



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Εργαστήριο Χημικής Μηχανικής II

Νικόλαος Χαρισίου,
Επικ. Καθηγητής
ncharisiou@uowm.gr

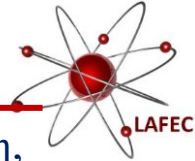




4^η Άσκηση

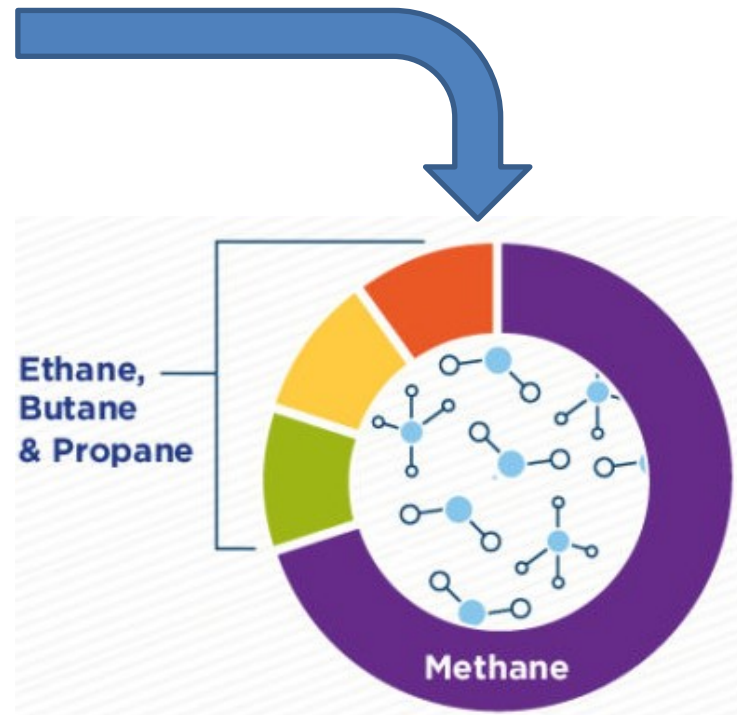
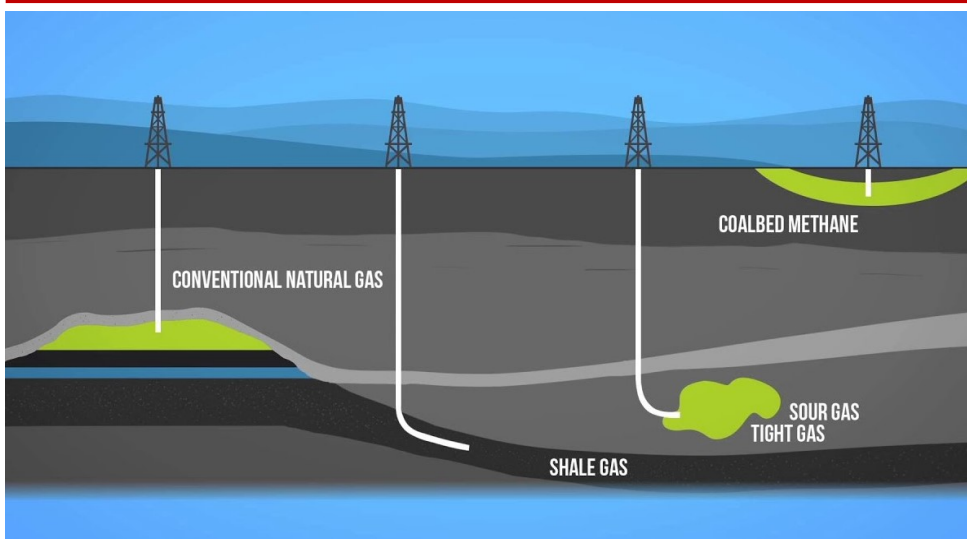
Οξειδωτική Σύζευξη Μεθανίου

Εισαγωγή



Το φυσικό αέριο είναι αέριο καύσιμο που βρίσκεται σε πορώδη πετρώματα στη γη, συνήθως σε ταμιευτήρες αργού πετρελαίου. Τα αποθέματα φυσικού αερίου σχηματίστηκαν πριν από 10-15 εκατομμύρια χρόνια από βακτήρια, μύκητες και άλλους μικροοργανισμούς που ζούσαν στη θάλασσα. Αυτοί οι μικροοργανισμοί, αφού πέθαναν, εγκλωβίστηκαν στον πυθμένα της θάλασσας μέσα σε λάσπη, όπου δεν υπήρχε οξυγόνο. Στη διάρκεια πολλών εκατομμυρίων χρόνων καταπλακώθηκαν από στρώματα χώματος και άμμου και μετασχηματίστηκαν τελικά σε μείγματα υδρογονανθράκων, δηλαδή σε φυσικό αέριο και σε πετρέλαιο.

Το φυσικό αέριο περιέχει μεθάνιο σε ποσοστό από 70 έως 98%, άλλους υδρογονάνθρακες όπως αιθάνιο και προπάνιο σε ποσότητα που μπορεί να φτάνει έως το 16%, αλλά και άλλα αέρια όπως N_2 και CO_2 σε ποσότητα που μπορεί να φτάνει μέχρι και 15%.



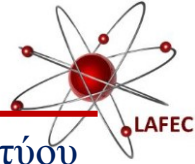
Εντοπισμός φυσικού αερίου

Η αναζήτηση κοιτασμάτων φυσικού αερίου γίνεται με παρόμοιο τρόπο με αυτόν του πετρελαίου. Με τη βοήθεια ειδικών μελετών, εντοπίζονται οι πιθανές περιοχές και γίνονται γεωτρήσεις σε μεγάλο βάθος για την εύρεση των κοιτασμάτων. Για την άντλησή του χρησιμοποιούνται αντλίες. Στην περίπτωση που η άντληση πρέπει να γίνει στη θάλασσα, κατασκευάζονται ειδικές εξέδρες εξόρυξης.



Σχήμα 1.1. Περιοχές ερευνών για φυσικό αέριο στην περιοχή της Κύπρου.

Μεταφορά Φυσικού Αερίου



Η μεταφορά και η διανομή του φυσικού αερίου μπορεί να γίνει σε αέρια μορφή μέσω δικτύου αγωγών είτε σε υγρή μορφή σε δεξαμενές.



Σχήμα 1.2. Αγωγοί Μεταφοράς Φυσικού Αερίου.

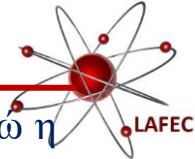


Σχήμα 1.3. Δεξαμενές Μεταφοράς Φυσικού Αερίου σε Υγρή Μορφή.

Για τη μεταφορά του φυσικού αερίου από τη Ρωσία μέχρι την Αθήνα, την Θεσσαλονίκη και άλλες μεγάλες πόλεις υπάρχει ένα δίκτυο υπόγειων αγωγών. Ο δεύτερος προμηθευτής μας είναι η Αλγερία. Ειδικό δεξαμενόπλοιο μεταφέρει το υγροποιημένο φυσικό αέριο στο νησί της Ρεβυθούσας.

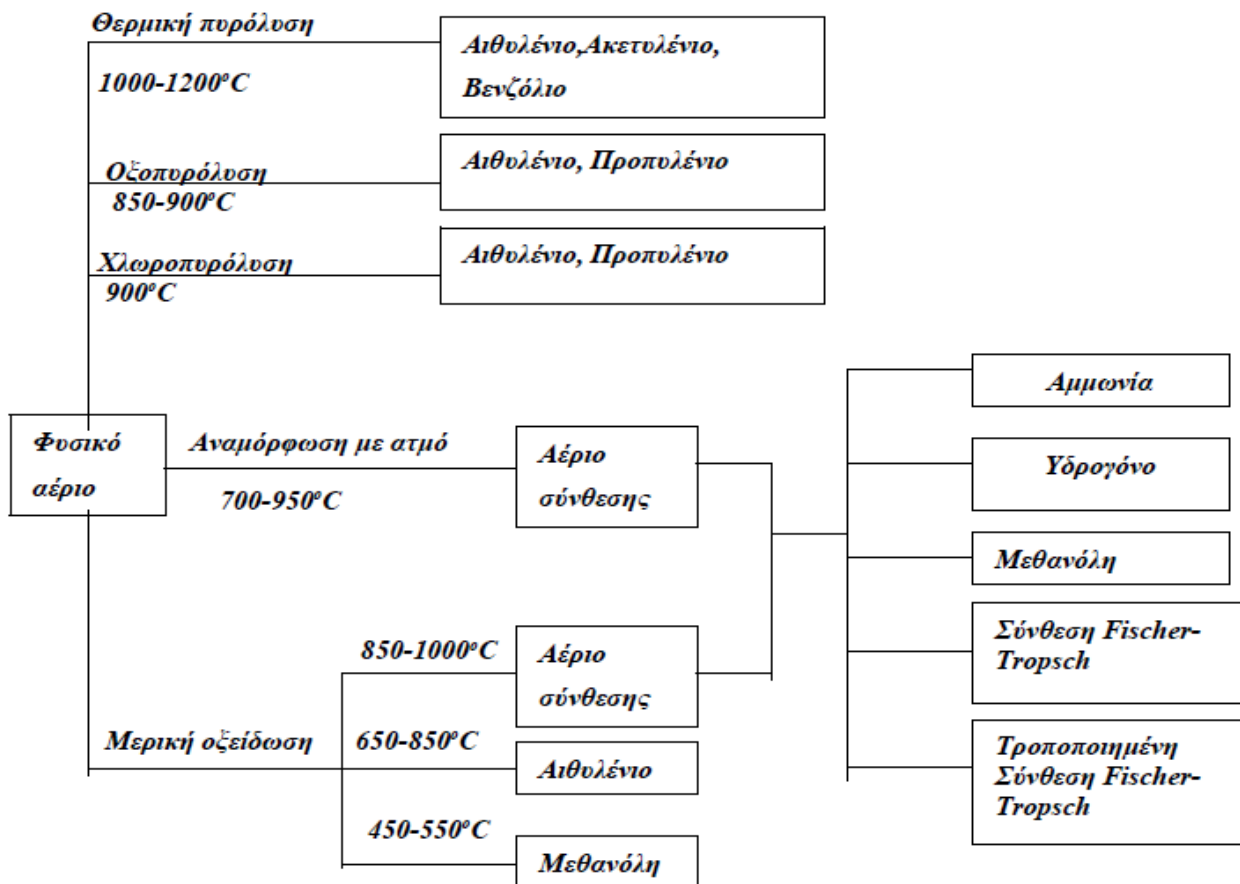


Διεργασίες Αξιοποίησης Φυσικού Αερίου



Η κυριότερη χρήση του φυσικού αερίου είναι στη μη καταλυτική καύση για θέρμανση ενώ η μόνη αξιοσημείωτη χρήση του στη χημική βιομηχανία είναι για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της διεργασίας της αναμόρφωσης παρουσία ατμού.

Διαφορετικοί τρόποι αξιοποίησης του φυσικού αερίου περιγράφονται στο παρακάτω σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4. Τρόποι και οι διεργασίες αξιοποίησης του φυσικού αερίου στη χημική βιομηχανία.

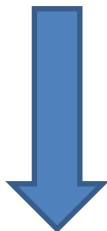


Μέθοδοι αξιοποίησης του Μεθανίου (1/2)



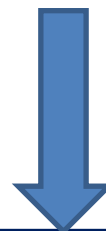
Γενικά, υπάρχουν δύο διαφορετικοί τρόποι για τη μετατροπή του μεθανίου σε χρήσιμα προϊόντα: ο άμεσος τρόπος και ο έμμεσος. Η άμεση μετατροπή αποτελεί διεργασία που ολοκληρώνεται σε ένα βήμα, ενώ η έμμεση μετατροπή είναι διεργασία δύο βημάτων.

Διεργασίες Άμεσης Μετατροπής



- Πυρόλυση μεθανίου
- **Οξειδωτική σύζευξη μεθανίου**
- Μετατροπή μεθανίου σε μεθανόλη

Διεργασίες Έμμεσης Μετατροπής



- Αναμόρφωση με ατμό.
- Αναμόρφωση με CO₂
- Μερική οξείδωση του μεθανίου
- Μη καταλυτική μερική οξείδωση του μεθανίου.

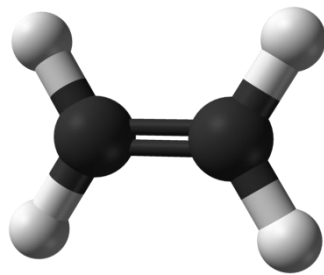
Σχήμα 1.5. Τρόποι και διεργασίες μετατροπής του CH₄.



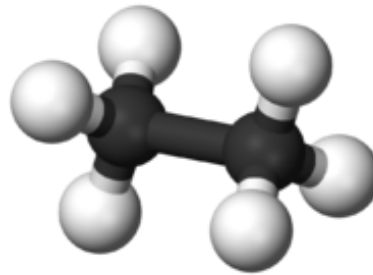
Μέθοδοι αξιοποίησης του Μεθανίου (2/2)



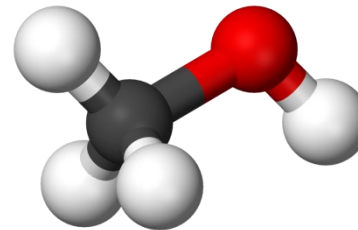
Οι ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώνονται ολοένα και πιο συστηματικά στη μετατροπή του CH_4 σε νέα υγρά καύσιμα αυξημένης προστιθέμενης αξίας ή σε πρώτη ύλη για τη χημική βιομηχανία.



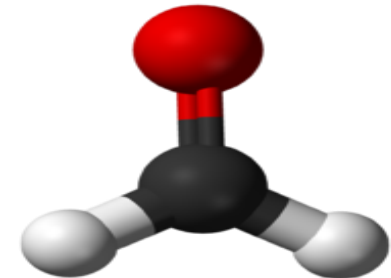
Αιθυλένιο



Αιθάνιο



Μεθανόλη



Φορμαλδεΰδη

Σχήμα 1.6. Υγρά καύσιμα από τη Μετατροπή του CH_4 .

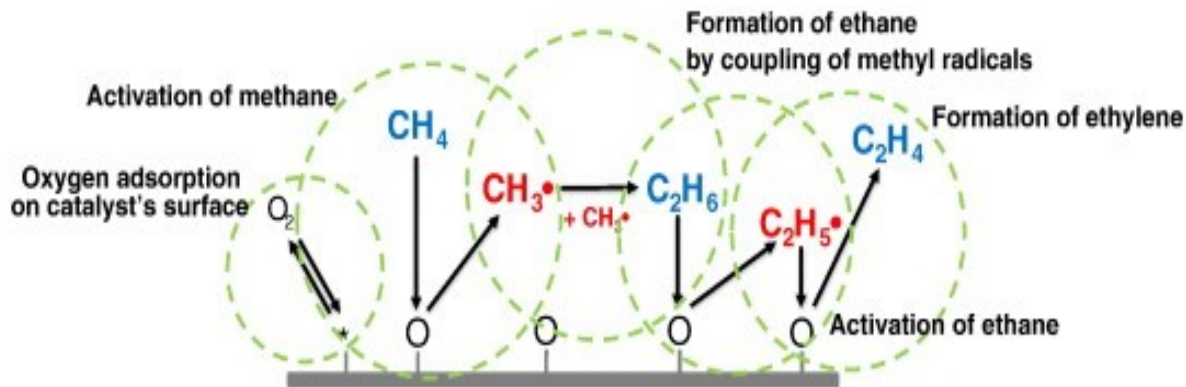
Από τις διάφορες προηγμένες μεθόδους αξιοποίησης της υπολειμματικής βιομάζας είναι και η αναβάθμιση του βιοαερίου σε βιο- CH_4 για τη παραγωγή αιθυλενίου σε ένα βήμα μέσω της μετατροπής του CH_4 σε ένα υψηλής προστιθέμενης αξίας προϊόν, το C_2H_4 .



Αξιοποίηση φυσικού αερίου προς παραγωγή αιθυλενίου

Το θέμα της παρούσας εργαστηριακής άσκησης είναι η οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου (OCM) προερχόμενο είτε από φυσικό αέριο, είτε από βιοαέριο προς την παραγωγή υδρογονανθράκων (C_2H_4 και C_2H_6) με ταυτόχρονη τροφοδοσία CH_4 και οξυγόνου (O_2) σε ατμοσφαιρική πίεση παρουσία καταλυτικών συστημάτων στερεών οξειδίων μετάλλων σε αυλωτό αντιδραστήρα συνεχούς ροής σταθεροποιημένης κλίνης.

Σύμφωνα με τον μηχανισμό της αντίδρασης, τα είδη του οξυγόνου αλληλοεπιδρούν με το CH_4 με αποτέλεσμα τη διάσπαση του και τον ταυτόχρονο σχηματισμό των ειδών μεθυλίου ($CH_3\cdot$), τα οποία ενώνονται στην αέρια φάση για τον σχηματισμό του (C_2H_6) το οποίο στη συνέχεια αφυδρογονώνεται και σχηματίζει C_2H_4 .



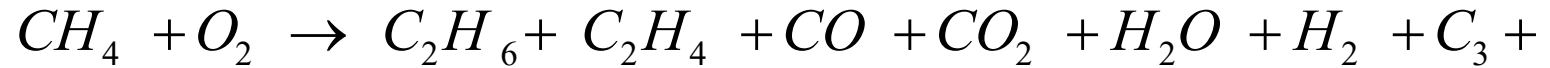
Σχήμα 1.7. Μηχανισμός οξειδωτικής σύζευξης του CH_4 .

Ωστόσο, χαρακτηριστικό του μηχανισμού είναι ότι παράλληλες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα συμβάλλοντας στην βαθιά οξείδωση των υδρογονανθράκων προς CO_2 , υποβαθμίζοντας την εκλεκτικότητα του συστήματος προς το επιθυμητό προϊόν, το C_2H_4 .



Οξειδωτική Σύζευξη Μεθανίου (1/4)

Η αντίδραση για την Οξειδωτική Σύζευξη Μεθανίου θα μπορούσε να περιγραφεί από την ακόλουθη σχέση:



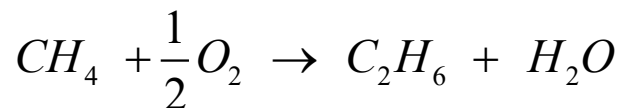
Σχήμα 1.8. Σχέση Οξειδωτικής Σύζευξης Μεθανίου.



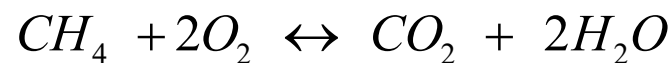
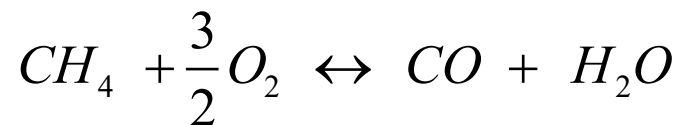


Οξειδωτική Σύζευξη Μεθανίου (2/4)

Η αντίδραση της OCM αποτελεί σύνολο αντιδράσεων κατά την οποία το CH_4 μετατρέπεται σε C_2H_6 και C_2H_4 :



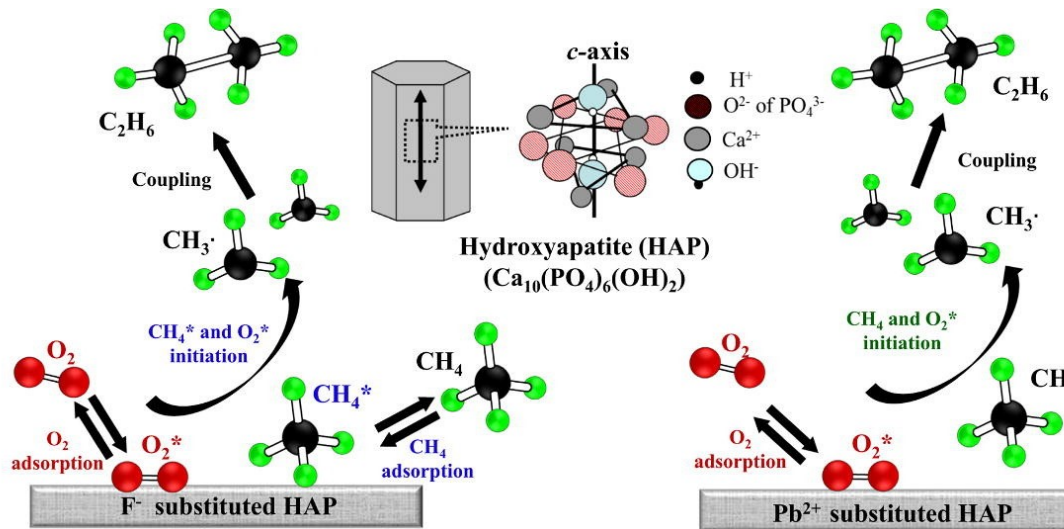
Ωστόσο, κατά την διάρκεια της αντίδρασης της OCM λαμβάνουν χώρα και παράπλευρες αντιδράσεις που παράγουν μη επιθυμητά προϊόντα. Οι αντιδράσεις αυτές είναι:



Οξειδωτική Σύζευξη Μεθανίου (3/4)

Η αντίδραση της OCM λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασιό εύρος μεταξύ 700 - 900°C. Λόγω του εξώθερμου χαρακτήρα της αντίδρασης, η κύρια ζώνη λειτουργίας της καταλυτικής κλίνης μπορεί να είναι κατά 150 - 300°C πιο θερμή από την υπόλοιπη κλίνη.

Έτσι η διαχείριση της θερμότητας του αντιδραστήρα και κατά συνέπεια της αντίδρασης θεωρείτε ένα σημαντικό πρόβλημα τόσο για τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην καταλυτική επιφάνεια, όσο και για τη θερμική σταθερότητα των καταλυτών



Σχήμα 1.9. Αντίδραση Οξειδωτικής Σύζευξης Μεθανίου.

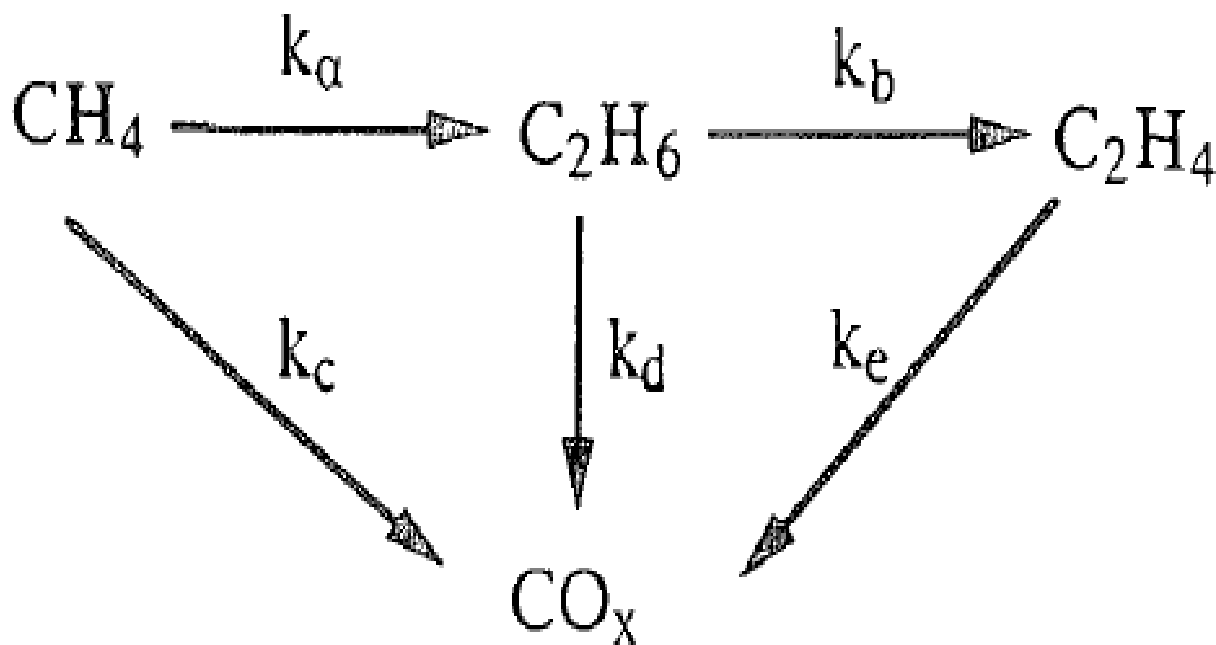


Οξειδωτική Σύζευξη Μεθανίου (4/4)



Επιπρόσθετα, οι μεταλλικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται ευνοούν εκτός από την παραγωγή των υδρογονανθράκων και την πλήρη καύση του CH_4 η οποία είναι ισχυρά εξώθερμη.

Σύμφωνα με το παρακάτω Σχήμα 1.10, το C_2H_6 θεωρείται το αρχικό προϊόν της αντίδρασης OCM όπου στη συνέχεια μετατρέπεται, ομογενώς και ετερογενώς, σε C_2H_4 .



Σχήμα 1.10. Μονοπάτια παραγωγής αιθανίου, αιθυλενίου, διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα από το μεθάνιο.

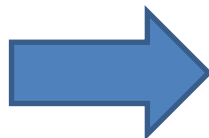


Μηχανισμοί αντίδρασης οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου (1/5)



Η αντίδραση OCM διεξάγεται με δύο τρόπους: με κυκλική ή ταυτόχρονη τροφοδοσία. Αναλυτικότερα:

Αντίδραση με Κυκλική Τροφοδοσία



Αφού τα αντιδρώντα δεν βρίσκονται στον αντιδραστήρα την ίδια χρονική στιγμή, αποφεύγονται οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις οξείδωσης στην αέρια φάση.

Η κυκλική τροφοδοσία των αντιδρώντων προσφέρει το πλεονέκτημα της ασφαλούς λειτουργίας.

Κατά τη διάρκεια της διεργασίας θα πρέπει ο καταλύτης, με κάποιο τρόπο, να δεσμεύει και κατακρατεί οξυγόνο από την αέρια φάση μέχρι να εισαχθεί το μεθάνιο στον αντιδραστήρα και για το λόγο αυτό τα υλικά που χρησιμοποιούνται περιορίζονται στα αναγωγίμα οξείδια.

Σε αυτή την περίπτωση η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί στοιχειομετρική και όχι καταλυτική.





Μηχανισμοί αντίδρασης οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου (2/5)

Αντίδραση με Ταυτόχρονη Τροφοδοσία



Συνήθως χρησιμοποιούνται μεγάλοι λόγοι μεθανίου προς οξυγόνο, ώστε οι πειραματικές συνθήκες να βρίσκονται εκτός των ορίων εκρηκτικότητας των δύο αερίων. Οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων ποικίλουν και το μείγμα αντίδρασης αραιώνεται με ήλιο ή άζωτο. Σε αρκετές περιπτώσεις αραιώνεται και ο καταλύτης, μέσω ανάμειξης με αδρανή υλικά, ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος της θερμοκρασίας και να αποφεύγονται "κενοί όγκοι".

&

Λόγω της εξώθερμης φύσης της αντίδρασης OCM, η θερμοκρασία σε διαφορετικές ζώνες της καταλυτικής κλίνης μπορεί να παρουσιάζει διαφορές, το μέγεθος των οποίων εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες αλλά και από την απόδοση του καταλύτη.

Πάντως, έχει αναφερθεί ότι η ύπαρξη θερμών σημείων (hot-spots) στην καταλυτική κλίνη μπορεί να έχει ευεργετική επίδραση στην απόδοση της αντίδρασης OCM.





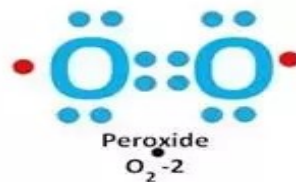
Μηχανισμοί αντίδρασης οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου (3/5)

Ο τρόπος ενεργοποίησης του δεσμού C-H εξακολουθεί να αποτελεί ένα θέμα για το οποίο έχουν εκφραστεί διαφορετικές απόψεις.

Μία ομάδα ερευνητών, βασίζει τη μελέτη της στο γεγονός ότι οι περισσότεροι καταλύτες της αντίδρασης OCM είναι ισχυρά βασικά οξείδια. Έτσι, υποστηρίζει την άποψη ότι η αλληλεπίδραση του μεθανίου με την επιφάνεια είναι αντίδραση οξέος-βάσης.

Reactive Oxygen Species (ROS)

• = unpaired electrons



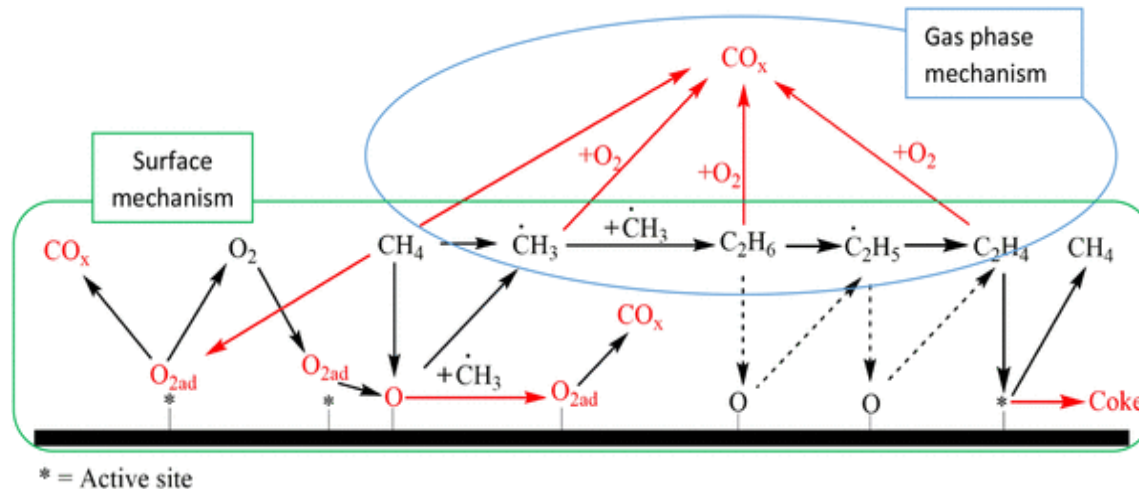
Σχήμα 1.11. Δραστικά είδη οξυγόνου.



Μηχανισμοί αντίδρασης οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου (4/5)

Ο τρόπος ενεργοποίησης του δεσμού C-H εξακολουθεί να αποτελεί ένα θέμα για το οποίο έχουν εκφραστεί διαφορετικές απόψεις.

Μια δεύτερη, ομάδα ερευνητών υποστηρίζει ότι το μεθάνιο αντιδρά με κάποιο ενεργό είδος οξυγόνου (όπως O⁻ ή O₂²⁻) στην επιφάνεια με αποτέλεσμα την άμεση παραγωγή ριζών μεθυλίου (CH₃·) καθώς και επιφανειακών ιόντων υδροξυλίου (OH⁻).



Σχήμα 1.12. Συμμέτοχη των δραστικών ειδών οξυγόνου στον μηχανισμό της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου προς παραγωγή αιθυλενίου.

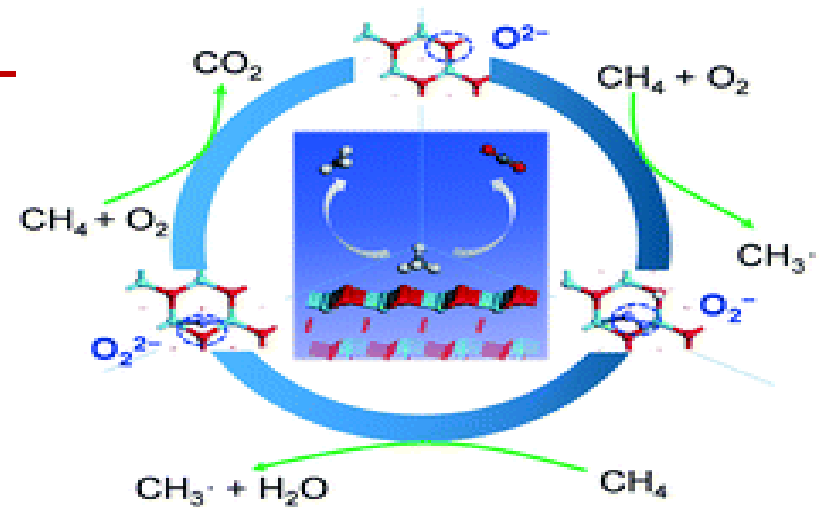


Μηχανισμοί αντίδρασης οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου (5/5)



Η ασθενής αλληλεπίδραση των ριζών με την επιφάνεια και οι υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κάτω από συνθήκες αντίδρασης οδηγούν στην γρήγορη εκρόφησή τους, με αποτέλεσμα ο σχηματισμός τους να περιγράφεται από μηχανισμό τύπου, Eley-Rideal.

Υπάρχει συμφωνία ότι το πρώτο βήμα της αντίδρασης οδηγεί στην παραγωγή $\text{CH}_3\cdot$. Στη συνέχεια, από τη σύζευξη των ριζών παράγεται αιθάνιο ή μέσω αλυσιδωτής διαδικασίας οξείδωσης CO και CO_2 .



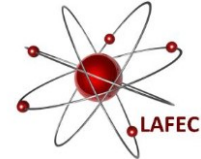
Σχήμα 1.13. Μηχανισμός Αντίδρασης οξειδωτικής Σύζευξης του Μεθανίου.

Τα κύρια χαρακτηριστικά του μηχανισμού της αντίδρασης OCM που έχουν μελετηθεί και επηρεάζουν την εκλεκτικότητα της αντίδρασης είναι:

- Οι ρίζες μεθυλίου που σχηματίζονται καταλυτικά και διμερίζονται (κυρίως) στην αέρια φάση παράγοντας αιθάνιο.
- Παράλληλες αντιδράσεις που παράγουν αιθάνιο και CO_x .
- Η παραγωγή του αιθυλενίου σαν δευτερεύον προϊόν που παράγεται από το αιθάνιο.



Καταλύτες οξειδωτικής σύζευξης μεθανίου (1/5)

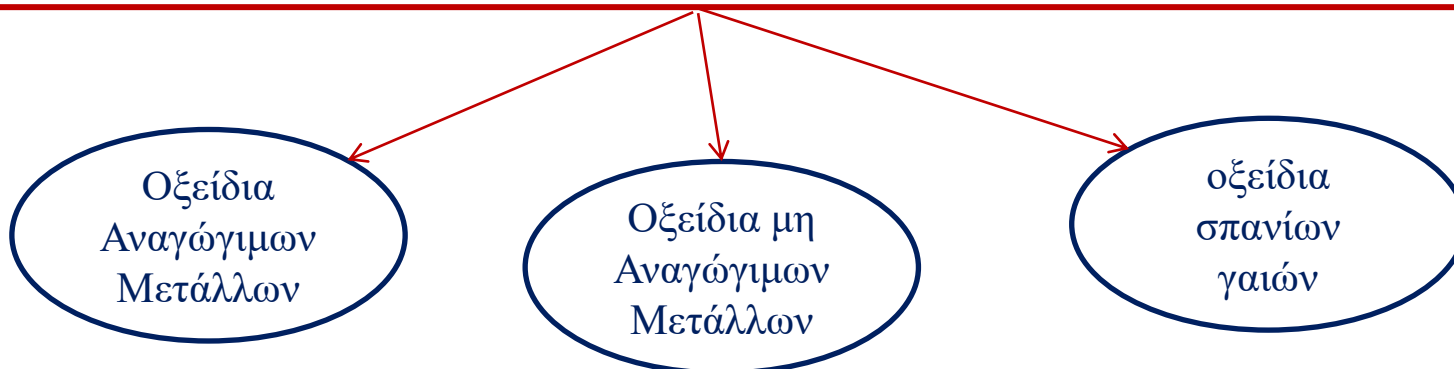


Ο ρόλος του καταλύτη στην αντίδραση της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου συνίσταται στην απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από το μόριο του μεθανίου μέσω επιφανειακών ειδών οξυγόνου με αποτέλεσμα τη δημιουργία ριζών μεθυλίου ($\text{CH}_3\cdot$) και ταυτοχρόνως στην ελαχιστοποίηση αντιδράσεων περαιτέρω οξείδωσης.

Ένας καταλύτης που μπορεί χαρακτηρίζεται ως "καλός" καταλύτης θα πρέπει να έχει τη δυνατότητα άμεσης μετατροπής του οξυγόνου της αέριας φάσης σε εκλεκτικά επιφανειακά είδη, ώστε να αποφεύγονται οι ανεπιθύμητες ομογενείς αντιδράσεις του με C_{2+} υδρογονάνθρακες που έχουν ήδη παραχθεί ή με τις ρίζες μεθυλίου.

Από το πλήθος των υλικών που έχουν ερευνηθεί, είναι γεγονός ότι οι συνδυασμοί των υλικών που έχουν μελετηθεί καθιστούν πολύ δύσκολη την κατάταξη τους σε ευδιάκριτες κατηγορίες.

Οι Lee και Oyama ταξινόμησαν τους γνωστούς καταλύτες για την αντίδραση OCM σε:



Καταλύτες οξειδωτικής σύζευξης μεθανίου (2/5)

Τα αναγωγίμα οξείδια:



Θεωρούνται κατάλληλα για
κυκλική τροφοδοσία και έχει
προταθεί ότι τα οξυγόνα
πλέγματος, O_2^- , αποτελούν τα
ενεργά κέντρα για αυτή την
κατηγορία καταλυτών.

Τα μη αναγωγίμα οξείδια είναι:



Αποδοτικότερα κάτω από συνθήκες
ταυτόχρονης τροφοδοσίας και
ενεργά κέντρα θεωρούνται τα είδη
 O^- .



Καταλύτες οξειδωτικής σύζευξης μεθανίου (3/5)

Τα οξείδια των σπανίων γαιών:



Έχουν κοινά χαρακτηριστικά με τα μη αναγωγίμα οξείδια- με εξαίρεση τα οξείδια των Pr, Ce και Tb - και θεωρείται ότι τα ενεργά κέντρα σε αυτή την κατηγορία καταλυτών αποτελούνται από δύο άτομα οξυγόνου (O_2^{2-} , O_2^-).

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Lanthanum 138.906	Cerium 140.125	Praseodymium 140.908	Neodymium 144.24	Promethium 144.913	Samarium 150.36	Europium 151.966	Gadolinium 157.25	Terbium 158.925	Dysprosium 162.50	Holmium 164.930	Erbium 167.26	Thulium 168.934	Ytterbium 173.04	Lutetium 174.967

Σχήμα 1.14. Σπάνιες Γαίες στον Περιοδικό Πίνακα.



Καταλύτες οξειδωτικής σύζευξης μεθανίου (4/5)

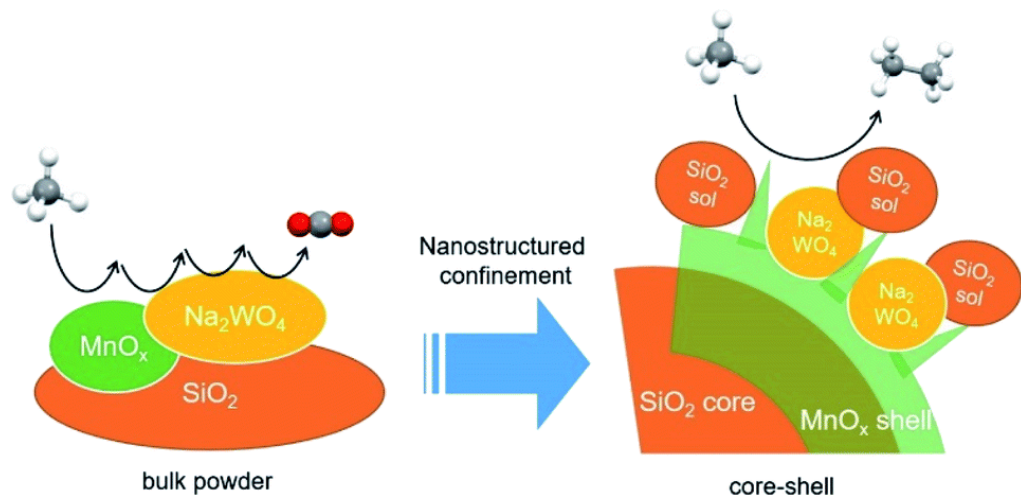
Δεύτερο σημείο που πρέπει να αναφερθεί, είναι αυτό της εκτίμησης της καταλυτικής απόδοσης σε σχέση με τη συγκέντρωση του προωθητή.

Στην περίπτωση που η συγκέντρωση του προωθητή είναι υψηλή είναι αναμενόμενο η καταλυτική συμπεριφορά να οφείλεται είτε αποκλειστικά στον προωθητή που καλύπτει εντελώς το φορέα είτε σε νέες φάσεις που πιθανώς σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση προωθητή-φορέα.

Αντίθετα, τα καταλυτικά συστήματα με χαμηλή περιεκτικότητα προωθητή αποτελούνται συνήθως από μία φάση με αποτέλεσμα την ευχερέστερη μελέτη των ενεργών κέντρων.



Αντίθετα, τα καταλυτικά συστήματα με χαμηλή περιεκτικότητα προωθητή αποτελούνται συνήθως από μία φάση με αποτέλεσμα την ευχερέστερη μελέτη των ενεργών κέντρων.



Σχήμα 1.15. Οξειδωτική σύζευξη μεθανίου μέσω τροποποιημένων καταλυτών.

Καταλύτες οξειδωτικής σύζευξης μεθανίου (5/5)

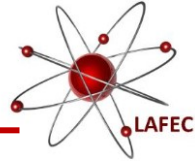


Σύσταση καταλύτη (at. %)	Ρυθμός παραγωγή προϊόντων (10^{-17}) CH ₄ moles./m ² sec	Εκλεκτικότητα (%)			Ea (KJ/mol)		
		C ₂₊	CO ₂	CO	C ₂ H ₆	CO ₂	CO
CaO	3.0	14	51	35	336	181	252
0.2% Li/CaO	9.3	20	35	45	-	-	-
0.8% Li/CaO	33.6	46	11	43	-	-	-
1.3% Li/CaO	62.6	46	18	36	328	168	193
1.8% Li/CaO	70.9	34	19	47	-	-	-
5.8% Li/CaO	61.2	85	5	10	193	113	-
0.4% Na/CaO	17.0	31	14	55	-	-	-
2.0% Na/CaO	45.0	59	18	23	298	197	223
3.6% Na/CaO	140.0	69	15	16	323	126	202
10.6% Na/CaO	33.0	80	15	5	290	134	88
Na ₂ CO ₃	24.0	88	6	6	265	-	-
Bi ₂ O ₃	1.3	67	33	-	246	109	-
0.2% Li/Bi ₂ O ₃	21.8	60	40	-	249	106	-
1.4% Li/Bi ₂ O ₃	15.6	66	34	-	-	-	-
6.3% Li/Bi ₂ O ₃	5.7	65	35	-	192	192	-

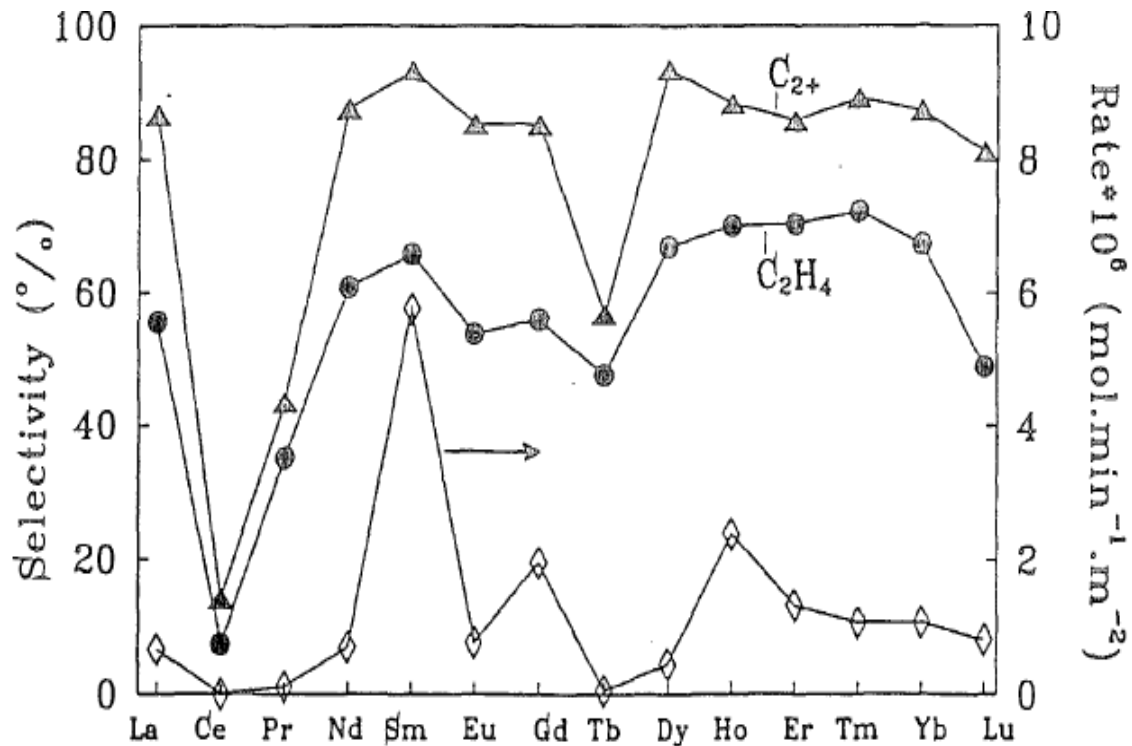
Πίνακας 1.1. Καταλυτική δραστηριότητα υλικών με διαφορετικές συγκεντρώσεις ενισχυτή κάτω από συνθήκες OCM αντίδρασης. T=1023 K, CH₄/O₂/He = 30/15/55, X_{CH₄} < 3%.



Καταλυτική δραστηριότητα (1/5)



Σε μελέτη σχετικά με τους καταλύτες της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου, θεωρείται ότι οι καταλύτες με στοιχεία της σειράς των λανθανιδών είναι αυτοί που υπόσχονται τα περισσότερα για τη μελλοντική εξέλιξη της αντίδρασης OCM. Ορισμένα από τα αποτελέσματα, τόσο ως προς την ενεργότητα όσο και ως προς την εκλεκτικότητα (ολική και αιθυλενίου) παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 1.16. Ενεργότητα και εκλεκτικότητα (ολική και αιθυλενίου) των οξειδίων με στοιχεία της σειράς των λανθανιδών.




Καταλυτική δραστηριότητα (2/5)



Οι εκλεκτικότητες για τους καταλύτες Sm_2O_3 και Dy_2O_3 ήταν περίπου 93%. Επιπρόσθετα, έχουν δοκιμαστεί και έχει βρεθεί ότι και άλλα οξειδία παρουσίασαν εκλεκτικότητες μεγαλύτερες από 75% με εξαίρεση αυτά του CeO_2 , Pr_2O_3 και Tb .

Συγκεκριμένα ο Sm_2O_3 ως καταλύτη παρουσίασε αξιοσημείωτη καταλυτική σταθερότητα. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ότι δεν παρατηρήθηκε σημαντική απενεργοποίηση στους 700°C κατά τη διάρκεια πειράματος των 180 h.

Κάτω από διαφορετικές πειραματικές συνθήκες τροφοδοσίας ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 30/5/65$) τα οξειδία των λανθανίδων παρουσίασαν εκλεκτικότητες μεγαλύτερες από 55% με εξαίρεση τα CeO_2 και Pr_6O_{11} .

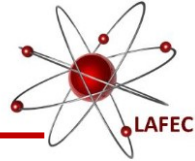


90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

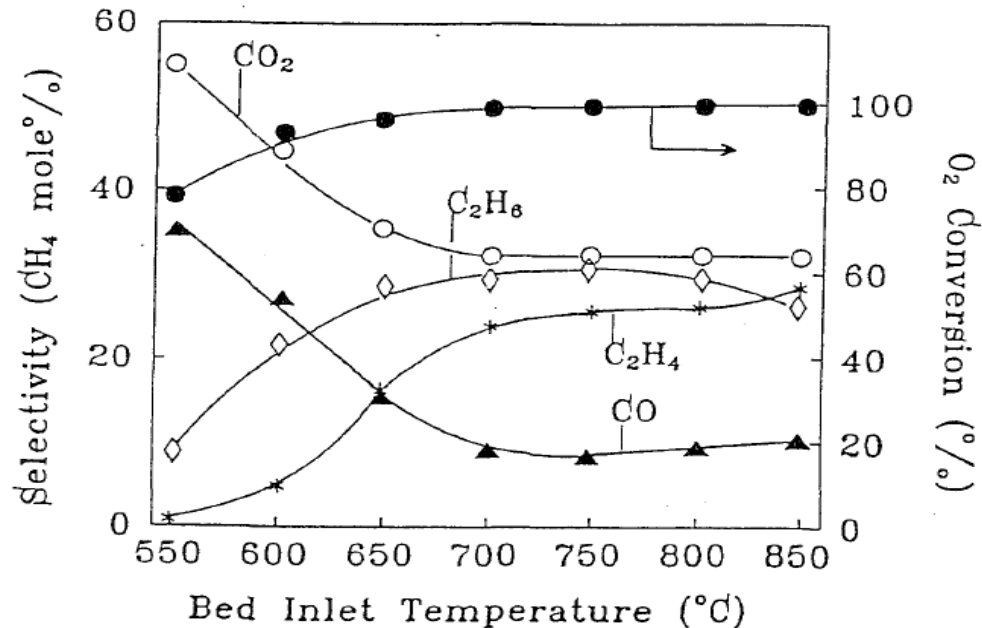
Ακτινίδες

Σχήμα 1.17. Ακτινίδες στον περιοδικό Πίνακα.

Καταλυτική δραστηριότητα (3/5)



Στην καταλυτική δραστηριότητα του καταλυτικού συστήματος La_2O_3 , σημαντικός παράγοντας είναι και η θερμοκρασία.



Σχήμα 1.18. Μετατροπή O_2 και μερικές εκλεκτικότητες (CO , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6) με καταλύτη La_2O_3 σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.

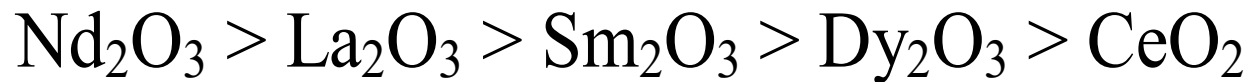
Το **συμπέρασμα** είναι ότι η κατανομή προϊόντων παρέμεινε σταθερή στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ $700\text{-}850^\circ\text{C}$ και συγκεκριμένα με ποσοστά $\approx 30\%$ C_2H_6 , $\approx 25\%$ C_2H_4 , $\approx 32\%$ CO_2 και $\approx 10\%$ CO ενώ η μετατροπή οξυγόνου ήταν σχεδόν πλήρης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 650°C . Είναι σημαντικό να τονιστεί εδώ ότι σε θερμοκρασιακό εύρος αντίδρασης χαμηλότερο των 650°C τα κύρια προϊόντα ήταν CO και CO_2 .



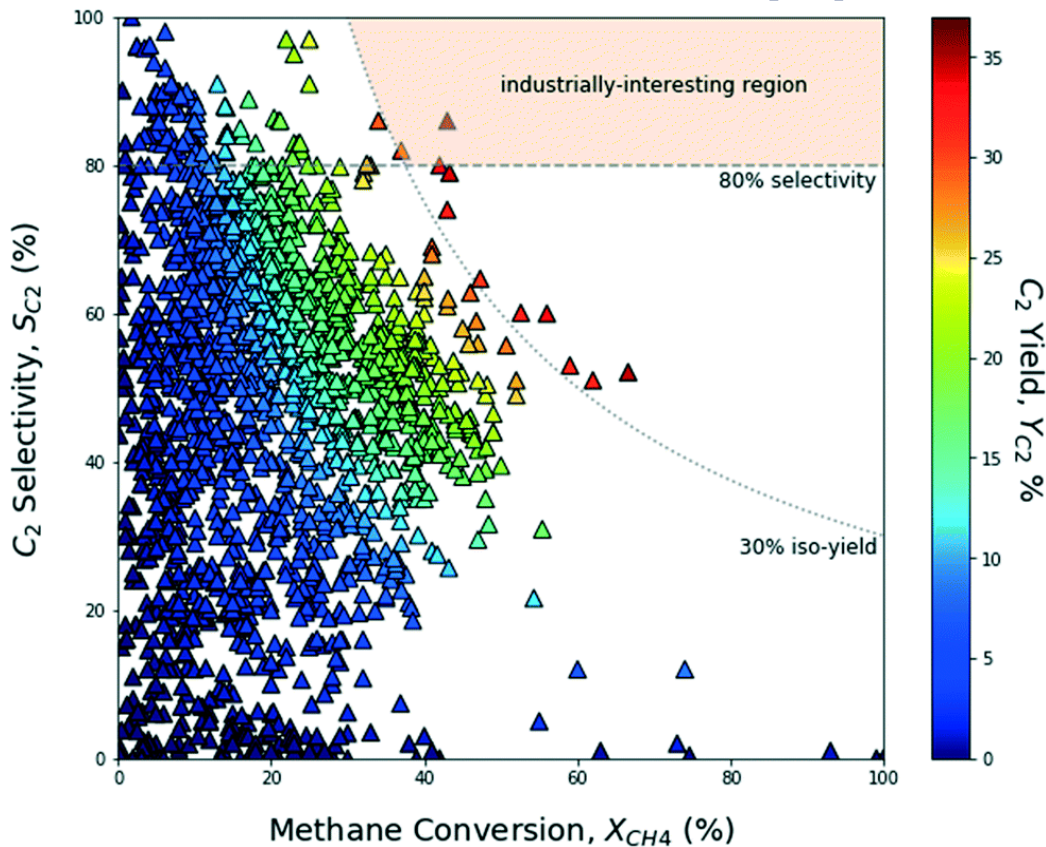
Σύγκριση καταλυτών La_2O_3 και Li/MgO

Η παραγωγή ριζών μεθυλίου και η ενεργότητα του καταλύτη βρέθηκε να συμβαδίζουν, ο καταλύτης La_2O_3 ήταν 8 φορές πιο ενεργός από τον Li/MgO στους 625°C και με όμοιες μερικές πιέσεις CH_4 και O_2 . Παρόλα αυτά, ο καταλύτης Li/MgO βρέθηκε πιο εκλεκτικός από το La_2O_3 όταν η μετατροπή μεθανίου διατηρήθηκε σε επίπεδα χαμηλότερα του 4% αν και ο τελευταίος υπερτερούσε σε σταθερότητα.

Σε μεταγενέστερη εργασία ο Lunsford και οι συνεργάτες του υποστηρίζαν ότι η δραστηριότητα ως προς την μετατροπή του μεθανίου ακολουθεί τη σειρά:



Καταλυτική δραστηριότητα (5/5)

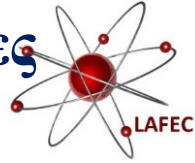


Στο **Σχήμα 1.19** παρουσιάζεται η καταγραφή της καταλυτικής δραστηριότητας ως προς την αντίδραση της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου διαφόρων καταλυτικών συστημάτων.

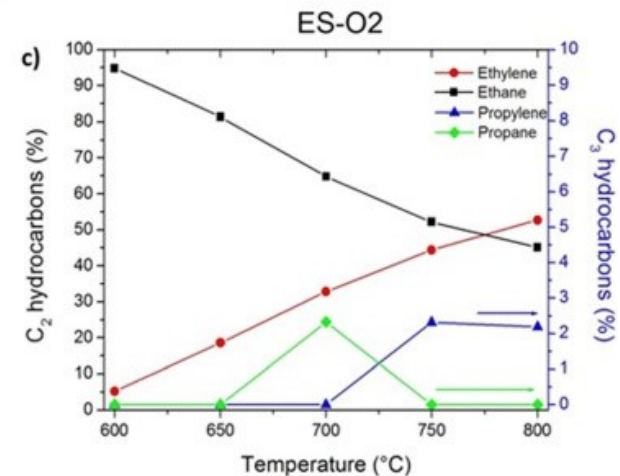
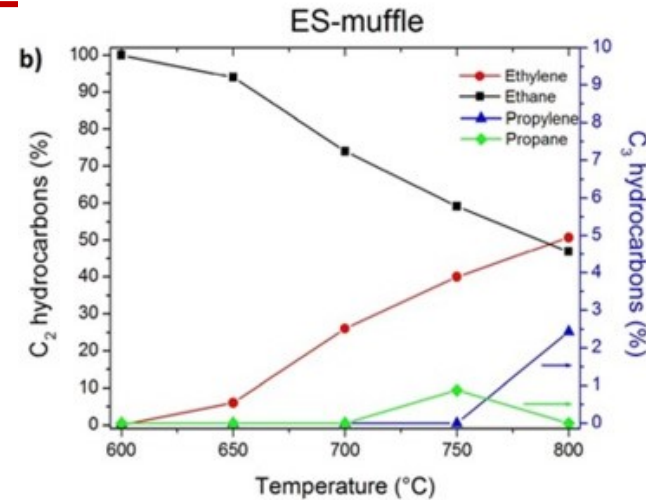
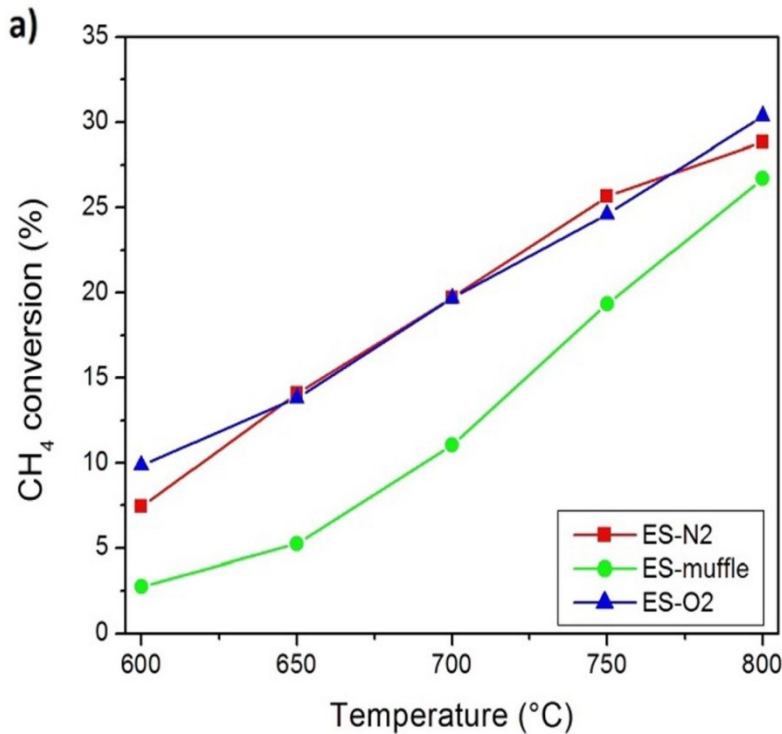
Συγκεκριμένα απεικονίζεται η εκλεκτικότητα και η απόδοση ως προς C_2+ σε συνάρτηση της μετατροπής του CH_4 για μια ευρεία ποικιλία καταλυτικών υλικών σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Όπως φαίνεται τα περισσότερα καταλυτικά συστήματα που έχουν μελετηθεί παρουσιάζουν μετατροπή μεθανίου κάτω από 30% και αποδόσεις μεταξύ 15 και 20%. Λίγα είναι τα καταλυτικά συστήματα που παρουσιάζουν αποδόσεις ως προς υδρογονάνθρακες C_2+ πάνω από 20%. Θα πρέπει να αναφερθεί εδώ ότι για να εμπορευματοποιηθεί ένας καταλύτης για την αντίδραση της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου θα πρέπει η απόδοση σε C_2+ να ξεπερνά το 30%.



Μετατροπή CH₄ και O₂ σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης - Καταλύτης: **using waste eggshell**



Στο Σχήμα 1.20 παρατηρείται η μετατροπή του μεθανίου και η παραγωγή υδρογονανθράκων από 600°C μέχρι 800°C όπου δείχνει ότι η μετατροπή CH₄ ευνοήθηκε από την αύξηση της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα, φτάνοντας τη μέγιστη τιμή στους 800 °C κοντά στο 30% για το ES-O₂. Επιπρόσθετα παρατηρείται και η αυξημένη παραγωγή αιθυλενίου.



Σχήμα 1.20. Μετατροπή CH₄ και παραγωγή υδρογονανθράκων

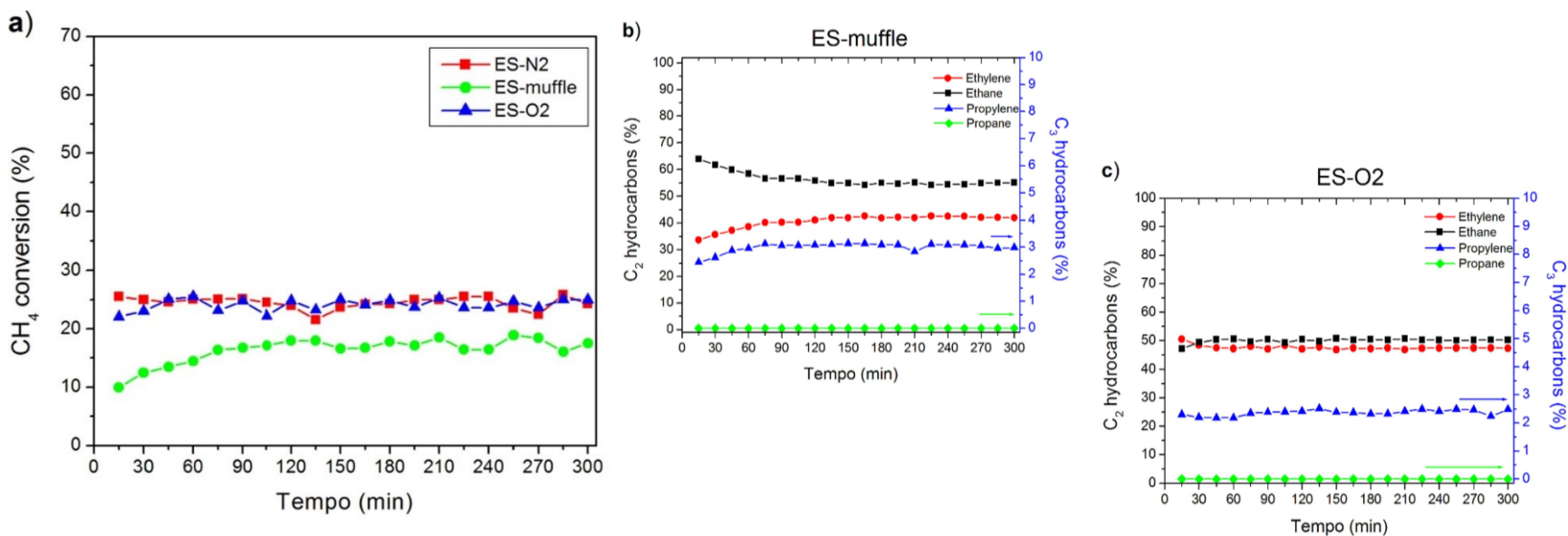


Μετατροπή CH₄ και O₂ σε σταθερή θερμοκρασία αντίδρασης



Παρακάτω στο Σχήμα 1.21 παρατηρείται ότι η μετατροπή CH₄ παρέμεινε σταθερή κατά τη διάρκεια των 5 ωρών σε ροή, αποδεικνύοντας ότι αυτά τα υλικά είναι σταθερά ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες ως 800 °C. Τα δείγματα ES-O₂ και ES-N₂ παρουσίασαν μετατροπή CH₄ περίπου 25%, ενώ το δείγμα ES-muffle πέτυχε χαμηλότερη μετατροπή CH₄, περίπου 17%.

Επιπρόσθετα, τα δείγματα παρουσίασαν σταθερές τιμές εκλεκτικότητας και παραγωγής σε αιθυλένιο. Την υψηλότερη απόδοση την παρουσίασε ο καταλύτης που είχε προ κατεργαστεί με O₂.



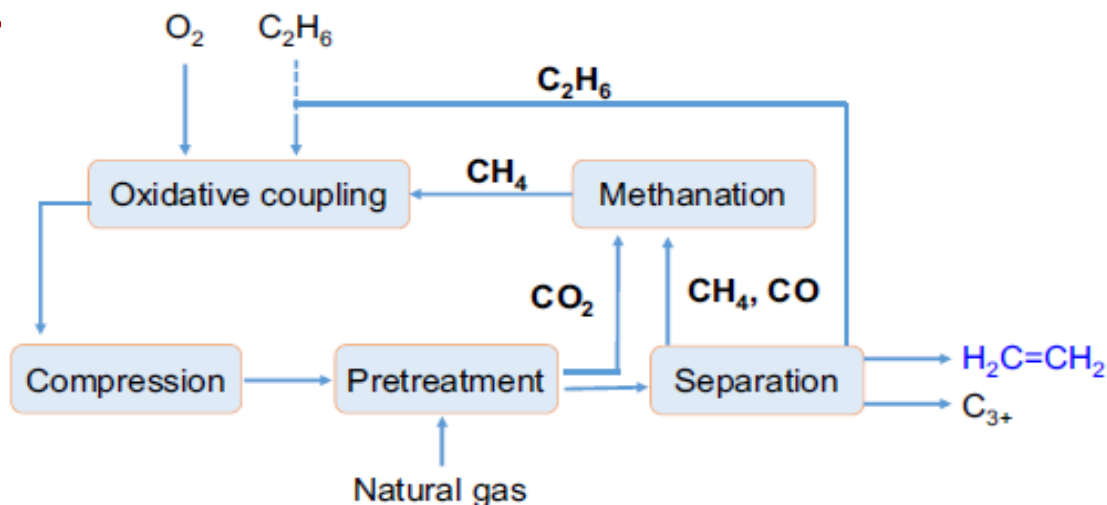
Σχήμα 1.21. Πειράματα σταθερότητας: Μετατροπή CH₄ και παραγωγή υδρογονανθράκων στο 800°C.



Εφαρμογή της Διεργασίας Οξειδωτική Σύζευξη Μεθανίου (1/2)



Η πρώτη ύλη (δηλ. το φυσικό αέριο) επεξεργάζεται πρώτα για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ακαθαρσιών που θα μπορούσαν να επηρεάσουν την αντίδραση που μας ενδιαφέρει. Επιπρόσθετα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης απαιτείται καθαρό οξυγόνο ή συγκεκριμένης αραίωσης οξυγόνο. Το αιθάνιο που παράγεται κατά τη διάρκεια της διεργασίας μπορεί στη συνέχεια να μετατραπεί σε αιθυλένιο και σε υδρογονάνθρακες C_{3+} , που διαχωρίζονται και συλλέγονται στη συνέχεια στις μονάδες διαχωρισμού και προσρόφησης. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.22, η προσέγγιση της εταιρείας Siluria περιλαμβάνει εκτός από τον αντιδραστήρα που πραγματοποιεί την αντίδραση της οξειδωτικής σύζευξης (**Σχήμα 1.23**), ένα συμπύεση και την μονάδα της αντίδρασης της μεθανιοποίησης του CO_2 για να διασφαλίζεται η βελτιωμένη απόδοση σε αιθυλένιο μέσω της ανακύκλωσης του μεθανίου και την παραγωγή νέων ποσοτήτων του μέσω της μετατροπής του CO_2 στην αντίδραση της μεθανιοποίησης κατά τη διάρκεια της συνολικής διεργασίας.



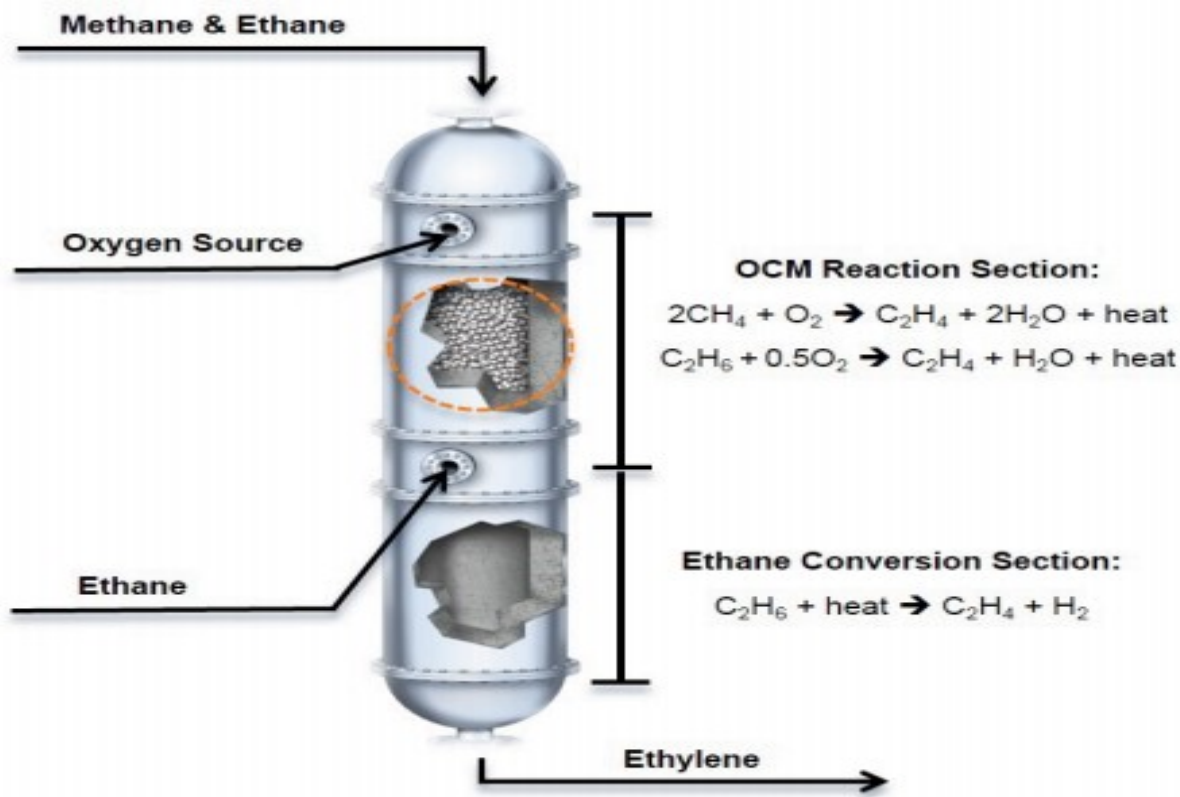
Σχήμα 1.22. Διεργασία που εφαρμόζει την αντίδραση της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου ανεπτυγμένη από την εταιρεία Siluria Technologies.



Εφαρμογή της Διεργασίας Οξειδωτική Σύζευξη Μεθανίου (2/2)



Το φυσικό αέριο είναι η κύρια πρώτη ύλη που εξετάζεται και χρησιμοποιείται επί του παρόντος στη διεργασία, η συνεχώς αυξανόμενη αναζήτηση κοιτασμάτων και η ταυτόχρονη παραγωγή σχιστολιθικού αερίου θα μπορούσε να αλλάξει την τάση προς την αξιοποίηση αυτού μέσω της διεργασίας. Διάφορα κοιτάσματα ανά τον κόσμο περιέχουν επίσης μεγάλη συγκέντρωση σε υδρόθειο ή άλλες ακαθαρσίες που πρέπει να αφαιρεθούν πριν από την αξιοποίηση. Επομένως, σημαντικά ζητήματα που προκύπτουν για την αξιοποίηση του σχιστολιθικού αερίου είναι το σύστημα αγωγών, η ποιότητα του μεθανίου και η κατάλληλη επιλογή της προ επεξεργασίας.



Σχήμα 1.23. Αντιδραστήρας οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου κατασκευασμένος από την εταιρεία Siluria για την παραγωγή του αιθυλενίου.





Τέλος
4^η Άσκηση
Οξειδωτική Σύζευξη Μεθανίου