

This project granted by the Thailand Research Fund

Project Code: MRG6180232

Project Title: Catalytic upgrading of methane into high-value hydrocarbons via oxidative coupling of methane

Investigator: Asst. Prof. Dr. Anusorn Seubsai

E-mail Address: fengasn@ku.ac.th

Project Period: May 2nd, 2018 - May 1st, 2020

Abstract: A combinatorial approach was applied to explore active binary catalysts for oxidative coupling of methane (OCM) to value-added hydrocarbons (C_{2+}). A screening of 25 selected single components on SiO_2 for OCM reaction identified the top-14 single active components as follows: La > Ce > Ga > Al > Ca > Cr > Ba > Na_2WO_4 > Mn > Cu > Ti > Zn > Rb > Ni. Binary catalyst screening was then performed and resulted in a combination of Na_2WO_4 and Mn producing the most active binary catalyst. X-ray powder diffraction measurement of the Na_2WO_4 -Mn/ SiO_2 catalyst revealed that the presence of alpha-cristobalite phase was essential for the activation of methane. Moreover, the X-ray photoelectron spectroscopy spectrum of the Na_2WO_4 -Mn/ SiO_2 catalyst showed that the binding energy of W4f and Mn 2p shifted toward a lower binding energy, thereby enhancing the catalytic activity. Optimization of C_{2+} production of the catalyst by varying Na_2WO_4 :Mn weight ratios, total metal loadings, catalyst weights, and feeding gas compositions, achieved maximum C_{2+} yield of 23.54% with 60.5% selectivity and 39.67% methane conversion. Furthermore, the activity of the Na_2WO_4 -Mn/ SiO_2 catalyst was monitored with time-on-stream for 50 h, revealing good catalyst stability. For the study of the effects of metal oxide additives into the Na_2WO_4 / SiO_2 catalyst on the performance of the OCM reaction, first, Na_2WO_4 - TiO_2 / SiO_2 catalyst, along with the single catalysts of its components (Na_2WO_4 / SiO_2 and TiO_2 / SiO_2), was investigated. We found that 5 wt% Na_2WO_4 + 5 wt% TiO_2 on the SiO_2 support was a superior catalyst for OCM reaction compared to the single catalysts. The maximum C_{2+} formation of the Na_2WO_4 - TiO_2 / SiO_2 catalyst was found under test conditions of a $N_2/(4CH_4:1O_2)$ feed gas ratio of 1:1, a reactor temperature of 700 °C, and gas hourly space velocity of $9,500\ h^{-1}$, exhibiting 71.7% C_{2+} selectivity, 6.8% CH_4 conversion, and 4.9% C_{2+} yield. Moreover, the activity of the catalyst had good stability over 24 h of on-stream testing. The characterizations of the Na_2WO_4 - TiO_2 / SiO_2 catalyst using various advanced instruments revealed that a crystalline structure of alpha-cristobalite of SiO_2 was present along with TiO_2 crystals, substantially enhancing the activity of the catalyst for OCM reaction to C_{2+} . Second, several metal oxide additives—including oxides of Co, Mn, Cu, Fe, Ce, Zn, La, Ni, Zr, Cr, and V—were investigated with the Na_2WO_4 -Ti/ SiO_2 catalyst. All of the catalysts were prepared using co-impregnation and the catalyst activity test was performed in a fixed-bed reactor at a reaction temperature range of 600–800 °C and atmospheric pressure. The physicochemical properties of the prepared catalysts relating to their catalytic activity were discussed by using advance instrument. Na_2WO_4 -Ti/ SiO_2 added Mn was found to be the most active catalyst, involving shifts of binding energies of W 4f and Ti 2p toward lower binding energies. Moreover, a variety

of operating conditions—including reactant- to-nitrogen gas ratio, catalyst mass, reaction temperature, and total feed flow rate—were intensively examined for the OCM reaction using the $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Ti-Mn/SiO}_2$ catalyst. The maximum C_{2+} yield was subsequently discovered at 22.09% with 62.3% C_{2+} selectivity and 35.43% CH_4 conversion. Additionally, the stability of the $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Ti-Mn/SiO}_2$ catalyst was also monitored with time on stream for 24 h and it was found that the activity of the catalyst slightly decreased over time.

Keywords : Catalyst screening, Light hydrocarbons, Metal oxide catalyst, Oxidative coupling of methane, Silica support

บทคัดย่อ: การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคู่ความของมีเทน หรือปฏิกิริยาออกซิเดทีฟคัปปลิงของมีเทน เริ่มจากการคัดเลือกโลหะออกไซด์มาทั้งหมด 25 ชนิด เติมลงบนตัวรองรับซิลิกา โดยผลจากการศึกษานี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุด 14 ชนิดแรก ได้แก่ $\text{La} > \text{Ce} > \text{Ga} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Cr} > \text{Ba} > \text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ti} > \text{Zn} > \text{Rb} > \text{Ni}$ จากนั้นทำการศึกษาผลของการเติมโลหะออกไซด์ผสม 2 ชนิดบนตัวรองรับซิลิกา พบว่าการผสมกันระหว่าง $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ ให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ มีเฟสของ alpha-cristobalite ซึ่งมีความสำคัญมากสำหรับการกระตุ้นมีเทนให้เกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ การศึกษาทางด้านรังสีโฟโตอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยานี้พบว่า พลังงานพันธะของ W 4f และ Mn 2p เกิดการชิฟไปทางด้านพลังงานต่ำลง ซึ่งส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมากขึ้น การศึกษาการเพิ่มค่าร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยานี้โดยการปรับเปลี่ยนค่าอัตราส่วนของน้ำหนักของโลหะน้ำหนักรวมของโลหะต่อตัวรองรับ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และค่าอัตราส่วนของแก๊สเข้า พบว่าค่าร้อยละผลได้สูงสุดที่ได้คือ 23.54 ที่ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ 60.5 และค่าร้อยละการแปลงผันของมีเทนที่ 39.67 นอกจากนี้การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยานี้เป็นเวลา 50 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้ให้ผลความถาวรภาพที่ดีสำหรับการศึกษาผลกระทบบของการเติมสารประกอบโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{/SiO}_2$ โดยในส่วนแรกได้ทำการศึกษาการเติม TiO_2 เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเดี่ยวของ Na_2WO_4 และตัวเร่งปฏิกิริยาคู่ผสมของทั้งคู่ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt% $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 5 \text{ wt\% TiO}_2$ บนตัวรองรับซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเดี่ยว ค่าร้อยละผลได้ C_{2+} ของตัวเร่งปฏิกิริยาคู่นี้ได้สูงสุดที่สภาวะการทดสอบที่อัตราส่วนของ $\text{N}_2/(4\text{CH}_4:1\text{O}_2)$ ที่ 1/1 อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ค่าความเร็วแก๊สที่ 9500 h^{-1} โดยได้ค่าร้อยละผลได้ที่ 71.7 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ C_{2+} ที่ 71.7 และค่าร้อยละการแปลงผันของมีเทนที่ 4.9 นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีเสถียรภาพที่ดีสำหรับการทดสอบ 24 ชั่วโมง การวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือขั้นสูงต่างๆ พบว่า โครงสร้างของ alpha-cristobalite ที่อยู่กับ TiO_2 จะช่วยส่งเสริมทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ดีขึ้น ในส่วนที่สอง การศึกษาสารประกอบโลหะออกไซด์ที่เลือกเติมในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Ti/SiO}_2$ ได้แก่ Co, Mn, Cu, Fe, Ce, Zn, La, Ni, Zr, Cr และ V โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากวิธีการจุ่มซุ่มและทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ ช่วงอุณหภูมิสำหรับทำปฏิกิริยา 600-800 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ การศึกษาคุณสมบัติทางเคมีกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จัดเตรียมขึ้นเพื่อศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องมือขั้นสูงต่างๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Ti/SiO}_2$ ที่มีการเติม Mn พบว่ามีความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานพันธะของ W 4f และ Ti 2p มีค่าต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น รวมไปถึงสภาวะการดำเนินการของปฏิกิริยาที่สภาวะต่าง ๆ ได้แก่ อัตราส่วนของสารตั้งต้นและก๊าซไนโตรเจน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิของปฏิกิริยาและอัตราการไหลของก๊าซเข้าถูกทดสอบในการเกิดปฏิกิริยาคู่ความมีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Ti-Mn/SiO}_2$ จากผลการทดลองพบว่าค่าร้อยละของผลผลิต C_{2+} สูงสุดคือ 22.09 ค่าร้อยละ

ของการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ C_{2+} สูงสุดคือ 62.3 และค่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงมีเทนสูงสุดคือ 35.43 นอกจากนี้ได้มีการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา $Na_2WO_4-Ti-Mn/SiO_2$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่ามีค่าความว่องไวลดลงเล็กน้อย

คำสำคัญ : การคัดกรองตัวเร่งปฏิกิริยา, สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดเบา, ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นออกไซด์, ปฏิกิริยาควบแน่นของมีเทน, ตัวรองรับซิลิกา