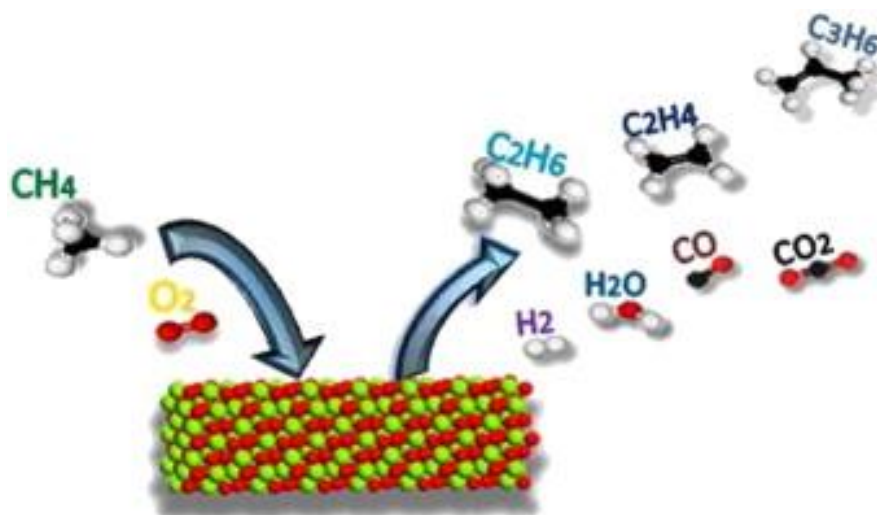


1



ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΥΖΕΥΞΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ (Εργαστηριακή Άσκηση 2)

Αντικείμενο Μελέτης: Αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργαστηριακής άσκησης είναι η εμπάθунση του φοιτητή στην αντίδραση της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου προς παραγωγή υδρογονανθράκων (C_{2+}).

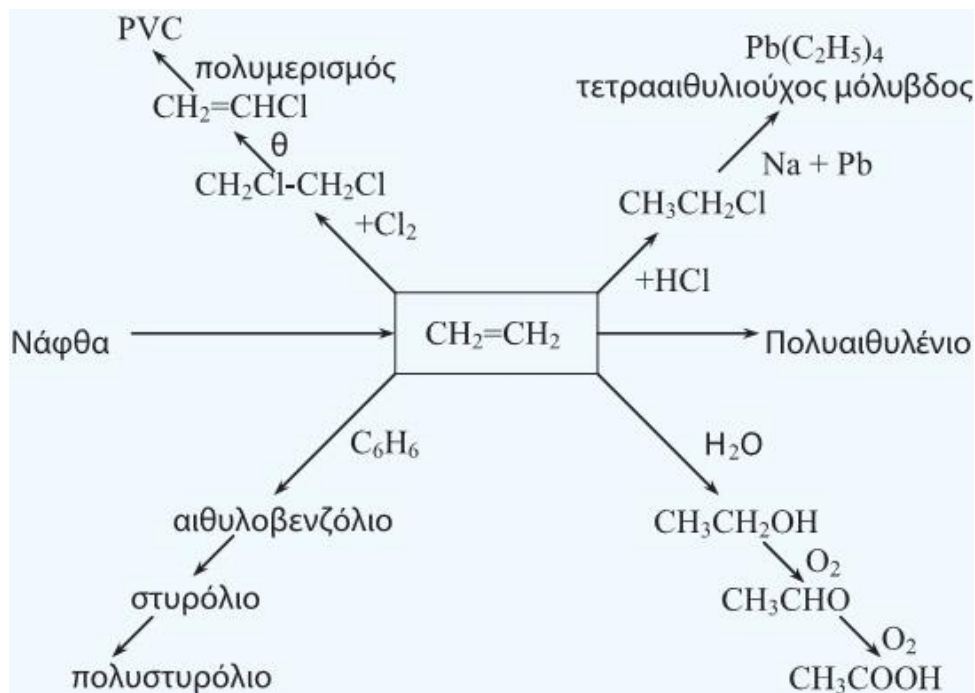
Βασικές Έννοιες: Αξιοποίηση Μεθανίου, Καταλύτες, Οξειδωτική σύζευξη μεθανίου, Αιθυλένιο, Αιθάνιο, Καταλυτική δραστικότητα και απενεργοποίηση.

Επισημάνση: Ακολουθούνται αυστηρά οι οδηγίες χρήσης του εξοπλισμού, καθώς και οι τυποποιημένες διαδικασίες ασφαλείας του εργαστηρίου.



1.1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ, ΕΙΣΑΓΩΓΗ

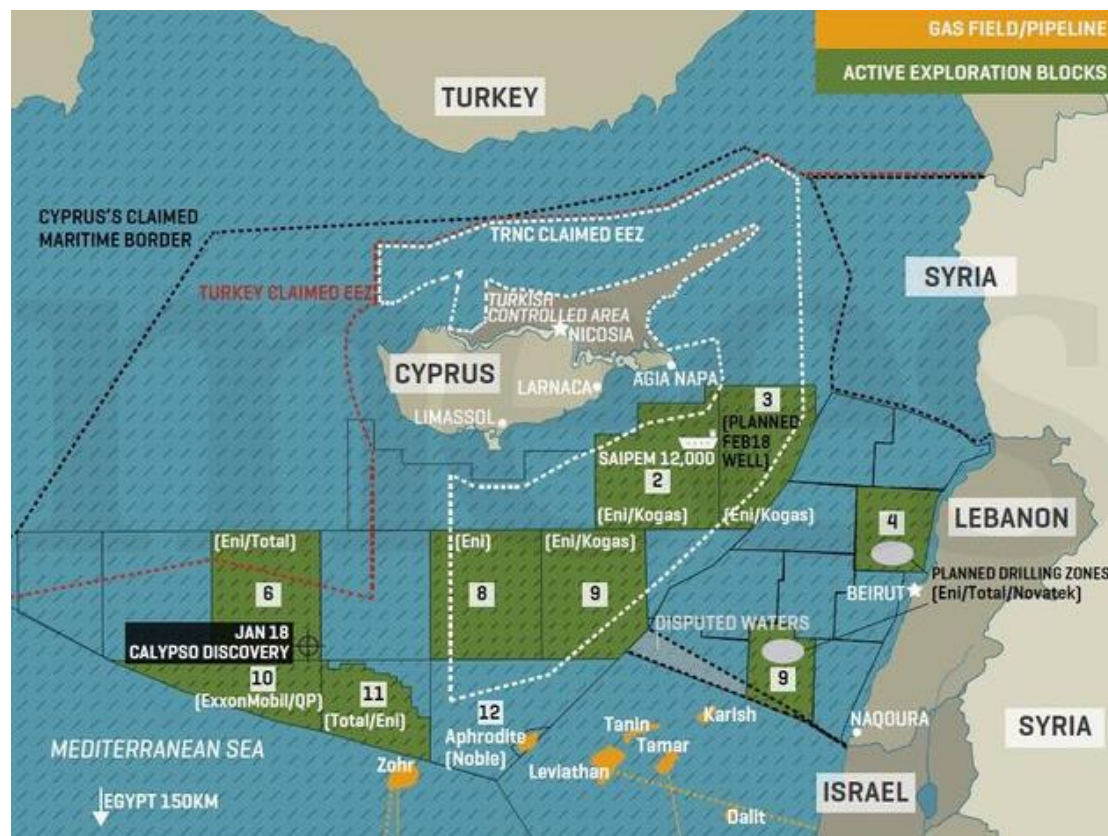
Όπως γνωρίζεται, το φυσικό αέριο είναι αέριο καύσιμο που βρίσκεται σε πορώδη πετρώματα στη γη, συνήθως σε ταμιευτήρες αργού πετρελαίου. Τα αποθέματα φυσικού αερίου σχηματίστηκαν πριν από 10-15 εκατομμύρια χρόνια από βακτήρια, μύκητες και άλλους μικροοργανισμούς που ζούσαν στη θάλασσα. Αυτοί οι μικροοργανισμοί, 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. Επειδή το φυσικό αέριο δημιουργήθηκε όπως και το πετρέλαιο, όπου υπάρχουν κοιτάσματα φυσικού αερίου υπάρχουν και κοιτάσματα πετρελαίου. 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%. Τα ποσοστά αυτά εξαρτώνται από την περιοχή που βρίσκεται το φυσικό αερίου. Ωστόσο, ορισμένα αποθέματα φυσικού αερίου περιέχουν επίσης υψηλή συγκέντρωση θειούχων μορίων, κυρίως H_2S . Για την χρήση του ως καύσιμο ή σε άλλες βιομηχανικές χρήσεις για παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας απαιτείται η επεξεργασία τους μέσω καταλυτικών διεργασιών αποθείωσης. Τα αποθέματα σε φυσικό αέριο είναι πολύ μεγάλα και, όπως είναι φυσικό, το γεγονός αυτό καθιστά πολύ πιθανή την περίπτωση να αποτελέσει το φυσικό αέριο την κύρια πηγή χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας με βάση τον άνθρακα.



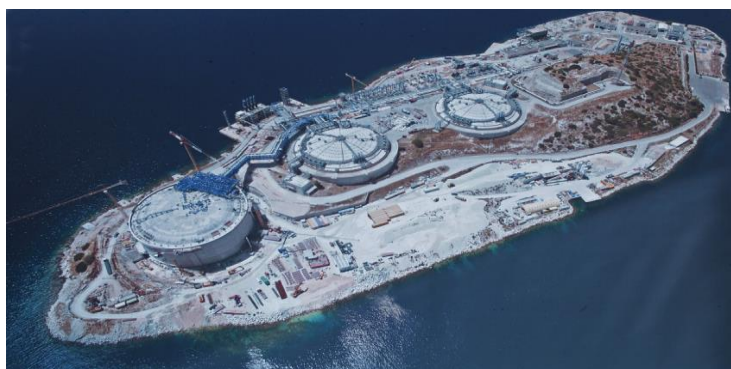
Σχήμα 1.1. Βιομηχανικές Χρήσεις Αιθυλενίου.

1.1.1. Εντοπισμός και μεταφορά 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 1.2. Περιοχές ερευνών για φυσικό αέριο στην περιοχή της Κύπρου [1].



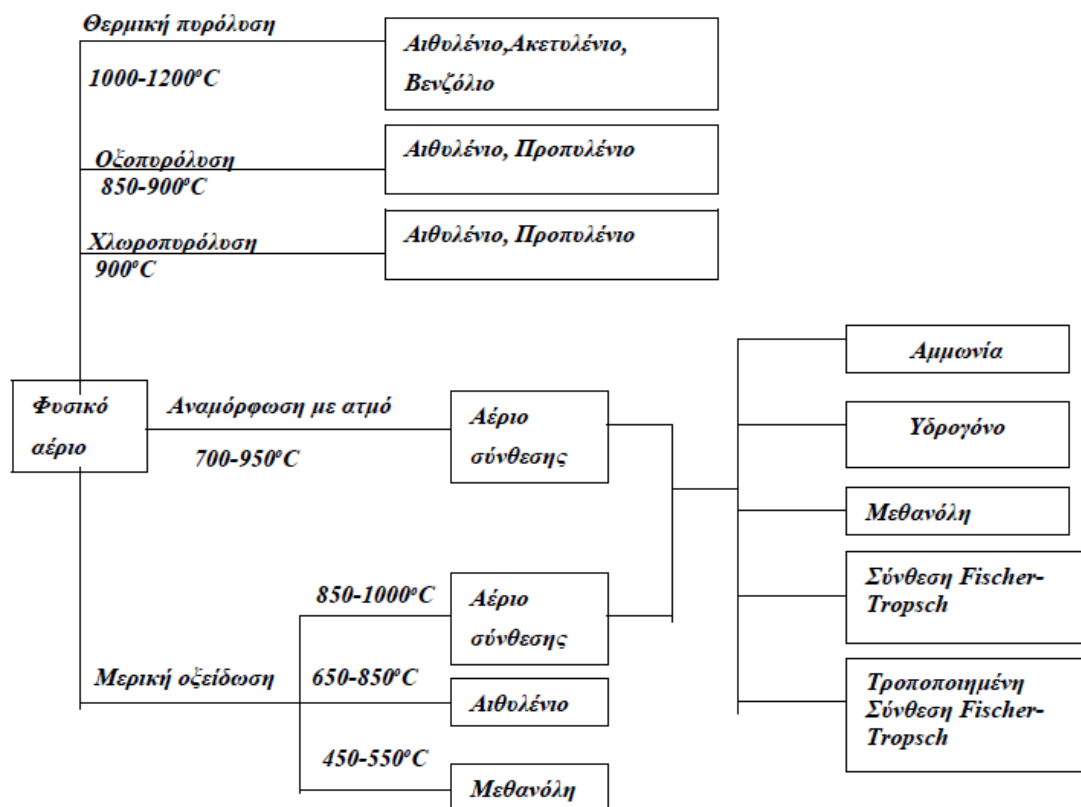
Σχήμα 1.3. Εγκαταστάσεις αποθήκευσης φυσικού αερίου στο νησί Ρεβυθούσα.

Ως προς τη μεταφορά και τη διανομή του φυσικού αερίου μπορεί να γίνει σε αέρια μορφή μέσω δικτύου αγωγών είτε σε υγρή μορφή σε δεξαμενές. Η Ελλάδα προμηθεύεται φυσικό αέριο από τη Ρωσία και την Αλγερία. Για τη μεταφορά του

φυσικού αερίου από τη Ρωσία μέχρι την Αθήνα, την Θεσσαλονίκη και άλλες μεγάλες πόλεις υπάρχει ένα δίκτυο υπόγειων αγωγών. Πύλη εισόδου του ρωσικού φυσικού αερίου στη χώρα μας είναι ο μετρητικός σταθμός Σιδηροκάστρου, όπου ελέγχεται η ποιότητα και μετριέται η ποσότητα του εισαγόμενου φυσικού αερίου. Ο δεύτερος προμηθευτής μας είναι η Αλγερία. Ειδικό δεξαμενόπλοιο μεταφέρει το υγροποιημένο φυσικό αέριο στο νησί της Ρεβυθούσας (Σχήμα 1.3).

1.1.2. Χρήση φυσικού αερίου

Η χρήση του μεθανίου από το φυσικό αέριο εξαρτάται από την τιμή του και την περιοχή στην οποία βρίσκεται, την οικονομική και πολιτική σταθερότητα μιας περιοχής και από πολλούς άλλους παράγοντες. 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. Το φυσικό αέριο αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές πρώτες ύλες στην πετροχημική βιομηχανία. Στο Σχήμα 1.4 παρουσιάζονται οι τρόποι και οι διεργασίες αξιοποίησης του φυσικού αερίου στη χημική βιομηχανία.



Σχήμα 1.4. Προϊόντα φυσικού αερίου στη χημική βιομηχανία μέσω διαφόρων διεργασιών [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. Συγκεκριμένα, το φυσικό αέριο αντιδρά με το οξυγόνο

(ή άλλα οξειδωτικά) και δίνει απευθείας το επιθυμητό προϊόν. Με εξαίρεση την πλήρη καύση για θέρμανση, (από την οποία παράγονται CO_2 και H_2O), όλες οι άλλες πιθανές άμεσες διεργασίες είναι σε ερευνητικό στάδιο. Η έμμεση μετατροπή είναι διεργασία δύο βημάτων. Συγκεκριμένα, το φυσικό αέριο αρχικά μετατρέπεται σε αέριο σύνθεσης μέσω της αντίδρασης της αναμόρφωσης με ατμό (steam reforming reaction), ή της μερικής οξείδωσης, ή της αναμόρφωσης με CO_2 (dry reforming reaction), ή με συνδυασμό των αντιδράσεων αυτών. Στη συνέχεια, το αέριο σύνθεσης μετατρέπεται στο επιθυμητό προϊόν.

Είναι ευρέως γνωστό ότι το μόριο του μεθανίου είναι πολύ σταθερό. Η ενέργεια του δεσμού C-H είναι 439 kJ mol^{-1} και γι' αυτό δεν αντιδρά εύκολα [3]. Το μεθάνιο ενεργοποιείται από μέταλλα της ομάδας VIII και μετατρέπεται σε αέριο σύνθεσης [4,5]. Σαν αποτέλεσμα, οι περισσότερες βιομηχανικής κλίμακας διεργασίες μετατροπής του μεθανίου σε αέριο σύνθεσης, όπως για παράδειγμα η παραγωγή μεθανόλης και αμμωνίας, πραγματοποιούνται μέσω του αερίου σύνθεσης. Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά οι διεργασίες μετατροπής του μεθανίου. Γίνεται διαχωρισμός των τρόπων μετατροπής του μεθανίου σε άμεσο και έμμεσο τρόπο παραγωγής των επιθυμητών προϊόντων.

Πίνακας 1.1. Τρόποι και διεργασίες μετατροπής του CH_4 .

<i>Άμεσος τρόπος μετατροπής μεθανίου</i>	<i>Διεργασίες</i>
	Πυρόλυση μεθανίου
	Οξειδωτική σύζευξη μεθανίου
	Μετατροπή μεθανίου σε μεθανόλη
<i>Έμμεσος τρόπος μετατροπής μεθανίου</i>	<i>Διεργασίες</i>
	Αναμόρφωση με ατμό.
	Αναμόρφωση με CO_2
	Μερική οξείδωση του μεθανίου
	Μη καταλυτική μερική οξείδωση του μεθανίου.

Ερευνητικές ομάδες σε όλο τον κόσμο έχουν αναπτύξει τη δραστηριότητα τους στον τομέα της κατάλυσης και συγκεκριμένα στην αξιοποίηση του φυσικού αερίου, του οποίου το μέγεθος των αποθεμάτων είναι ικανό να αλλάξει το ενεργειακό ισοζύγιο αλλά και τη γεωπολιτική σταθερότητα διαφόρων χωρών. Καθώς το μεθάνιο (CH_4) αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, οι ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώνονται ολοένα και πιο συστηματικά στην ενεργοποίηση του CH_4 , δηλαδή στη μετατροπή του σε νέα υγρά καύσιμα αυξημένης προστιθέμενης αξίας ή σε πρώτη ύλη για τη χημική βιομηχανία, π.χ.: αιθυλένιο (C_2H_4), αιθάνιο (C_2H_6), μεθανόλη,

φορμαλδεΐδη κ.τ.λ.). Επιπρόσθετα, η αυξημένη οικολογική ευαισθησία που κυριαρχεί στις μέρες μας σε συνδυασμό με τα πολύ σημαντικά ενεργειακά και κυρίως οικονομικά οφέλη που είναι δυνατόν να προκύψουν, αποτελούν ισχυρή κινητήρια δύναμη για την αύξηση του ενδιαφέροντος προς τη μελέτη νέων διεργασιών αναβάθμισης του CH_4 . Εκτός από το πρακτικό ενδιαφέρον, η αξιοποίηση του μεθανίου μέσω της μετατροπής του σε ανώτερους υδρογονάνθρακες (C_2H_6 και C_2H_4) έχει προσκλίσει και έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον, λόγω της χημικής σταθερότητας που παρουσιάζει το μόριο του CH_4 .

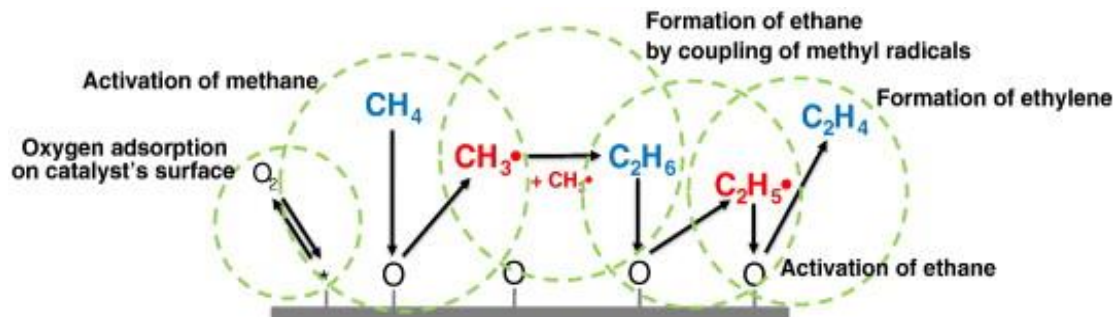
Παράλληλα, εστιάζοντας το ενδιαφέρον και στην προστασία του περιβάλλοντος και στην μέθοδο επεξεργασίας συγκεκριμένων αποβλήτων που προέρχονται από την βιομάζα, σημαντική πηγή CH_4 είναι και το βιοαέριο που ως γνωστόν αποτελείται κυρίως από CH_4 και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Από τις διάφορες προηγμένες μεθόδους αξιοποίησης της υπολειμματικής βιομάζας (γεωργικής, ζωικής, δασικής και αστικής προέλευσης) που έχουν αναπτυχθεί για την παραγωγή του βιοαερίου περιλαμβάνοντας τη παραγωγή αερίου σύνθεσης (H_2/CO), H_2 , ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, 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 . Ως εκ τούτου, στηριζόμενοι στο γεγονός ότι η παραγωγή αιθυλενίου είναι περιορισμένη και ότι δεν καλύπτονται οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες ζήτησής του, η ανανεώσιμης βάσης παραγωγή του από το βιοαέριο (CH_4/CO_2) καθίσταται ως υψηλού ενδιαφέροντος διεργασία, πόσο δε μάλλον εάν αυτή συνδέεται με την αξιοποίηση και την περιβαλλοντική διαχείριση των εκπομπών CO_2 που προέρχονται από αυτό [6].

1.1.3. Αξιοποίηση φυσικού αερίου προς παραγωγή αιθυλενίου

Από τη σύντομη αναφορά στις μεθόδους - άμεσες και έμμεσες - μετατροπής μεθανίου σε ανώτερους υδρογονάνθρακες επιβεβαιώνεται η έκταση, η ένταση αλλά και η αναγκαιότητα της επιστημονικής έρευνας με θέμα την ενεργοποίηση του μεθανίου και παράλληλα αποκαλύπτονται τα ποικίλα προβλήματα που ανακύπτουν. Ο ενθουσιασμός που προκάλεσε στις αρχές της δεκαετίας του 1980, η αντίδραση OCM ήταν απόλυτα δικαιολογημένος. Σύμφωνα με οικονομική ανάλυση της ARCO το κόστος μιας βιομηχανικής μονάδας αξιοποίησης μεθανίου (Φυσικού Αερίου) επιβάλλει το μέγεθος παραγωγής του οποιουδήποτε προϊόντος να κυμαίνεται στα επίπεδα των $1\text{-}2 \cdot 10^9 \text{ lb y}^{-1}$. Αν υπολογιστεί ότι η παγκόσμια αγορά υγρών καυσίμων ανέρχεται στις $1.5 \cdot 10^{12} \text{ lb y}^{-1}$ τότε η παραγωγή αυτής της βιομηχανικής μονάδας θα μπορούσε κάλλιστα να απορροφηθεί, όμως δεν ισχύει το ίδιο αν το παραγόμενο προϊόν δεν ανήκει στην κατηγορία των καυσίμων. Με δεδομένο ότι η παραγωγή της υποτιθέμενης μονάδας δεν θα υπερβαίνει το 10% της παγκόσμιας παραγωγής, προκύπτει ότι υπάρχει περιορισμένος αριθμός χημικών προϊόντων με αγορά άνω των $10^{10} \text{ lb y}^{-1}$. Είναι προφανές ότι για την αντίδραση OSM, της οποίας κύριο προϊόν είναι το αιθυλένιο, δεν υπάρχει κανένας περιορισμός όσον αφορά το μέγεθος της παραγωγής. Άλλες οικονομικές αναλύσεις, θέτουν την σημαντική προϋπόθεση ότι η απαιτούμενη απόδοση της αντίδρασης OCM θα πρέπει να βρίσκεται άνω του 30% ώστε να είναι

εφικτή η βιομηχανοποίηση της διεργασίας. Οι ερευνητικές προσπάθειες πολλών ομάδων με θέμα την αντίδραση OCM διέρχεται στη τρίτη δεκαετία έχοντας καλύψει ορισμένους από τους στόχους που είχαν τεθεί αρχικώς. Οι λόγοι για αυτή την καθυστέρηση αναπτύσσονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Το θέμα της παρούσας εργαστηριακή άσκησης είναι η οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου (OCM) προερχόμενο είτε από φυσικό αέριο, είτε από βιοαέριο προς την παραγωγή υδρογονανθράκων - κυρίως προς C_2H_4 και C_2H_6 με ταυτόχρονη τροφοδοσία CH_4 και οξυγόνου (O_2) σε ατμοσφαιρική πίεση παρουσία καταλυτών και συγκεκριμένα καταλυτικών συστημάτων στερεών οξειδίων μετάλλων σε αυλωτό αντιδραστήρα συνεχούς ροής σταθεροποιημένης κλίνης. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η συγκεκριμένη διεργασία εντάσσεται στη γενικότερη προσπάθεια αναβάθμισης του φυσικού αερίου ή και του βιοαερίου μέσω της αποφυγής παραγωγής ενδιάμεσων προϊόντων όπως το CO_2 και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [7,8], υπάρχουν δημοσιευμένες μελέτες που περιγράφουν τον μηχανισμό της αντίδρασης και συγκεκριμένα αναφέρονται σε είδη οξυγόνου που βρίσκονται στην επιφάνεια των καταλυτών και κατηγοριοποιούνται σε ροφημένα, επιφανειακά και υπο-επιφανειακά είδη οξυγόνου. Το έναυσμα για την εκτεταμένη έρευνα στην απευθείας (one-step) μετατροπής του CH_4 σε C_2H_4 δόθηκε μέσω της εργασίας των Keller and Bhasin το 1982, που έδειξαν ότι αυτό είναι εφικτό, ενώ ο Lunsford λίγα χρόνια αργότερα περιέγραψε τον πολύπλοκο ετερο-ομογενή μηχανισμό της OCM (Σχήμα 1.5) [3,4].

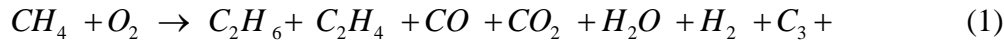


Σχήμα 1.5. Μηχανισμός οξειδωτικής σύζευξης του CH_4 [5].

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^\bullet), τα οποία ενώνονται στην αέρια φάση για τον σχηματισμό του (C_2H_6) το οποίο στη συνέχεια αφυδρογονώνεται και σχηματίζει C_2H_4 [9,10]. 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 .

1.2. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΥΖΕΥΨΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

Η αντίδραση της OCM θα μπορούσε να περιγραφεί από την ακόλουθη σχέση:

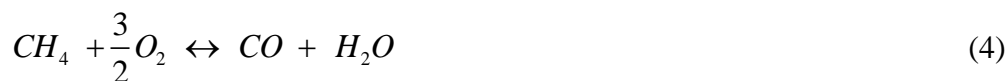


Το επιθυμητό προϊόν είναι το C₂H₄, αλλά καθώς υπάρχει διαθέσιμη τεχνολογία μετατροπής του αιθανίου σε C₂H₄ και οι δύο υδρογονάνθρακες θεωρούνται χρήσιμα προϊόντα της αντίδρασης. Όπως φαίνεται στην Εξ. 1 στα προϊόντα της αντίδρασης της OCM εκτός από τους ανώτερους υδρογονάνθρακες περιλαμβάνονται H₂, CO, CO₂ και C₃⁺, προϊόντα που μεταβάλλουν την παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων.

Αναλυτικότερα, όπως έχει αναφερθεί και στην προηγούμενη ενότητα η αντίδραση της OCM αποτελεί σύνολο αντιδράσεων κατά την οποία το CH₄ μετατρέπεται σε C₂H₆ και C₂H₄ σύμφωνα με τις αντιδράσεις (Εξ. 2 & 3):

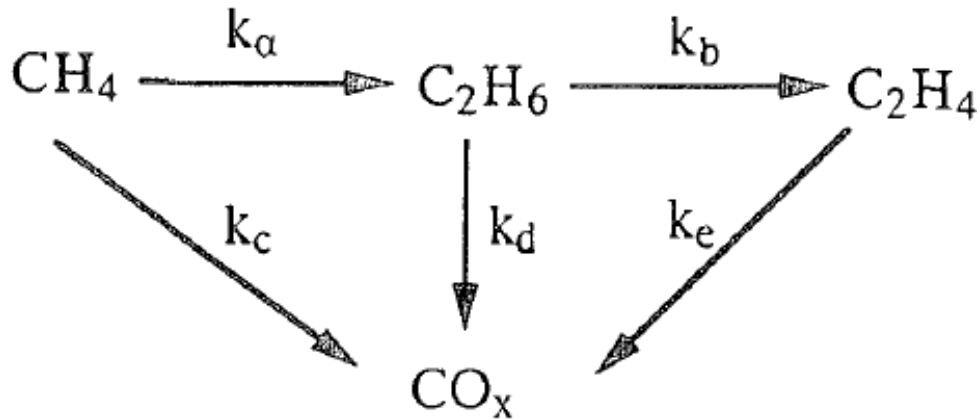


Ωστόσο, κατά την διάρκεια της αντίδρασης της OCM λαμβάνουν χώρα και παράπλευρες αντιδράσεις (Εξ. 4 & 5) που παράγουν μη επιθυμητά προϊόντα της αντίδρασης όπως το CO και το CO₂ επηρεάζουν την εκλεκτικότητα της διεργασίας ως προς τα επιθυμητά προϊόντα.



Η αντίδραση της OCM λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 700 - 1000°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 θεωρείται ένα σημαντικό πρόβλημα τόσο για τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην καταλυτική επιφάνεια, όσο και για τη θερμική σταθερότητα των καταλυτών. 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. Συγκεκριμένα, το πρόβλημα/πρόκληση της αντίδρασης OCM γίνεται κατανοητό από τη μελέτη του πιο ρεαλιστικού σχήματος 1.6 της αντίδρασης που ακολουθεί:



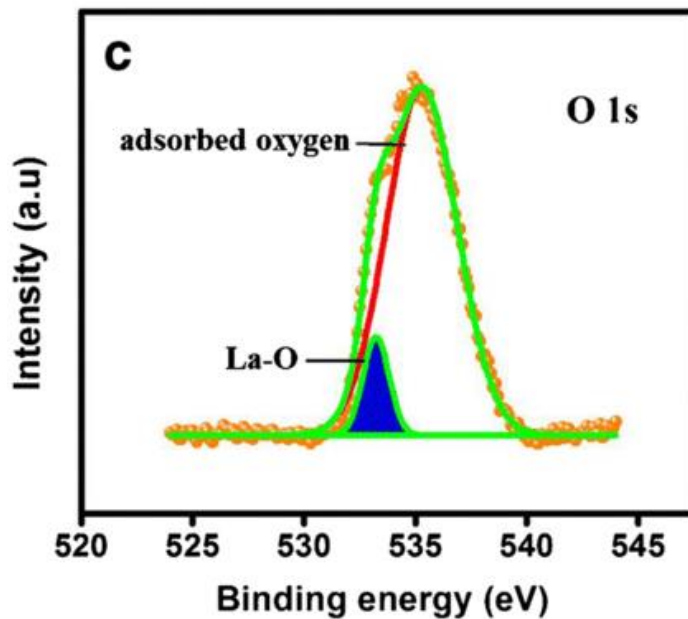
Σχήμα 1.6. Μονοπάτια παραγωγής αιθανίου, αιθυλενίου, διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα από το μεθάνιο.

Σύμφωνα με το παραπάνω Σχήμα 1.6, το C_2H_6 θεωρείται το αρχικό προϊόν της αντίδρασης OCM όπου στη συνέχεια μετατρέπεται, ομογενώς και ετερογενώς, σε C_2H_4 . Και οι τρεις υδρογονάνθρακες αποτελούν, εν δυνάμει, πηγή παραγωγής CO και CO_2 προϊόντων. Επιπρόσθετα, οι ρίζες μεθυλίου ($\text{CH}_3\cdot$) φαίνεται να συμμετέχουν σε αλυσιδωτές αντιδράσεις που έχουν σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό CO , άρα και CO_2 . Ωστόσο, πειράματα που έγιναν με χρήση ισοτόπων έδειξαν ότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης όπου κυριαρχούν οι μικρές μετατροπές CH_4 , οι μεγαλύτερη ποσότητα CO_2 προέρχεται από το CH_4 αλλά σε υψηλές μετατροπές η κύρια πηγή παραγωγής CO_2 είναι το C_2H_4 [11]. Άλλα πειράματα έδειξαν ότι το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα μέσω ετερογενούς αντίδρασης. Μια πρόκληση στην εύρεση ενός ιδανικού καταλύτη για την αντίδραση είναι η εύρεση ενός καταλύτη ο οποίος θα παρεμποδίζει τη μετατροπή του C_2H_4 σε CO_2 , χωρίς να διακόπτει την ενεργοποίηση του CH_4 .

1.2.1. Μηχανισμοί αντίδρασης οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου

Σύμφωνα με δημοσιευμένη μελέτη [12], η αντίδραση OCM διεξάγεται με δύο τρόπους: με κυκλική ή ταυτόχρονη τροφοδοσία. Η ερευνητική εργασία των Keller και Bhasin είναι παράδειγμα διαδοχικής τροφοδοσίας μεθανίου και οξυγόνου. Αρχικά, το οξυγόνο οξειδώνει τον καταλύτη, ακολουθεί ροή αζώτου για μικρό χρονικό διάστημα και στη συνέχεια ροή μεθανίου [3]. Αφού τα αντιδρώντα δεν βρίσκονται στον αντιδραστήρα την ίδια χρονική στιγμή, αποφεύγονται οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις οξείδωσης στην αέρια φάση. Επίσης, η κυκλική τροφοδοσία των αντιδρώντων προσφέρει το πλεονέκτημα της ασφαλούς λειτουργίας. Από την άλλη πλευρά, 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

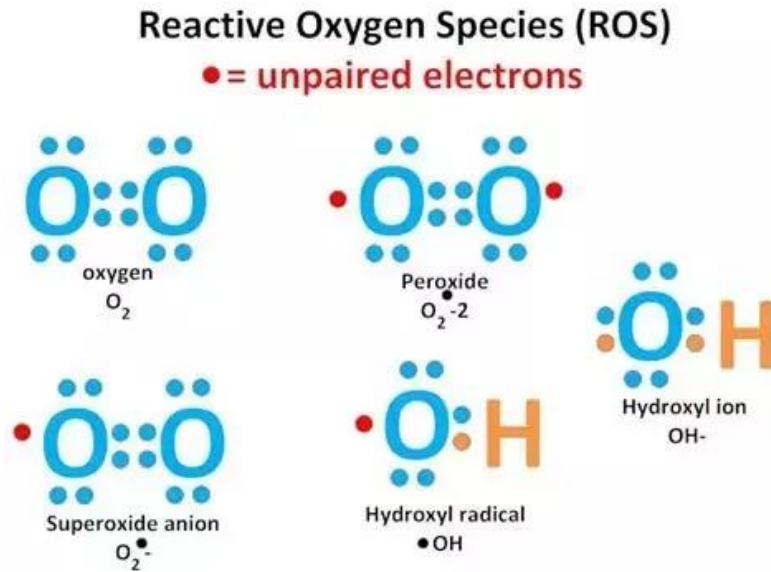
υλικά που χρησιμοποιούνται περιορίζονται στα αναγωγικά οξείδια. Σε αυτή την περίπτωση η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί στοιχειομετρική και όχι καταλυτική.



Σχήμα 1.7. Οξυγόνα στην επιφάνεια του οξειδίου του λανθανίου (La_2O_3) (Ταυτοποιημένα μέσω της τεχνικής XPS).

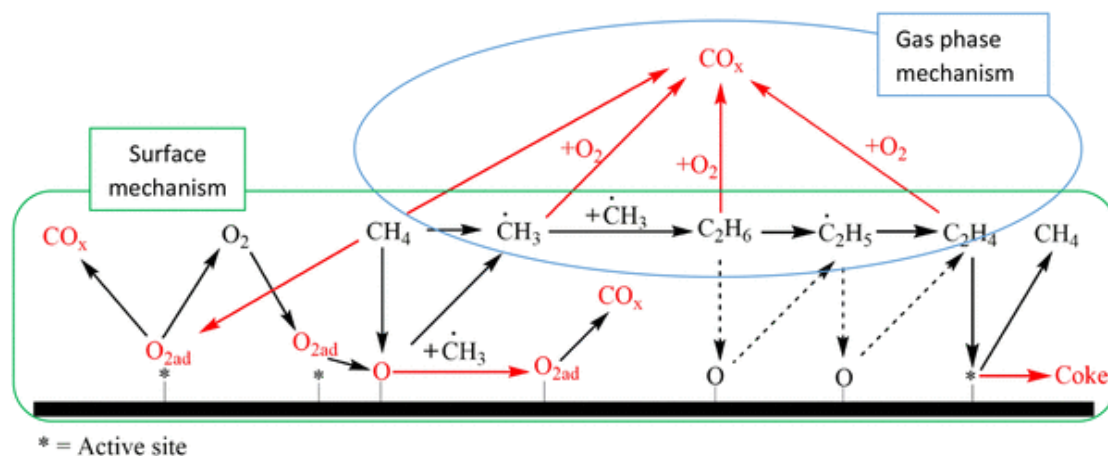
Σαν συνέπεια των προαναφερθέντων, η αντίδραση υπό συνθήκες κυκλικής τροφοδοσίας δεν βρίσκεται σε καμία χρονική στιγμή σε μόνιμη κατάσταση και έτσι, τόσο η μετατροπή όσο και η εκλεκτικότητα μεταβάλλονται με το χρόνο. Οι εργασίες μελέτης της αντίδρασης OCM με κυκλική τροφοδοσία είναι συγκριτικά λιγότερες και χρησιμοποιούνται κυρίως για την εξαγωγή μηχανιστικών πληροφοριών (αν και πολλές εταιρείες όπως η Union Carbide, η Exxon Res & Eng. και η Atlantic Richfield - ειδικά στα πρώτα χρόνια της έρευνας - έχουν κατοχυρώσει πολλές πρωτότυπες εργασίες που βασίζονται σε κυκλική τροφοδοσία) [13,14].

Επιπρόσθετα, οι Hinsien et al [15] θεωρούνται οι πρώτοι που ανέφεραν παραγωγή C_2+ υδρογονανθράκων από ταυτόχρονη τροφοδοσία μεθανίου και οξυγόνου με καταλύτες οξείδια του μολύβδου. Συνήθως χρησιμοποιούνται μεγάλοι λόγοι μεθανίου προς οξυγόνο, ώστε οι πειραματικές συνθήκες να βρίσκονται εκτός των ορίων εκρηκτικότητας των δύο αερίων. Τηρούμενης αυτής της προϋπόθεσης, οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων ποικίλουν και στην πλειοψηφία των δημοσιευμένων εργασιών 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 [12] ότι η ύπαρξη θερμών σημείων (hot-spots) μπορεί να έχει ευνοϊκή επίδραση στην απόδοση της αντίδρασης OCM.



Σχήμα 1.8. Δραστικά είδη οξυγόνου.

Ο τρόπος ενεργοποίησης του δεσμού C-H εξακολουθεί να αποτελεί ένα θέμα για το οποίο έχουν εκφραστεί διαφορετικές απόψεις. Μία ομάδα ερευνητών [21-24], βασίζει τη μελέτη της στο γεγονός ότι οι περισσότεροι καταλύτες της αντίδρασης OCM είναι ισχυρά βασικά οξείδια. Έτσι μέσω αυτού υποστηρίζει την άποψη ότι η αλληλεπίδραση του μεθανίου με την επιφάνεια είναι αντίδραση οξέος-βάσης. Ωστόσο, μια δεύτερη, ομάδα ερευνητών υποστηρίζει ότι το μεθάνιο αντιδρά με κάποιο ενεργό είδος οξυγόνου (όπως O^- ή O_2^{2-}) στην επιφάνεια [25, 26] με αποτέλεσμα την άμεση παραγωγή ριζών μεθυλίου ($CH_3\cdot$) καθώς και επιφανειακών ιόντων υδροξυλίου (OH^-).



Σχήμα 1.9. Συμμετοχή των δραστικών ειδών οξυγόνου στον μηχανισμό της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου προς παραγωγή αιθυλενίου.

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. Αξίζει να αναφερθεί εδώ ότι ανεξαρτήτως του τρόπου, υπάρχει συμφωνία ότι

το πρώτο βήμα της αντίδρασης οδηγεί στην παραγωγή CH_3^- . Στη συνέχεια, από τη σύζευξη των ριζών παράγεται αιθάνιο ή μέσω αλυσιδωτής διαδικασίας οξειδωσης CO και CO_2 .

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

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

Γενικά, για μία αντίδραση ή ένα σύστημα αντιδράσεων, η καταλυτική δράση μπορεί να προέρχεται ή να επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων όπως η κρυσταλλική δομή του καταλύτη, η γεωμετρία και το μέγεθος της προσφερόμενης επιφάνειας, η μοριακή δομή των αντιδρώντων, η θερμοδυναμική σταθερότητα των αντιδρώντων και του καταλύτη, οι ιδιότητες οξέος/βάσεως της επιφάνειας, οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες (είδος και ένταση δεσμών), η ημιαγωγιμότητα, η ύπαρξη πλεγματικών ατελειών, η ύπαρξη διαφορετικών ιόντων (ίσως με διαφορετικά σθένη) ή δομών κ.α. Η συνεισφορά κάθε συνιστώσας είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί διότι, τις περισσότερες φορές, η δράση τους είναι συνδυαστική. Στην περίπτωση της αντίδρασης OCM, μετά από 25 περίπου έτη έρευνας, έχει διευκρινιστεί ο ρόλος ορισμένων τουλάχιστον από τους παράγοντες που επηρεάζουν την καταλυτική δράση.

Σήμερα, από τις τιμές απόδοσης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία της αντίδρασης OCM - για μετατροπή του CH_4 σε ένα βήμα προς C_2H_4 - ελάχιστες υπερβαίνουν το 20%, όπου χαρακτηρίζεται ως μη βιώσιμο για την εμπορική εκμετάλλευση της διεργασίας [16]. Ένας από τους περιοριστικούς παράγοντες για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων θεωρείται το γεγονός ότι ομογενείς αντιδράσεις αέριας φάσης λαμβάνουν χώρα ταυτοχρόνως με τις καταλυτικές αντιδράσεις. Στην πράξη, το πραγματικό πρόβλημα είναι η ανυπαρξία αποδοτικού καταλυτικού συστήματος το οποίο να λειτουργεί σε θερμοκρασίες όπου οι ομογενείς αντιδράσεις είναι αμελητέες. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, οι Takahashi et al. [17] ανέφεραν ότι τρία είναι τα είδη των μετάλλων που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή καταλυτών για την αντίδραση της OCM αυξάνοντας σημαντικά την απόδοση C_2+ . Συγκεκριμένα, τα μέταλλα αλκαλικών γαιών, οι λανθανίδες και τα μέταλλα των ομάδων IIIA, VA και VIIA. Σύμφωνα με δημοσιευμένες μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι η εκλεκτικότητα ως προς C_2+ σχετίζεται άμεσα με τη βασικότητα των καταλυτών, επομένως τα βασικά μεταλλικά οξειδία θεωρούνται κατάλληλοι καταλύτες για την αντίδραση OCM [18,19]. Από την άλλη πλευρά, μονο-μεταλλικά οξειδία ή σύνθετα οξειδία μετάλλων που διαθέτουν επιφανειακές κενές θέσεις οξυγόνου αυξάνουν τον ρυθμό της αντίδρασης μέσω της ενίσχυσης του πληθυσμού των ενδιάμεσων προϊόντων για την αντίδραση OCM και την εκλεκτικότητα ως προς τα επιθυμητά προϊόντα (C_2H_6 και C_2H_4) [20,21]. Έτσι,

καταλυτικά συστήματα όπως La_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 και CeO_2 έχουν μελετηθεί και αξιολογηθεί για την αντίδραση OCM και εμφανίζουν συγκεκριμένη επιλεκτικότητα ως προς C_2^+ [20,21]. Επιπλέον, σε σύνθετα οξειδία λανθανιδών, όπως οι περοβσκίτες ABO_3 ή οξειδία με δομή πυροχλωρίου $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, υπάρχουν άφθονες κενές θέσεις οξυγόνου, οι οποίες δημιουργούν μεγάλη ποσότητα επιφανειακών δραστικών θέσεων οξυγόνου, ευνοϊκών για την αντίδραση OCM [22,23].

1.2.2. Καταλύτες οξειδωτικής σύζευξης μεθανίου

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 ταυτόχρονα 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. Σκοπός αυτής της ενότητας είναι να παρουσιαστούν αρκετά από τα καταλυτικά συστήματα για την αντίδραση OCM με έμφαση στη σύσταση και την καταλυτική τους απόδοση.

Σε μία πρόσφατη ανασκόπηση της βιβλιογραφίας με θέμα την αντίδραση OCM [24] αναφέρεται ότι, από το πλήθος των υλικών που έχουν ερευνηθεί, εύκολα θα σχημάτιζε κάποιος την εντύπωση ότι σχεδόν όλες οι μη πτητικές χημικές ενώσεις (οξειδία) την καταλύουν. Αυτό, βέβαια, δεν είναι αληθές αλλά, είναι γεγονός ότι οι συνδυασμοί των υλικών που έχουν μελετηθεί καθιστούν πολύ δύσκολη την κατάταξη τους σε ευδιάκριτες κατηγορίες. Οι Lee και Oyama [25] ταξινομήσαν όλους τους γνωστούς καταλύτες για την αντίδραση OCM σε οξειδία αναγωγίμων και μη αναγωγίμων μετάλλων και σε τρίτη κατηγορία κατέταξαν τα οξειδία σπανίων γαιών. Τα αναγωγίμα οξειδία 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 οξειδία είναι αποδοτικότερα κάτω από συνθήκες ταυτόχρονης τροφοδοσίας και ενεργά κέντρα θεωρούνται τα είδη O^\cdot . Τα οξειδία των σπανίων γαιών έχουν κοινά χαρακτηριστικά με τα μη αναγωγίμα οξειδία- με εξαίρεση τα οξειδία 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^-). Οι στερεοί ηλεκτρολύτες θα πρέπει να καταχωρηθούν σε ξεχωριστή κατηγορία αν και παρουσιάζουν ομοιότητες με τα αναγωγίμα οξειδία.

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 - που καθορίζεται από την επιφανειακή φάση - 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

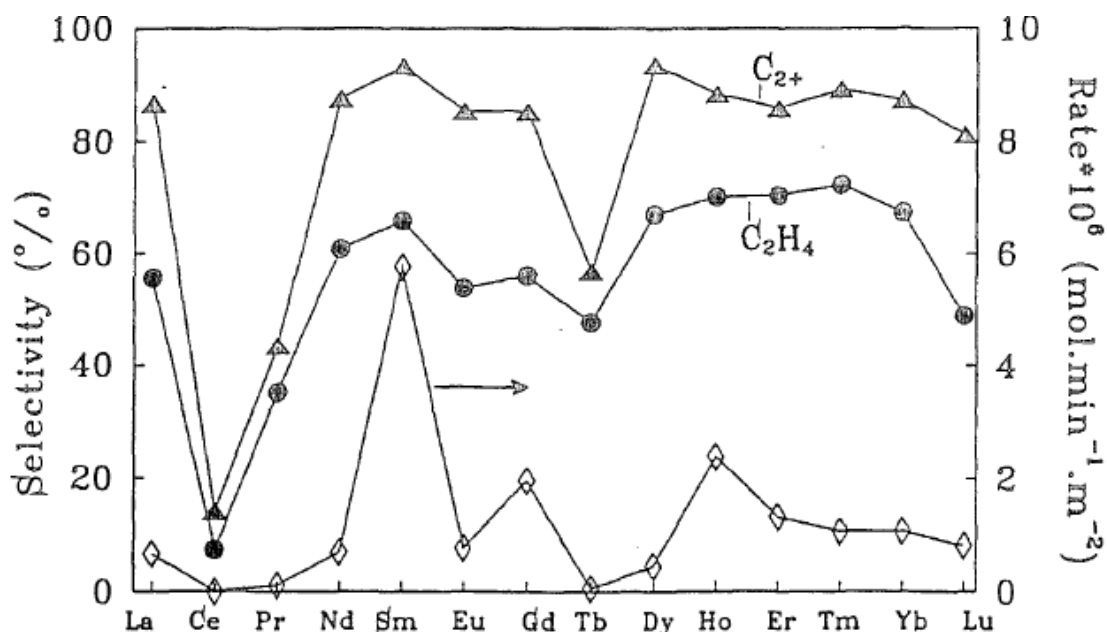
καταλυτικά συστήματα με χαμηλή περιεκτικότητα προωθητή αποτελούνται συνήθως από μία φάση με αποτέλεσμα την ευχερέστερη μελέτη των ενεργών κέντρων.

Πίνακας 2.1 Καταλυτική συμπεριφορά υλικών με διαφορετικές συγκεντρώσεις ενισχυτή κάτω από συνθήκες OCM αντίδρασης. $T=1023\text{ K}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 30/15/55$, $X_{\text{CH}_4} < 3\%$ [26].

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	-

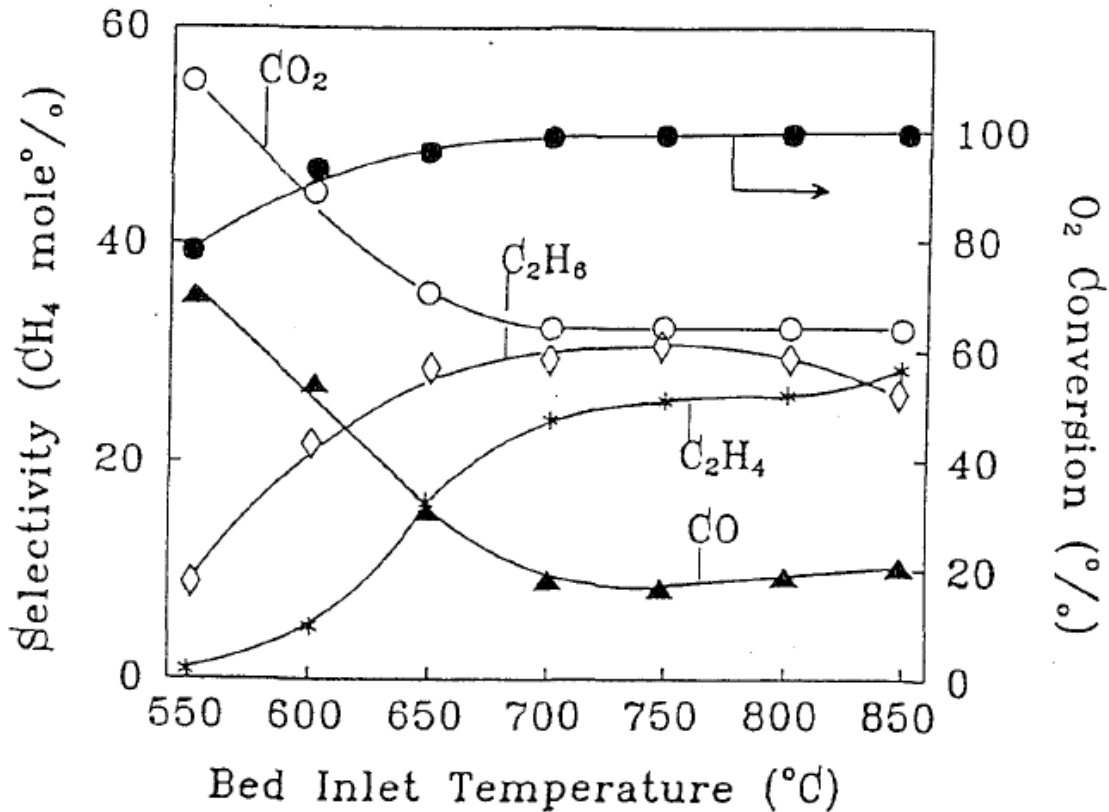
1.2.3. Καταλύτες με Λανθανίδες και Ακτινίδες

Σε μια από τις δημοσιευμένες εργασίες της βιβλιογραφίας σχετική με τους καταλύτες της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου που έχουν μελετηθεί, οι Amenomiya et al. [27] θεωρούν ότι οι καταλύτες με στοιχεία της σειράς των λανθανιδών είναι αυτοί που υπόσχονται τα περισσότερα για τη μελλοντική εξέλιξη της αντίδρασης OCM. Οι μελέτες των Otsuka et al. [28,29] αναφέρονται σε σχεδόν όλα τα οξειδία των λανθανιδών και στο Σχήμα 1.10 παρουσιάζονται ορισμένα από τα αποτελέσματα, τόσο ως προς την ενεργότητα όσο και ως προς την εκλεκτικότητα (ολική και αιθυλενίου).



Σχήμα 1.10. Ενεργότητα και εκλεκτικότητα (ολική και αιθυλενίου) των οξειδίων με στοιχεία της σειράς των λανθανιδών [28].

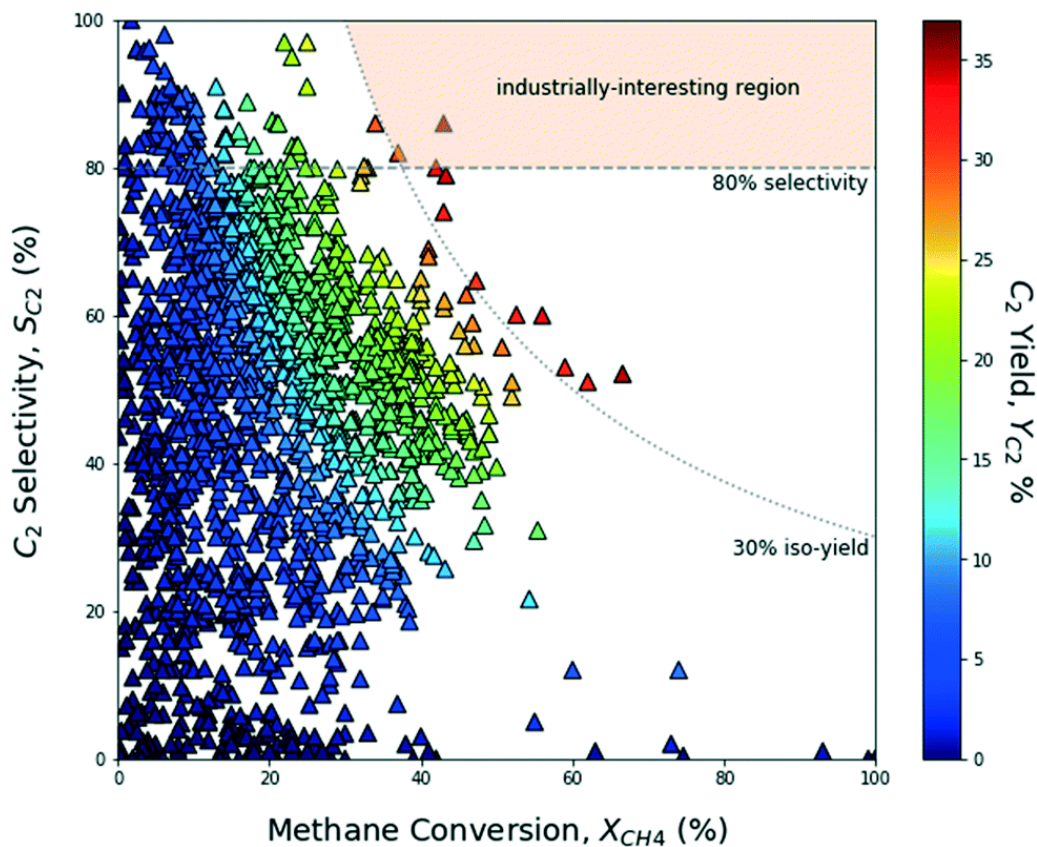
Οι εκλεκτικότητες για τους καταλύτες Sm_2O_3 και Dy_2O_3 ήταν περίπου 93% και παραμένουν μέχρι σήμερα από τις υψηλότερες που έχουν αναφερθεί, αν και η τροφοδοσία του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια των πειραμάτων βρισκόνταν σε συνθήκες υψηλής αραιώσης, περίπου 83% σε ήλιο και οι αντίστοιχες μετατροπές μεθανίου βρισκόταν περίπου στο 5%. Επιπρόσθετα, έχουν δοκιμαστεί και έχει βρεθεί ότι και άλλα οξείδια παρουσίασαν εκλεκτικότητες μεγαλύτερες από 75% με εξαίρεση αυτά του CeO_2 , Pr_2O_3 και Tb . Συγκεκριμένα για το Sm_2O_3 ως καταλύτη παρουσίασε αξιοσημείωτη καταλυτική σταθερότητα. Οι συγγραφείς ανέφεραν ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ότι δεν παρατηρήθηκε σημαντική απενεργοποίηση στους 700°C κατά τη διάρκεια πειράματος των 180 h [29]. Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της δημοσιευμένης εργασίας της ερευνητικής ομάδας των DeBoy και Hicks [30]. Κάτω από διαφορετικές πειραματικές συνθήκες τροφοδοσίας ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 30/5/65$) τα οξείδια των λανθανιδών παρουσίασαν εκλεκτικότητες μεγαλύτερες από 55% με εξαίρεση τα CeO_2 και Pr_6O_{11} . Στην ίδια εργασία μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην καταλυτική δραστηριότητα του καταλυτικού συστήματος La_2O_3 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.11.



Σχήμα 1.11. Μετατροπή O₂ και μερικές εκλεκτικότητες (CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆) με καταλύτη La₂O₃ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης [30].

Από το Σχήμα 1.11. φαίνεται ότι η κατανομή προϊόντων παρέμεινε σταθερή στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 700-850°C και συγκεκριμένα με ποσοστά $\approx 30\%$ C₂H₆, $\approx 25\%$ C₂H₄, $\approx 32\%$ CO₂ 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 CO₂. Επίσης, το καταλυτικό σύστημα La₂O₃ μελετήθηκε και από την ερευνητική ομάδα του Lunsford [31]. Με την τεχνική MIESR (matrix isolation electron spin resonance) μετρήθηκε η παραγωγή ριζών μεθυλίου (CH₃·) και βρέθηκε ότι ήταν 4 φορές μεγαλύτερη συγκριτικά με τον καταλύτη Li/MgO στη θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 500-600°C. Καθώς η παραγωγή ριζών μεθυλίου και η ενεργότητα βρέθηκε να συμβαδίζουν, ο καταλύτης La₂O₃ ήταν 8 φορές πιο ενεργός από τον Li/MgO στους 625°C και με όμοιες μερικές πιέσεις CH₄ και O₂. Παρόλα αυτά, ο καταλύτης Li/MgO βρέθηκε πιο εκλεκτικός από το La₂O₃ όταν η μετατροπή μεθανίου διατηρήθηκε στα επίπεδα χαμηλότερα του 4% αν και ο τελευταίος υπερτερούσε σε σταθερότητα. Σε μεταγενέστερη εργασία ο Lunsford και οι συνεργάτες του [32] υποστηρίζαν ότι η δραστηριότητα ως προς την μετατροπή του μεθανίου ακολουθεί τη σειρά: Nd₂O₃ > La₂O₃ > Sm₂O₃ > Dy₂O₃ > CeO₂, που έρχεται σε αντίθεση με την άποψη της εργασίας των Otsuka et al [28]. Οι συγκεκριμένοι συγγραφείς ανέφεραν ότι ο καταλύτης Sm₂O₃ είναι ο πιο ενεργός και ο πιο αποδοτικός. Οι διαφορές αυτές ερμηνεύθηκαν, αφενός με το είδος της προκατεργασίας των δειγμάτων (hydrothermal treatment) και αφετέρου με

την δυνατότητα ύπαρξης και μελέτης των οξειδίων των λανθανιδών με διαφορετική κρυσταλλική δομή. Για παράδειγμα, οι Rosynek et al [33] αναφέρουν ότι παρουσία νερού κατά την διάρκεια της αντίδρασης, λαμβάνει χώρα η πλήρης υδρόλυση του La_2O_3 προς $\text{La}(\text{OH})_3$, το οποίο οδηγείται προς αποσύνθεση ξανά προς La_2O_3 και στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Αυτό δεν ισχύει για τα υδροξείδια των στοιχείων της σειράς των λανθανιδών στον περιοδικό πίνακα (Dy_2O_3 ως Lu_2O_3) λόγω της αυξανόμενης βασικότητας κατά μήκος της σειράς. Τα οξείδια της σειράς των λανθανιδών κρυσταλλώνονται σε δύο δομές στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 600-700°C. Έτσι, το Sm_2O_3 μπορεί να υφίσταται ως μονοκλινές ή κυβικό. Η μονοκλινής δομή είναι σταθερή ενώ η κυβική είναι ασταθής σε θερμοκρασίες πάνω από τους $\approx 900^\circ\text{C}$ και μετασχηματίζεται - αντιστρεπτά - προς τη μονοκλινή δομή [34,35], που έχει αποδειχθεί λιγότερο αποτελεσματική κάτω από συνθήκες αντίδρασης OCM.



Σχήμα 1.12. Μετατροπή μεθανίου, εκλεκτικότητα και απόδοση σε υδρογονάνθρακες C_2+ διαφόρων καταλυτικών συστημάτων.

Ένα άλλο θέμα που έχει απασχολήσει αρκετές ερευνητικές ομάδες είναι η μειωμένη καταλυτικής δραστηριότητα των οξειδίων των Ce, Pr και Tb [28,32]. Οι ερμηνείες συγκλίνουν στην άποψη ότι οι διαφοροποιήσεις που προκύπτουν οφείλονται στις πολλαπλές οξειδωτικές καταστάσεις (+3, +4) των συγκεκριμένων στοιχείων.

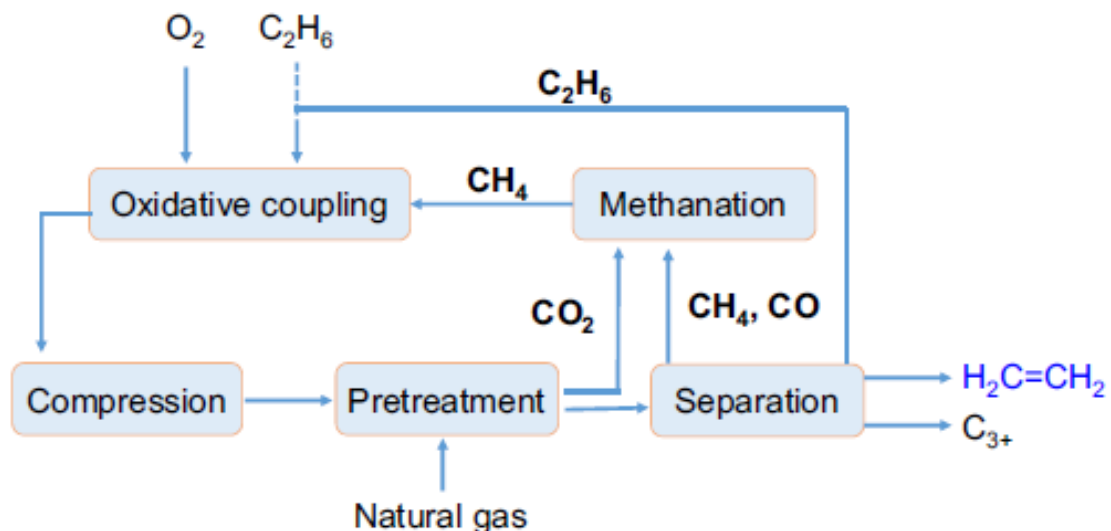
Στο Σχήμα 1.12 παρουσιάζεται η καταγραφή της καταλυτικής δραστηριότητας ως προς την αντίδραση της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου διαφόρων καταλυτικών συστημάτων από τον Schmack et al. [36]. Συγκεκριμένα απεικονίζεται η

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 αντίδρασης της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου θα πρέπει η απόδοση σε C_2+ να ξεπερνά το 30%.

Σελίδα εσκεμμένα κενή

1.3. Εφαρμογή της διεργασίας Οξειδωτική Σύζευξη μεθανίου

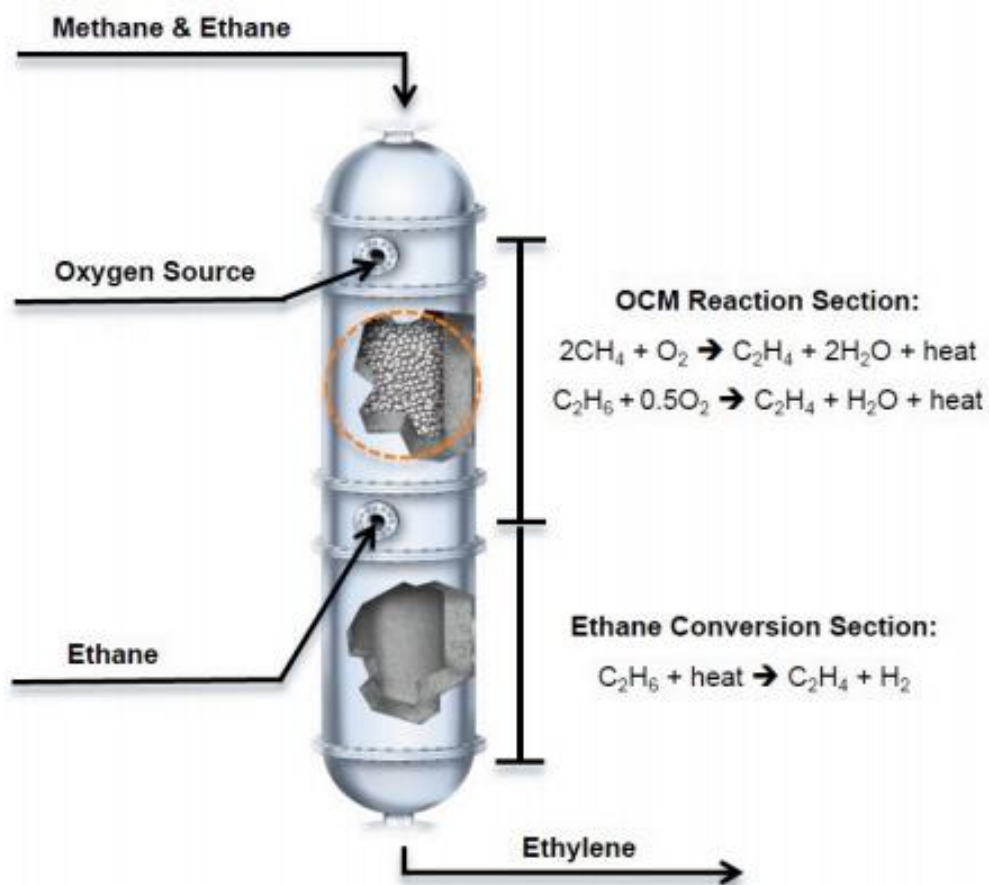
Στο Σχήμα 1.13 παρουσιάζεται μια τυπική προσέγγιση για το πως εφαρμόζεται σήμερα στην χημική βιομηχανία η αντίδραση της OCM από την εταιρεία Siluria. Όπως παρατηρείται η πρώτη ύλη (δηλ. το φυσικό αέριο) επεξεργάζεται πρώτα για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ακαθαρσιών που θα μπορούσαν να επηρεάσουν την αντίδραση που μας ενδιαφέρει. Επιπρόσθετα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης απαιτείται καθαρό οξυγόνο ή συγκεκριμένης αραίωσης οξυγόνο. Όπως φαίνεται, το αιθάνιο που παράγεται κατά τη διάρκεια της διεργασία 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 1.13, η προσέγγιση της εταιρείας Siluria περιλαμβάνει εκτός από τον αντιδραστήρα που πραγματοποιεί την αντίδραση της οξειδωτικής σύζευξης (Σχήμα 1.14), 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 1.13. Διεργασία που εφαρμόζει την αντίδραση της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου ανεπτυγμένη από την εταιρία Siluria [37].

Αν και 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. Από την άποψη αυτή, η τεχνολογία μπορεί να ωφελήσει πολλές χώρες παγκοσμίως. Ωστόσο, η μεταβολή της συγκέντρωσης και της σύστασης του σχιστολιθικού αερίου από ένα μέρος σε ένα άλλο θα μπορούσε να διαφέρει αισθητά. Η τυπική σύνθεση σχιστολιθικού αερίου από το κοιτάσμα Barnett στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής περιλαμβάνει 80-94% μεθάνιο, 2-8% αιθάνιο /

αιθυλένιο, 0-2% προπάνιο / προπυλένιο, 1-2% διοξείδιο του άνθρακα και 1-8% αέριο άζωτο ενώ το κοιτάσμα Marcellus συνήθως περιέχουν <1% άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα [38]. Διάφορα κοιτάσματα σε άλλα μέρη του κόσμου περιέχουν επίσης μεγάλη συγκέντρωση σε υδρόθειο ή άλλες ακαθαρσίες που πρέπει να αφαιρεθούν πριν από την αξιοποίηση [39]. 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.

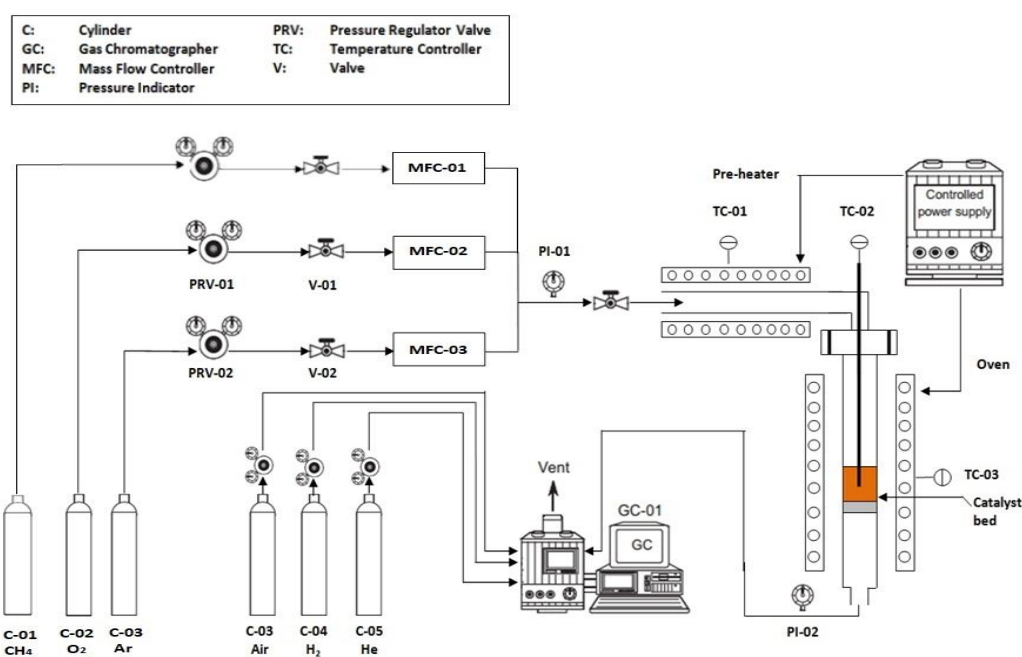


Σχήμα 1.14. Αντιδραστήρας οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου κατασκευασμένος από την εταιρεία Siluria για την παραγωγή του αιθυλενίου [40].

1.4. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.4.1. Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της καταλυτικής δραστηρότητας περιλαμβάνει το σύστημα τροφοδοσίας των αερίων, το σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης των προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα (Σχήμα 1.15). Συγκεκριμένα, η αντίδραση της OCM πραγματοποιείται σε ένα σύστημα αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης συνεχούς ροής που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή καταλυτικών διεργασιών εργαστηριακής, ημι-πilotικής κλίμακας και pilotικής κλίμακας.



Σχήμα 1.15. Σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης για την αντίδραση της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου.

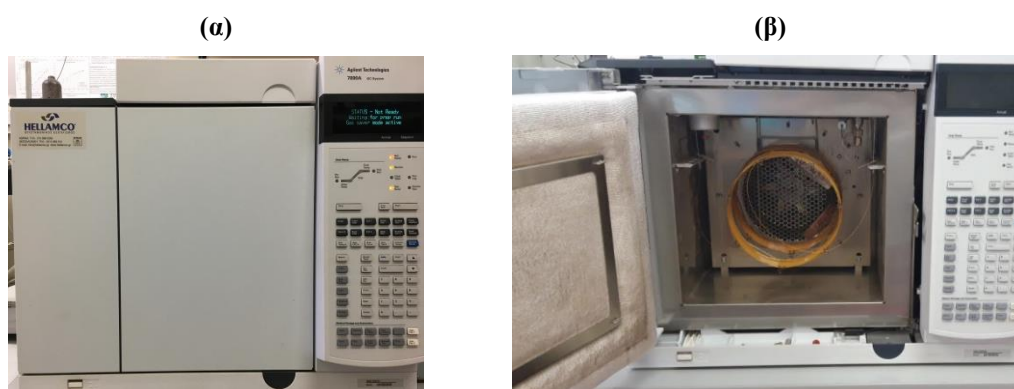
Πρόκειται για ένα σύστημα ισόθερμης ροής με πληρωτικό υλικό (καταλύτης), τοποθετημένο μέσα σε ένα ηλεκτρικό φούρνο, η θερμοκρασία του οποίου ελέγχεται με τη χρήση θερμοστοιχείου τύπου K. Επίσης, πρόκειται για ένα σύστημα (Σχήμα 1.16) υψηλής θερμοκρασίας (έως 900°C) και πίεσης (έως 4 bar) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα καταλυτικών διεργασιών, καθώς χαρακτηρίζεται από την ικανότητα του να συνυπάρχουν τρεις φάσεις ταυτόχρονα: η υγρή (νερό) σε περίπτωση ατμο-αναμόρφωσης, η αέρια (π.χ.: CH₄/O₂) και η στερεή (καταλύτης).



Σχήμα 1.16. Σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης.

1.4.2. Σύστημα ανάλυσης αέριων

Το σύστημα ανάλυσης των αέριων προϊόντων περιλαμβάνει αέριο χρωματογράφο (Agilent 7890A) εξοπλισμένο με δύο στήλες (HP-plot Q και HP-molesieve) και δύο ανιχνευτές (Σχήμα 1.17), ήτοι ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID), που λειτουργεί χρησιμοποιώντας σαν φέρον αέριο το He. Ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιείται, κατά κύριο λόγο, για τον διαχωρισμό των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης, ήτοι: C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 , CO , CO_2 και Ar .



Σχήμα 1.17. Συστήματα ανάλυσης αέριων προϊόντων: (α) Αέριος χρωματογράφος 7890A και (β) Τριχοειδή στήλης αέριου χρωματογράφου.

1.4.3. Υπολογισμοί καταλυτικής δραστηρότητας

Η ικανότητα ενός καταλύτη να αυξάνει το ρυθμό μιας αντίδρασης ονομάζεται καταλυτική δραστηρότητα (catalytic activity). Το πιο συχνό μέτρο καταλυτικής δραστηρότητας είναι η μετατροπή (conversion, %) της αντιδρώσας ουσίας. Ωστόσο, το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό ενός καταλύτη είναι η εκλεκτικότητα (selectivity, %) του και η απόδοση (yield, %) ως προς μια ορισμένη κατεύθυνση, δηλαδή ως προς την παραγωγή ενός ή περισσοτέρων προϊόντων. Συγκεκριμένα, η μετατροπή CH_4 , η εκλεκτικότητα ως προς CO_x (CO_2 και CO) και η εκλεκτικότητα, παραγωγή ως προς C_2H_4 ή/και C_2H_6 (S_{C_2} , Y_{C_2}) και η μοριακή αναλογία C_2H_4/C_2H_6 προσδιορίζονται σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^{in} - F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{in}} \times 100\% \quad (6)$$

$$S_{CO_x} = \frac{C_{CO}^{out} + C_{CO_2}^{out}}{C_{CO}^{out} + C_{CO_2}^{out} + 2 * C_{C_2H_6}^{out} + 2 * C_{C_2H_4}^{out}} \times 100\% \quad (7)$$

$$S_{C_2} = \frac{2 * C_{C_2H_6}^{out} + 2 * C_{C_2H_4}^{out}}{C_{CO}^{out} + C_{CO_2}^{out} + 2 * C_{C_2H_6}^{out} + 2 * C_{C_2H_4}^{out}} \times 100\% \quad (8)$$

$$Y_{C_2} = \frac{X_{CH_4} * S_{C_2}}{100} \quad (9)$$

$$Molar\ ratio = \frac{C_{C_2H_4}^{out}}{C_{C_2H_6}^{out}} \quad (10)$$

1.4.4. Πρωτόκολλο μετρήσεων

Οι καταλυτικές δοκιμές (testing) πραγματοποιούνται σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης (0.312 I.D. x 0.562 O.D. x 6"). Η καταλυτική κλίνη αποτελείται από μια βάση quartz wool και την ποσότητα του καταλύτη. Αρχικά πραγματοποιείται οξείδωση (ενεργοποίηση) του καταλύτη υπό ροή 20% O₂/ Ar για 1 hr στους 600°C και παροχή 50 mL min⁻¹. Η συνολική ροή της τροφοδοσίας που χρησιμοποιείται είναι 50 mL min⁻¹, αποτελούμενη από αέριο μείγμα 40% CH₄ / 10% CO₂ / 50% Ar, που αντιστοιχεί σε ταχύτητα χώρου (WHSV) ίση με 10.000 mL g⁻¹ h⁻¹. Μετά την ενεργοποίηση, η θερμοκρασία μειώνεται στους 500°C υπό ροή Ar (20 mL min⁻¹). Στη συνέχεια το μείγμα της αντίδρασης (CH₄ / O₂ / Ar) εισάγεται στον αντιδραστήρα και η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξάνεται σταδιακά μέχρι τους 800°C, παραμένοντας για 45 λεπτά σε κάθε θερμοκρασία για να εξασφαλιστεί η σταθερή κατάσταση (steady state) της αντίδρασης. Η συγκεκριμένη πειραματική διάταξη αναφέρεται ως πρωτόκολλο #1. Για τα πειράματα σταθερότητας ακολουθείται αρχικά παρόμοια διαδικασία με το πρωτόκολλο #1, η μόνη διαφορά είναι η θερμοκρασία αντίδρασης των 775°C έως και 8 ώρες (πρωτόκολλο #2). Οι μετρήσεις στον αέριο χρωματογράφο πραγματοποιούνταν κάθε μία (1) ώρα.

1.4.5. Πειραματική Διαδικασία

Στην παρούσα εργαστηριακή άσκηση θα μελετηθεί η παραγωγή C₂H₄ και C₂H₆ μέσω της οξειδωτικής σύζευξης του CH₄ χρησιμοποιώντας καταλύτες οι οποίοι

παρασκευάστηκαν με διάφορες τεχνικές, όπως υγρός και ξηρός εμποτισμός, ισορροπία-εναπόθεση-διήθηση και συγκαταβύθιση.

- Βήμα 1: Ζυγίζουμε 0.24 g καταλύτη στον εργαστηριακό ζυγό, χρησιμοποιώντας ένα ποτήρι ζέσεως 50 mL, αφού πρώτα βρήκαμε το απόβάρο του. Τοποθετούμε quartz wool στον αντιδραστήρα και τον καταλύτη που έχουμε ζυγίσει με τη βοήθεια κωνικού χωνιού.
- Βήμα 2: Τοποθετούμε τον αντιδραστήρα στη μονάδα. Ελέγχουμε τη μονάδα για διαρροές και συνεχίζουμε με την ενεργοποίηση του καταλύτη υπό ροή 20% O₂/Ar 50 mL min⁻¹ για 1 h σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 60°C.
- Βήμα 3: Μετά το τέλος της αναγωγής, ρυθμίζουμε τις ροές των αερίων τροφοδοσίας (50 mL min⁻¹ Ar, 40 mL min⁻¹ CH₄ και 10 mL min⁻¹ O₂) χρησιμοποιώντας bubble flowmeter. Αφού έχουμε βάλει σε λειτουργία τον αέριο χρωματογράφο παίρνουμε by pass, για να ελέγξουμε ότι οι ροές των αερίων είναι οι επιθυμητές.
- Βήμα 4: Κατεβάζουμε τη θερμοκρασία στους 500°C. Τροφοδοτούμε τα αέρια στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και περιμένουμε 20 λεπτά ώστε να επέλθουν μόνιμες συνθήκες. Οι μετρήσεις των αερίων προϊόντων πραγματοποιούνται στον αέριο χρωματογράφο κάθε είκοσι (20) λεπτά έως τους 800°C.
- Βήμα 5: Τέλος, αφού έχουμε πάρει και την τελευταία μέτρηση στους 800°C, σταματάμε την αέρια τροφοδοσία. Συνεχίζουμε με καθαρισμό της μονάδας για 20 λεπτά υπό ροή Ar.

ΕΠΙΛΥΣΗ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

Άσκηση 1: Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αέριων προϊόντων και αντιδρώντων όπως ελήφθησαν από τον αέριο χρωματογράφο για τον καταλύτη 3%Li/CeO₂ στην της οξειδωτικής σύζευξης του CH₄. Το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης ήταν 500-800°C. Επιπλέον, σας δίδεται η αρχική σύσταση της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα.

- i. Να υπολογίσετε την μετατροπή του CH₄, την απόδοση και την εκλεκτικότητα σε C₂+ και τον μοριακό λόγο C₂H₄/C₂H₆ σε κάθε θερμοκρασία αντίδρασης σύμφωνα με τις εξισώσεις που σας έχουν δοθεί.

Πίνακας 1. Σύσταση τροφοδοσίας της οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου στην είσοδο του αντιδραστήρα.

A/A	Συστατικό	% κ.ο.
1	O ₂	10.0
2	CH ₄	40.0
3	Ar	50.0
	Total:	100.00

Πίνακας 2. Σύσταση αέριων προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Temp.	CO ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	C ₂ H ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	Total
500	0	0.129	33.879	0	0	34.008
550	0	0.259	37.177	0	0	37.436
600	0	0.425	36.838	0	0.156	37.419
650	0	0.564	35.446	0	0.454	36.464
680	0	0.564	33.997	0	0.875	35.436
700	0.144	0.506	33.428	0.240	1.159	35.477
720	0.821	0.536	32.525	0.484	1.210	35.576
740	1.176	0.517	32.273	0.658	1.219	35.843
760	1.169	0.486	32.221	0.774	1.245	35.895
780	1.097	0.491	32.115	0.847	1.232	35.782
800	1.093	0.515	32.124	0.896	1.194	35.822

Άσκηση 2: Σε ένα πείραμα μακροχρόνιας διάρκειας για την παραγωγή αιθυλενίου πάρθηκαν οι τιμές της μετατροπής του CH_4 (X_{CH_4} , %). Να υπολογισθούν, με τη βοήθεια των φύλλων υπολογισμού τα όρια εμπιστοσύνης του μέσου όρου για στάθμη εμπιστοσύνης 95% σύμφωνα με τις οδηγίες που θα σας δοθούν.

Πίνακας 1. Τιμές μετατροπής CH_4 .

A/A	Time (hr)	Μετατροπή CH_4 (%)
1	0	20.2
2	1	22.4
3	2	19.7
4	3	18.5
5	4	17.3
6	5	30.5
7	6	21.2
8	7	22.4

Πίνακας 2. Φύλλο Υπολογισμού.

A/A	$X_{\text{CH}_4, \text{av}}$	$X_{\text{CH}_4} - X_{\text{CH}_4, \text{av}}$	$(X_{\text{CH}_4} - X_{\text{CH}_4, \text{av}})^2$	$\Sigma(X_{\text{CH}_4} - X_{\text{CH}_4, \text{av}})^2$	s	Διάστημα Εμπιστοσύνης

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. <https://www.huffingtonpost.gr>
2. Προηγμένοι αντιδραστήρες μερικής οξείδωσης του μεθανίου προς αέριο σύνθεσης, Διδακτορική Διατριβή, Αθηνά Πίγκα, 2003
3. Keller G.E., Bhasin M.M., Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts. *J. Catal.*, 73 (1982) 9-19.
4. Ito T., Lunsford J.H., Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide. *Nature*, 314 (1985) 721-722.
5. Lee M.R., Park M.-J., Jeon W., Choi J.-W., Suh Y.-W., Jin Suh D., A kinetic model for the oxidative coupling of methane over $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$. *Fuel Process. Technol.*, 96 (2012) 175-182.
6. Charisiou N.D., Siakavelas G., Tzounis L., Sebastian V., Monzon A., Baker M.A., Hinder S.J., Polychronopoulou K., Yentekakis I.V., Goula M.A., An in depth investigation of deactivation through carbon formation during the biogas dry reforming reaction for Ni supported on modified with CeO_2 and La_2O_3 zirconia catalysts. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 43 (2018) 18955-18976.
7. Sim Y., Kwon D., An S., Ha J.-M., Oh T.-S., Jung J. C. Catalytic behavior of ABO_3 perovskites in the oxidative coupling of methane. *Mol. Catal.*, 489 (2020) 110925.
8. Zhang Y., Xu J., Xu X., Xi R., Liu Y., Fang X., Wang X., Tailoring $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ catalysts for low temperature oxidative coupling of methane by optimizing the preparation method. *Catal. Today – In Press*
9. Beck B., Fleischer V., Arndt S., Hevia M.G., Urakawa A., Hugo P., Schomäcker R., Oxidative coupling of methane - A complex surface/gas phase mechanism with strong impact on the reaction engineering. *Catal. Today* 228 (2014) 212-218.
10. Lomonosov V.I., Sinev M.Y., Oxidative coupling of methane: Mechanism and kinetics. *Kinet. Catal.*, 57 (2016) 647-676.
11. Pak S., Qiu P., Lunsford J.H., Elementary Reactions in the Oxidative Coupling of Methane over $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{MgO}$ Catalysts. *J.Catal.*, 179 (1998) 222.
12. Οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου προς ανώτερους υδρογονάνθρακες, Διδακτορική διατριβή, Δημήτριος Παπαγεωργίου, 1995
13. Maitra A.M., *Appi. Catal*, 104 (1993) 11.
14. Shell Briefing Service, "Liquefied Natural Gas", No 4 (1994).
15. Asinger F., "Paraffins Chemistry and Technology", Pergamon Press (London), (1968).
16. Schucker R.C., Derrickson K.J., Ali A., Caton N.J., The effect of strontium content on the activity and selectivity of Sr-doped La_2O_3 catalysts in oxidative coupling of methane. *Appl. Catal. A – Gen.* 607 (2020) 117827.
17. Takahashi K., Miyazato I., Nishimura S., Ohyama J., The Rise of Catalyst informatics: Towards Catalyst Genomics. *ChemCatChem*, 10 (2018) 3223-3228.
18. Gu S., Oh H.-S., Choi J.-W., Suh D.J., Jae J., Choi J., J.-M. Ha J.-M., Effects of metal or metal oxide additives on oxidative coupling of methane using $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalysts: Reducibility of metal additives to manipulate the catalytic activity. *Appl. Catal. A Gen.*, 562 (2018) 114-119.

19. Maksimov N.G., Selyutin G.E., Anshits A.G., Kondratenko E.V., Roguleva V.G., The influence of defect nature on catalytic performance of Li, Na-doped MgO, CaO and SrO in the oxidative coupling of methane. *Catal. Today*, 42 (1998) 279-281.
20. Levan T., Che M., Kermarec M., Louis C., Tatibouet J.M., *Catal. Lett.*, 6 (1990) 395-400.
21. Sugiyama S., Matsumura Y., Moffat J.B., A Comparative Study of the Oxides of Lanthanum, Cerium, Praseodymium, and Samarium as Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Methane in the Presence and Absence of Carbon Tetrachloride. *J. Catal.*, 139 (1993) 338-350.
22. Ivanov D.V., Isupova L.A., Gerasimov E.Y., Dovlitova L.S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P., Oxidative methane coupling over Mg, Al, Ca, Ba, Pb-promoted SrTiO₃ and Sr₂TiO₄: Influence of surface composition and microstructure. *Appl. Catal. A Gen.*, 485 (2014) 10-19A.
23. Farsi A., Ghader S., Moradi A., Mansouri S.S., Shadravan V., A simple kinetic model for oxidative coupling of methane over La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} nanocatalyst. *J. Nat. Gas Chem.*, 20 (2011) 325-333.
24. Solymosi F., Kutsan G., Erdohelyi A., *Catal. Lett.*, 11 (1991) 149.
25. Ashcroft A.T., Cheetham A.K., Green M.L.H., Vernon P.D.F., *Nature*, 352 (1991) 225.
26. Prettre M., Eichner C., Perrin M., *Trans. Faraday Soc*, 43 (1946) 335.
27. Walsh D.E., Han S., Palermo R.E. *Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1991) 1259.
28. Schoofs G.R., Arumainayagam C.R., McMaster M.C., Madix R.J., *Surf. Sci.*, 215 (1989) 1.
29. Frennet A., Lienard G., *Calai. Rev. Sci. Eng.*, 10 (1974) 37
30. Van Der Zwet G.P., Hendriks P.A.J.M., Van Santen R.A., *Catalysis Today*, 4 (1989) 365.
31. Schouten F.C., Gijzeman O.L.J., Bootsma G.A., *Surf. Sci.*, 87 (1979) 1.
32. Stewart C.N., Ehrlich G., *Chem. Phys.*, 62 (1975) 4672.
33. Brass S.G., Ehrlich G., *Surf. Sci.*, 187 (1987) 21.
34. Brass S.G., Ehrlich G., *Surf. Sci.*, 191 (1987) L819.
35. Lee M.B., Yang Q.Y., Ceyer S.T., *Chem. Phys.*, 87 (1987) 2724.
36. Schmack R., Friedrich A., Kondratenko E.V., J. Polte, A. Werwatz and R. Kraehnert, 549 *Nature Communications*, 10 (2019) 441.
37. Galadima A., Muraza O., Revisiting the oxidative coupling of methane to ethylene in the golden period of shale gas: A review. *J. Ind. Engin. Chem.* 37 (2016) 1-13.
38. Ronald D.M.J., Hill J., Zumberge J., Henry M., Pollastro R.M., *AAPG Bull.* 91 (2007) 445.
39. Varma A.K., Hazra B., Samad S.K., Panda S., Mendhe V.A., *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 21 (2014) 1138
40. Low-Energy, Low-Cost Production of Ethylene by Low Temperature Oxidative Coupling of Methane Final Technical Report