่าและเกิดประโยชน์มากที่สุดจึงเป็นเรื่องสำคัญ การเปลี่ยนเมทเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่จะเป็นการเพิ่มมูลค่าขึ้นหลายเท่า โครงการวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เมทเทนและเปลี่ยนให้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ขึ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ ซึ่งประกอบด้วย  $\text{MO}_x\text{-H-ZSM-5}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Co}$ ) โดยใช้  $\text{N}_2\text{O}$  เป็นตัวออกซิเดนต์ พบว่า  $\text{Co-H-ZSM-5}$  เมื่อทำปฏิกิริยาจะได้เพียงออกไซด์ของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์เท่านั้น ในขณะที่โลหะ  $\text{Fe}, \text{Mo}, \text{V}$  ใน  $\text{H-ZSM-5}$  สามารถเปลี่ยนเมทเทนเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ได้ แต่ในอัตราส่วนที่น้อย และตัวเร่งปฏิกิริยายังเสื่อมสภาพเร็วเนื่องจากเกิดคาร์บอนตกสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา ใน  $\text{Fe-H-ZSM-5}$  ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับการกระจายตัวของโลหะเป็นอย่างมาก การใส่โลหะหลักเพิ่มโดยไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวที่ดี จะทำให้ความจำเพาะในการเลือกเกิดปฏิกิริยาเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ลดลง ในสภาวะทดลองที่  $500^\circ\text{C}$  อัตราส่วน  $\text{CH}_4:\text{N}_2\text{O} = 2$  พบว่าเมทเทนเกิดปฏิกิริยาประมาณ 20-30% และมีความจำเพาะในการเลือกเกิดปฏิกิริยาเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ 20-30% โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคาดว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงจากเมทเทนเป็นอีเทน จากนั้นเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นสารโมเลกุลใหญ่ขึ้น  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_6$  และ เบนซีน โทลูอิน และไซลีน พบว่าปฏิกิริยาการเกิดเป็น aromatics ขึ้นกับขนาดของรูพรุนของซีโอไลต์เป็นอย่างมาก โดยจะเกิดขึ้นดีที่สุด ใน  $\text{ZSM-5}$  ส่วนซีโอไลต์ที่มีรูพรุนใหญ่กว่านี้ (Mordenite, Beta, Faujasite) จะไม่พบผลิตภัณฑ์ aromatics

## Abstract

The conversion of methane to higher hydrocarbons is of great benefit for the effective utilization of natural gas. This research studied the partial oxidation of methane and conversion to higher hydrocarbons in  $\text{MO}_x/\text{H-ZSM-5}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Co}$ ) using  $\text{N}_2\text{O}$  as an oxidant. It was found that  $\text{Co}/\text{H-ZSM-5}$  solely converted methane to carbon oxides.  $\text{Fe}, \text{Mo}, \text{V}/\text{H-ZSM-5}$  could partially oxidize methane and convert to higher hydrocarbons. For  $\text{Fe}/\text{H-ZSM-5}$ , the catalytic activity depended strongly on the metal dispersion. Addition of poorly dispersed irons had an adverse effect on the selectivity. Under the reaction condition at  $500^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$  ratio of 2, the methane conversion was in a range of 20-30% and the selectivity to hydrocarbons was in a range of 20-30%. The reaction mechanism was proposed to proceed through the activation of methane and conversion to ethylene. Then, ethylene would be dimerized and oligomerized to produce higher hydrocarbons ( $\text{C}_2, \text{C}_4, \text{C}_6$ ) and be aromatized to benzene, and subsequently methylated to toluene and xylene. The aromatization reaction strongly depended on the pore structures of zeolites. The ZSM-5 zeolite was found to be the most active catalysts for production of the aromatic products while in larger pore zeolites (Mordenite, Beta, Faujasite), aromatic products were not found in a significant amount.