

การศึกษาเชิงตัวเลขเพื่อเพิ่มผลได้ของอีเทนจากปฏิกิริยาควบคู่ของมีเทน
แบบออกซิเดชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุสองชั้น
NUMERICAL STUDY ON ENHANCING C₂ YIELDS FROM
OXIDATIVE COUPLING OF METHANE IN A PACKED BED REACTOR
USING DOUBLE LAYER LOADING STRATEGY



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL-2019-EN-M-220-117

การศึกษาเชิงตัวเลขเพื่อเพิ่มผลได้ของอีเทนจากปฏิกิริยาควบคู่ของมีเทน
แบบออกซิเดชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุสองชั้น
NUMERICAL STUDY ON ENHANCING C₂ YIELDS FROM
OXIDATIVE COUPLING OF METHANE IN A PACKED BED REACTOR
USING DOUBLE LAYER LOADING STRATEGY



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL-2019-EN-M-220-117

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

NUMERICAL STUDY ON ENHANCING C₂ YIELDS FROM
OXIDATIVE COUPLING OF METHANE IN A PACKED BED REACTOR
USING DOUBLE LAYER LOADING STRATEGY

THANUTCHAPORN BHAMARASUTA

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2019

KMITL-2019-EN-M-220-117

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2019

FACULTY OF ENGINEERING

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADGRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาเชิงตัวเลขเพื่อเพิ่มผลได้ของอีเทนจากปฏิกิริยาควบคู่ของมีเทนแบบออกซิเดชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตบรจสองชั้น
นักศึกษา	นางสาวธนัชพร ภมรสุต
รหัสประจำตัว	60601077
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2562
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันมีความพยายามในการนำมีเทนไปใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตเชื้อเพลิงและสารเคมีอย่างกว้างขวาง ปฏิกิริยาการควบรวมมีเทนเชิงออกซิเดชัน (Oxidative coupling of methane: OCM) เพื่อเปลี่ยนมีเทนเป็นสารผสมของเอทิลีนและอีเทน (C_2) เป็นปฏิกิริยาหนึ่งที่มีความเป็นไปได้สูงในการใช้ประโยชน์จากมีเทน อย่างไรก็ตามกระบวนการ OCM ยังมีข้อจำกัดสำคัญ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการพัฒนาขึ้น ยังให้ค่าการเลือกเกิดและผลได้ของผลิตภัณฑ์ C_2 ต่ำ ไม่คุ้มค่าเชิงเศรษฐศาสตร์ งานวิจัยฉบับนี้จะสร้างแบบจำลองเชิงคณิตศาสตร์แบบ 1 มิติของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตบรจซึ่งภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว (SB) และสองชนิดที่มีสมบัติต่างกันเป็นเบตสองชั้นต่อเนื่องกัน (DB) เพื่อพิจารณาความเป็นไปได้ในการเพิ่มผลได้ของ C_2 ด้วยแนวทางการจัดเรียงตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ โดยพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา La_2O_3/CaO (LC) และ $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ (MN) ที่มีความว่องไวและค่าการเลือกเกิด C_2 สูง เครื่องปฏิกรณ์ที่ศึกษาปฏิบัติงานภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่และความร้อนคงที่ มีเวลาเชิงสเปคตที่ ($1.25 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$) อุณหภูมิเข้าตั้งแต่ 1,023 ถึง 1,223 K อัตราส่วนระหว่างมีเทนและออกซิเจนในสายป้อน ตั้งแต่ 2 ถึง 10 และอัตราส่วนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา LC ตั้งแต่ 0.2 ถึง 0.8 ผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่า ภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตบรจสองชั้นต่อเนื่องกันไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิต C_2 ได้ เมื่อเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตบรจชั้นเดียว อย่างไรก็ตามภายใต้สภาวะความร้อนคงที่ การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตบรจสองชั้นต่อเนื่องกันสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิต C_2 ได้ เมื่อบรรจุ LC ในเบตชั้นแรกและ MN ในเบตชั้นถัดมา (DB_{LC-MN}) และกำหนดสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดอย่างเหมาะสม นอกจากนี้การใช้ DB_{LC-MN} ยังสามารถลดการเพิ่มอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งเป็นผลจากความร้อนสะสมภายในเครื่องปฏิกรณ์ลงได้ และยังทำให้สัดส่วนของมีเทนที่ทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ (C_2) เพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่สัดส่วนของมีเทนที่เปลี่ยนเป็นสารประกอบออกไซด์ของคาร์บอนลดน้อยลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis	NUMERICAL STUDY ON ENHANCING C ₂ YIELDS FROM OXIDATIVE COUPLING OF METHANE IN A PACKED BED REACTOR USING DOUBLE LAYER LOADING STRATEGY
Student	Miss Thanutchaporn Bhamarasuta
Student ID.	60601077
Degree	Master of Engineering
Program	Chemical Engineering
Year	2019
Thesis Advisor	Assoc.Prof.Dr.Duangkamol Na-Ranong

ABSTRACT

Methane (CH₄) has been recently focused as an alternative raw material to produce fuels and chemical feedstocks. Oxidative coupling of methane (OCM) is a promising route for converting methane to ethylene and ethane (C₂). However, implement of OCM process has limitation due to low selectivity and yield of C₂ of catalysts. In this study, a pseudo homogeneous one-dimension model was established for conventional reactor packed with single catalyst (SB) and reactor packed with two consecutive bed of two catalysts (DB) to investigate feasibility of enhancing yield of C₂ (Y_{C₂}) by distributing catalysts with different characters in different zones in a packed bed reactor. La₂O₃/CaO (LC) and Mn/Na₂WO₄/SiO₂ (MN) catalysts were selected as representative catalysts due to high activity and high selectivity, respectively. Simulation was performed for reactors operated under isothermal and adiabatic conditions at identical contact time ($\tau = 1.25 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$). The operating parameters i.e. inlet temperature (T_0), feed composition (molar ratio of methane to oxygen: $R_{\text{MO, inlet}}$), and weight fraction of LC in DB (W_{LC}) were varied in ranges of $T_0 = 1,023 - 1,223 \text{ K}$, $R_{\text{MO, inlet}} = 2 - 10$, and $W_{\text{LC}} = 0.2 - 0.8$. Calculation results revealed that, under isothermal condition, use of DB had no benefits to enhance Y_{C₂} compared to SB. On the other hand, under adiabatic condition, use of DB in which LC bed was loaded in front of MN bed (DB_{LC-MN}) with suitable weight fractions of the two catalysts resulted in enhancing Y_{C₂}, compared to SB. Application of DB_{LC-MN} also decreased degree of unsatisfactory effect of heat accumulation inside the adiabatic reactor. In addition, the utilization of methane to ethane and ethylene was improved, less formation of undesired carbon oxide.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Acknowledgements

I wish to express my sincere thanks to my thesis advisor, Assoc. Prof. Dr. Duangkamol Na-Ranong for her continuous support, encouragement, and valuable knowledge to me through the process of researching. Her guidance helped me in all time of research and writing this report.

I would also like to thank my beloved family, especially my parents, for their unceasing encouragement, support, and attention. This accomplishment would not have been possible without them. Thank you.

Thanutchaporn Bhamarasuta



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table of Contents

ABSTRACT.....	I
Acknowledgements	III
Table of Contents.....	IV
Lists of Tables.....	VI
Lists of Figures	VII
Nomenclature.....	IX
Chapter 1 Introduction	1
1.1. Statement and Significant Of The Problems.....	1
1.2. Objectives of This Study	2
1.3. Scope of Study.....	2
Chapter 2 Literature Review.....	3
2.1. Processes of Methane Conversion.....	3
2.2. Oxidative Coupling of Methane (OCM).....	3
2.3. OCM Catalysts.....	4
2.3.1. Li/MgO Catalyst.....	5
2.3.2. La ₂ O ₃ /CaO Catalyst	5
2.3.3. Mn/Na ₂ WO ₄ /SiO ₂ Catalyst.....	5
2.3.4. Fe ₂ O ₃ Catalyst.....	6
2.3.5. SrTiO ₃ Catalyst.....	6
2.4. Reactor Designs for the OCM.....	6
2.4.1. Packed Bed Reactor (PBR).....	6
2.4.2. Membrane Reactor.....	6
2.5. Improving Performance of PBR by Arrangement of Catalyst	7
Chapter 3 Research Methodology	8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1. Kinetic Model.....	8
3.2. Reactor Model.....	12
3.3. Reactor Configuration and Operating Conditions.....	12
3.4. Evaluation of Reactor Performance.....	13
3.5. Solution Approach.....	13
3.6. Model Validation.....	13
Chapter 4 Results and Discussion.....	15
4.1. Model Validation.....	15
4.2. Performance of Isothermal Single Bed PBR.....	15
4.2.1. Isothermal SB_{LC}	16
4.2.2. Isothermal SB_{MN}	20
4.3. Performance of Adiabatic Single Bed PBR.....	23
4.3.1. Adiabatic SB_{LC}	23
4.3.2. Adiabatic SB_{MN}	31
4.4. Performance of DB_{LC-MN}	36
Chapter 5 Conclusion.....	39
References.....	40
Appendix.....	43
Author Biography.....	50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Lists of Tables

Table 2.1. Summary of performances of the OCM catalysts.....	4
Table 3.1. Kinetic parameters of LC [7].....	10
Table 3.2. Kinetic parameters of MN [9].....	11
Table 3.3. Conditions used in model validations for LC and MN.....	14
Table 4.1. Performance of each adiabatic reactor obtained at the highest $Y_{C_2, max}$	38



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Lists of Figures

Figure 3.1. Reactor configuration: (a) SB and (DB).....	12
Figure 4.1. Parity plots of X_{CH_4} : (a) LC and (b) MN.....	15
Figure 4.2. Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) S_{C_2} , (c) S_{CO_x} , and (d) Y_{C_2} along isothermal SB _{LC} at $R_{MO, inlet} = 6$	16
Figure 4.3. Influence of T_0 on (a) conversion of reactants, (b) selectivity of C_2 products, (c) selectivity of CO_x products, and (d) yield of C_2 products of isothermal SB _{LC} at $R_{MO, inlet} = 6$	17
Figure 4.4. Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) S_{C_2} , (c) S_{CO_x} , and (d) Y_{C_2} along isothermal SB _{LC} at $T_0 = 1,123$ K.....	18
Figure 4.5. Influence of $R_{MO, inlet}$ on (a) conversion of reactants, (b) selectivity of C_2 products, (c) selectivity of CO_x products, and (d) yield of C_2 products of isothermal SB _{LC} at $T_0 = 1,123$ K.....	19
Figure 4.6. Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) S_{C_2} , (c) S_{CO_x} , and (d) Y_{C_2} along isothermal SB _{MN} at $R_{MO, inlet} = 6$	20
Figure 4.7. Influence of T_0 on (a) conversion of reactants, (b) selectivity of C_2 products, (c) selectivity of CO_x products, and (d) yield of C_2 products of isothermal SB _{MN} at $R_{MO, inlet} = 6$	21
Figure 4.8. Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) S_{C_2} , (c) S_{CO_x} , and (d) Y_{C_2} along isothermal SB _{MN} at $T_0 = 1,123$ K.....	22
Figure 4.9. Influence of $R_{MO, inlet}$ on (a) conversion of reactants, (b) selectivity of C_2 products, (c) selectivity of CO_x products, and (d) yield of C_2 products of isothermal SB _{MN} at $T_0 = 1,123$ K.....	23
Figure 4.10. Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) T , (c) S_{C_2} , (d) S_{CO_x} , and (e) Y_{C_2} along adiabatic SB _{LC} at $R_{MO, inlet} = 6$	25
Figure 4.11. Influence of T_0 on (a) conversion of reactants, (b) ΔT_{max} , (c) selectivity of C_2 products, (d) selectivity of CO_x products, and (e) yield of C_2 products of adiabatic SB _{LC} at $R_{MO, inlet} = 4$	27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 4.12 Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) T , (c) S_{C_2} , (d) S_{CO_x} , and (e) Y_{C_2} along adiabatic SB_{LC} at $T_0 = 1,123$ K.....	29
Figure 4.13 Influence of $R_{MO, inlet}$ on (a) conversion of reactants, (b) ΔT_{max} , (c) selectivity of C_2 products, (d) selectivity of CO_x products, and (e) yield of C_2 products of adiabatic SB_{LC} at $T_0 = 1,123$ K.....	30
Figure 4.14. Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) T , (c) S_{C_2} , (d) S_{CO_x} , and (e) Y_{C_2} along adiabatic SB_{MN} at $R_{MO, inlet} = 4$	32
Figure 4.15. Influence of T_0 on (a) conversion of reactants, (c) selectivity of C_2 products, (d) selectivity of CO_x products, and (e) yield of C_2 products of adiabatic SB_{MN} at $R_{MO, inlet} = 4$	33
Figure 4.16. Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) T , (c) S_{C_2} , (d) S_{CO_x} , and (e) Y_{C_2} along adiabatic SB_{MN} at $T_0 = 1,123$ K.....	34
Figure 4.17. Influence of $R_{MO, inlet}$ on (a) conversion of reactants, (b) ΔT_{max} , (c) selectivity of C_2 products, (d) selectivity of CO_x products, and (e) yield of C_2 products of adiabatic SB_{MN} at $T_0 = 1,123$ K.....	35
Figure 4.18. Influence of W_{LC} on Y_{C_2} of isothermal DB_{LC-MN} at $T_0 = 1,123$ K and $R_{MO, inlet} = 6$	36
Figure 4.19 Influence of W_{LC} on performance of adiabatic DB_{LC-MN} at $T_0 = 1,123$ K and $R_{MO, inlet} = 4$	37

Nomenclature

Latin Letter

d_{tube}	Inner diameter of the reactor	[m]
F_i	Molar flow rate of species i	[mol·s ⁻¹]
m_{catal}	Weight of catalyst	[kg]
$R_{\text{MO, inlet}}$	Methane to oxygen ratio at reactor inlet	[-]
S_{C_2}	Selectivity of C ₂	[%]
T	Temperature	[K]
T_0	Inlet temperature	[K]
V	Volume of reactor	[m ³]
Y_{C_2}	yield of C ₂	[%]
X_{CH_4}	Methane conversion	[%]

Greek letter

τ	Contact time	[kg·s·m ⁻³]
U	Volumetric flow rate	[m ³ ·s ⁻¹]
U_{STP}	Volumetric flow rate at STP	[m ³ ·s ⁻¹]

Abbreviation

DB	Dual bed PBR
LC	La ₂ O ₃ /CaO catalyst
MN	Mn/Na ₂ WO ₄ /SiO ₂ catalyst
OCM	Oxidative coupling of methane
PBR	Packed bed reactor
SB	Single bed PBR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Chapter 1

Introduction

1.1. Statement and Significant of The Problems

According to decrease of amount of crude oil and higher cost of oil-based feedstocks, methane has been considered as an alternatively economical raw material to produce fuel and chemical feedstocks [1-2]. The production of ethane and ethylene (C_2) from methane can be achieved via oxidative coupling of methane (OCM) which is a highly exothermic catalytic process of direct conversion of methane [1-5]. High operating temperatures around 900 – 1,200 K are required to activate the C-H bond of methane before the formation of C_2 products [4]. Under these conditions, partial oxidation of methane to produce ethane is achieved and ethane is consecutively transformed to ethylene via catalytic partial oxidation and thermal dehydrogenation routes [1, 3]. Despite of the feasibility of C_2 production through OCM process, yield of ethylene and ethane (Y_{C_2}) is still less than the economic expectation of 25 % [1]. This low productivity results from formation of carbon oxides (CO_x : CO and CO_2) by-products via deep oxidations of methane, ethylene and ethane which are thermodynamically and kinetically more favorable at high temperature. In addition, the generated CO_2 is strongly adsorbed on active sites and subsequently inhibits the production of valuable ethylene and ethane. Another inherent constraint of highly exothermic OCM is short-term stability of catalyst.

To make OCM process become more economically reasonable, various catalysts and reactor configurations have been developed [1, 6-13, 17-25]. Among the developed metal oxide catalysts, there are two promising catalysts: La_2O_3/CaO (LC) exhibiting good activity and $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ (MN) with high stability and selectivity [1, 3-4]. Although both catalysts showed similar dependence of S_{C_2} on CH_4/O_2 ratio ($R_{MO, inlet}$), the higher $R_{MO, inlet}$, the higher selectivity to C_2 (S_{C_2}) and the lower Y_{C_2} [7-12], they had different suitable operating temperatures [8, 9]. LC showed maximum Y_{C_2} at 1,098 K whereas MN showed maximum Y_{C_2} around 1,123 - 1,148 K. In order to improve efficiency of the developed catalysts, several reactor types and novel configurations, such as fluidized bed reactor and membrane reactor, have been proposed and investigated [1].

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Application of a novel reactor with complicated configuration may lead to high capital cost and difficulty in operation. Therefore, improving efficiency of existing catalysts in a simple reactor should be considered as an alternative way to enhance efficiency of overall process. As an interesting strategy to improve ability of the exist catalysts, distribution of catalysts with different characteristics in the different zones of the reactor may enhance efficiency of a packed bed reactor in OCM process.

In this study, two OCM catalysts with different characteristics were selected. Performance of a packed bed reactor containing single catalyst (SB) was investigated to clarify different characteristics of the catalysts in identical range of operating parameters under both isothermal and adiabatic conditions. In the next step, performance of packed bed reactor containing both catalysts as double layer (DB) was investigated at various fractions of catalyst. Finally, performances of SB and DB were compared and benefits of application of double bed strategy was discussed.

1.2. Objectives of This Study

To investigate the feasibility of the application of double layer loading strategy to enhance efficiency of C_2 production using La_2O_3/CaO and $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$.

1.3. Scope of Study

The most commonly used LC and MN were selected as the representatives of OCM catalysts with high activity and high selectivity to C_2 , respectively. Performances of conventional packed bed reactor containing each catalyst loaded as single layer (SB_{LC} and SB_{MN}) and reactors packed with both catalysts as double-layer (DB_{LC-MN}) were numerically investigated. The simulation was performed based on a pseudo homogeneous one-dimensional model. Rate equations and kinetics parameters with the same reaction network proposed by Stansch et al. [7] and Daneshpayeh et al. [9] were used for LC and MN, respectively. Performances of SB_{LC} and SB_{MN} and double layer loaded packed bed reactor (DB) without pressure drop were compared under isothermal and adiabatic conditions. Feed stream was a mixture of methane, oxygen and nitrogen as balance. The performance was evaluated in wide ranges of inlet temperature (1,023 – 1,223 K) and ratio of methane to oxygen ($R_{MO, inlet}$: 2 – 10). As for DB, weight fraction of LC was varied in the range of 0.2 - 0.8.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Chapter 2

Literature Review

2.1. Processes of Methane Conversion

Methane, the main component of natural gas and biogas, has been considered as a promising raw material instead of crude oil for production of liquid fuel and chemical [1]. Numerous processes of methane conversion into higher hydrocarbon have been explored and achieved via directly converting methane into higher hydrocarbon (direct method) and transformation of methane indirectly through the production of synthesis gas (indirect method) [2]. As a result of energy requirement in formation of the synthesis gas in the indirect method [14], the direct route of methane conversion is a preferable route than the indirect method. One of the most effective routes to directly convert methane to higher hydrocarbon is a production of ethylene and ethane (C_2) via the oxidative coupling of methane [3].

2.2. Oxidative Coupling of Methane (OCM)

Oxidative coupling of methane is a highly exothermic process with a complex series of heterogeneous and homogeneous reactions simultaneously [3]. High operating temperatures around 900 – 1,220 K are generally conducted in OCM. Under these operating conditions, methane is converted to methyl radicals (CH_3^*) on the surface of the catalyst. Then, the methyl radicals desorbed from the catalyst surface and couples into ethane as the primary product in gas-phase. After that, ethylene is generated via dehydrogenation of ethane on the catalyst surface as well as via thermal dehydrogenation of ethane in the gas-phase.

Although OCM is a promising route of methane utilization, operation of OCM is particularly challenging owing to difficulty in activation of the methane C-H bond due to stability of methane molecules [1-3]. Consequently, the high operating temperatures are required in OCM in order to active the methane C-H bond. Despite the C-H bond breaking to form the desired product C_2 at the high temperatures, the C-H bond of desired product C_2 also break easily to form carbon dioxide (CO_2) and partial and total oxidations of methane to undesired product (i.e. carbon oxide (CO_x))

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

are favored thermodynamically and kinetically in the high-temperature process causing thermodynamically limited lower selectivity and yield of C_2 .

2.3. OCM Catalysts

As a result of high reaction temperature and catalytic process of OCM, highly selective and stable catalysts are required in order to increase conversion of methane and yield of the desired product C_2 and deferment of catalyst deactivation. Galadima et al. [4] reported that oxide catalysts are generally applied in the OCM process and catalyst activity and selectivity are dependent on the catalyst modification i.e. doping oxide catalyst with transition metals or promoted with the group IA and IIA elements. Correspondingly to Aseem et al. [13], the experiment showed that the performances of OCM and catalyst stability are significantly improved by doping the metal oxide catalyst with alkali metal. Adding the transition metal or group IA and IIA elements into the oxide catalysts leads to increase of basicity of catalyst, subsequently increasing formation of desired C_2 product. Performance of metal oxide catalysts that generally used in OCM i.e. Li/MgO, La_2O_3/CaO , $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$, Fe_2O_3 , and $SrTiO_3$ had been summarized as shown in Table 2.1

Table 2.1. Summary of performances of the OCM catalysts

	Li/MgO	La_2O_3/CaO	$Mn/Na_2WO_4/SiO_2$	Fe_2O_3	$SrTiO_3$
T_0 [K]	983 – 1,023	973 – 1,223	1,023 – 1,148	> 973	1,173 – 1,223
$R_{MO, inlet}$ [-]	N/A	2-16	4 – 7.5	N/A	N/A
X_{CH_4} [%]	45	45	32	55 - 60	N/A
S_{C_2} [%]	44	N/A	45	N/A	66
Y_{C_2} [%]	12	19	18.3	< 5	25
Metal loss	Li loss	-	-	-	-
Phase change	-	-	-	✓	✓
Inhibition effect of CO_2	-	✓	-	-	-
Reference	1, 6	1, 7-8	1, 9	1	4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.1. Li/MgO Catalyst

Li/MgO has been considered as one of the promoting catalysts for OCM since incorporation of Li with MgO enhances surface basicity of the catalyst and subsequently causing the high activity and selectivity. Vatani et al. [6] revealed that when OCM was operated at 1,073 K with methane to oxygen ratio of 2 and GHSV higher than 35 h^{-1} with 16 step reactions, 45 % of methane conversion and 44 % of selectivity of C_2 were achieved. Despite the positive effect of Li/MgO on the performances of OCM, this catalyst was not practical use for OCM due to low catalyst stability associated with Li migration and evaporation from the oxide catalyst surface under the operating condition of OCM [1, 3]

2.3.2. $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ Catalyst

Another promising catalyst for OCM is $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ which is one of the strongest bases and the most reactive with methane. Chu et al. [15] revealed that the La_2O_3 -based catalyst has a high catalyst activity at the modest temperature and provides significant yield and selectivity of C_2 since the effective activation of methane can be achieved at the $\text{La}^{3+} - \text{O}^{2-}$ pair site of La_2O_3 -based catalyst. Stansch et al [7] studied the kinetics of OCM over $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ with 10-step reactions in a packed bed reactor and reported the suitable range of operation of OCM is under temperature of 973 – 1,223 K, pressure of 100 – 130 kPa and methane to oxygen ratio of 2 – 16. However, stability of this catalyst must be particularly concerned when the temperature increased since at temperature above 923 K, the presence of CO_2 led to a competitive adsorption of oxygen and carbon dioxide on the same active site and subsequently led to catalyst deactivation and decrease of methane activation.

2.3.3. $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ Catalyst

$\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst is recently considered as the most effective and practically industrial catalysts of OCM under the high operating temperature in terms of good activity, selectivity and stability [1-4]. The excellent catalytic performances resulted from the modification of the oxide catalyst with Mn, Na, W and SiO_2 . The Mn active site enhanced the activation of gas-phase oxygen and phase of SiO_2 from amorphous to cristobalite was prohibited via the presence of Mn/SiO_2 , the incorporation of Na played an important role of increasing surface basicity causing increase of active interaction of methane as well as preventing the total oxidation of methane into CO_2 , while stability is monitored by W active site.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst can be applied in OCM under the operating temperature of 1,023 – 1,148 K, at 87.6 kPa with methane to oxygen ratio of 4 – 7.5 and space time between 30 and 160 kg·s·m⁻³ [9].

2.3.4. Fe₂O₃ Catalyst

Karakaya et al. [1] revealed that despite high catalytic activity (55 – 60 % of methane conversion) and stability via using Fe₂O₃ catalyst at temperature higher than 973 K, only 5 % yield of C₂ was achieved since the total oxidation of methane is enhanced by forming active α -Fe₂O₃ phase.

2.3.5. SrTiO₃ Catalyst

Galadima et al. [4] reported that performances of SrTiO₃ catalyst modified with metal such as group IIA element under at the temperature of 1,173 – 1,223 K was not effective due to double-phase catalysts between SrTiO₃ and SrTiO₄.

2.4. Reactor Designs for the OCM

2.4.1. Packed Bed Reactor (PBR)

Most of OCM researches have been focused on packed bed reactor where catalyst particles were packed inside the reactor with small-inside diameter (< 20 mm). According to high temperature in OCM process, using small diameter was an excellent approach for radial temperature controlling. Due to high exothermic process of OCM, increase of temperature were obtained causing elevation of temperature in some zone of the reactor and subsequently causing hot spot and catalyst deactivation.

$R_{MO, inlet}$ played an important role in the packed bed reactor. Tye et al. [8] simulated the PBR packed with LC under isothermal and non-isothermal conditions at inlet temperature of 973 – 1,223 K and $R_{MO, inlet}$ of 2 – 6. The results showed similar dependence of selectivity to ethylene and ethane (S_{C_2}) on CH₄/O₂ ratio, the higher CH₄/O₂ ratio, the higher S_{C_2} ; however, lower X_{CH_4} and Y_{C_2} .

2.4.2. Membrane Reactor

Several researches [1,3, 8-9, 18] reported that excellent performances of OCM can be achieved when oxygen concentration available in the reaction zone is low. Karakaya et al [1] reported that sustaining low quantity of oxygen leads to minimize the occurrence of the complete oxidation of methane which generate undesired CO_x.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

products and high heat in the process. Consequently, oxygen permeable membrane reactors have been considered as a potential reactor limiting the amount of oxygen available in the reactor tube that enhance the performance of OCM and improve thermal stability.

Typical configuration of the membrane reactors for the catalytic OCM process is a packed bed membrane reactor (PBMR) which is a co-annular tube packed with catalyst and membrane attached on the tube reactor [1]. Methane is fed into the catalytic bed side of the reactor. Oxygen is spatially distributed along with length of the catalytic bed and permeates to the membrane and reacts with methane at the frontier contact line near the edge of the membrane in the catalytic side.

Common type of membranes used to distribute oxygen can be categorized in to two types including permselective dense membranes and non-permselective porous membranes.

2.5. Improving Performance of PBR by Arrangement of Catalyst

A fixed-bed reactor loaded with double layer catalysts (Ce/TiO_2 and Cu/CeO_2) was used for enhancing performance of a combustion of dichloromethane (DCM) [26]. Ce/TiO_2 catalyst exhibited good activity due to its abundant acid sites and good redox property. However, high amount of CO was obtained which was not a satisfied result. For Cu/CeO_2 catalyst, none of CO was found. In addition, CuO has a high resistance to Cl toxicity. Consequently, the strategy of using double layer catalysts which introduce Ce/TiO_2 catalyst in front of Cu/CeO_2 . The results showed that higher Y_{CO_2} was obtained via using a fixed-bed reactor loaded with double layer catalysts by introduce Ce/TiO_2 catalyst in front of Cu/CeO_2 catalyst by using same loading weight for each catalyst, compared with Ce/TiO_2 catalyst and $(\text{Ce} + \text{Cu})/\text{TiO}_2$ catalyst, but less than Cu/CeO_2 catalyst. Although Y_{CO_2} of double layer catalysts was less than Cu/CeO_2 catalyst, the drop of acid site on $(\text{Ce} + \text{Cu})/\text{TiO}_2$ catalyst and chlorine poisoning of TiO_2 were prevented and led to maintain catalytic stability.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

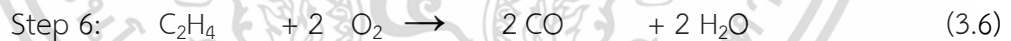
Chapter 3

Research Methodology

Performances of single- (SB) and double-(DB) bed reactor were simulated. In this chapter, kinetics model, reactor model, reactor configuration and operating condition, and model validation are summarized.

3.1. Kinetic Model

Reaction network based on ten stoichiometric reactions established by Stansch et al. [10] was used in this simulation. The ten OCM reactions, Eqs. (3.1) - (3.10), consisted of nine heterogeneous catalytic reactions and one gas-phase reaction Eq. (3.7), and were classified as primary, Eqs. (3.1) – (3.3), and consecutive reaction steps, Eqs. (3.4) – (3.10).



Methane (CH_4) is converted via three parallel oxidative reactions, Eqs. (3.1) – (3.3). Ethane (C_2H_6) is formed via partial oxidation of CH_4 through Eq. (3.2), while oxidations of CH_4 through Eqs. (3.1) and (3.3) produce CO_2 and CO , respectively. Ethylene (C_2H_4) is consecutively formed by partial oxidation of C_2H_6 through Eq. (3.5) and thermal gas-phase dehydrogenation of C_2H_6 through Eq. (3.7), while it is consumed through Eqs. (3.6) and (3.8).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Kinetics parameters, as shown in Table 3.1 and Table 3.2, and rate equations reported by Stansch et al. [10] and Daneshpayeh et al. [7] are used for $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ (LC) and $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ (MN), respectively. Rate of partial oxidation of CH_4 through Eq. (3.2) is expressed via a Hougen-Watson type of rate equation with consideration of inhibiting effects of O_2 and CO_2 . As for other oxidative reactions through Eqs. (3.1) and (3.3) – (3.6), rates are expressed by Eq. (3.12). In case of MN catalyst, no inhibiting effect of CO_2 is detected in the oxidative reactions, Eq. (3.1) to Eq. (3.6). Consequently, term of inhibiting effect of CO_2 is neglected from Eq. (3.11) and Eq. (3.12). Rates of non-oxidative reactions through Eqs. (3.7) – (3.10) for both catalysts are expressed via power-law rate equations as shown in Eq. (3.13) - (3.16).

$$r_{2,\text{LC}} = \frac{k_{0,2} e^{-E_a/RT} (K_{0,2,\text{O}_2} e^{-\Delta H_{ad,\text{O}_2}/RT} p_{\text{O}_2})^{n_2} p_{\text{CH}_4}}{\left[1 + (K_{0,2,\text{O}_2} e^{-\Delta H_{ad,\text{O}_2}/RT} p_{\text{O}_2})^{n_2} + K_{0,2,\text{CO}_2} e^{-\Delta H_{ad,\text{CO}_2}/RT} p_{\text{CO}_2}\right]^2} \quad (3.11)$$

$$r_{j,\text{LC}} = \frac{k_{0,j} e^{-E_a/RT} p_{\text{C}}^{m_j} p_{\text{O}_2}^{n_j}}{\left[1 + K_{0,j,\text{CO}_2} e^{-\Delta H_{ad,\text{CO}_2}/RT} p_{\text{CO}_2}\right]^2}, \quad j = 1, 3-6 \quad (3.12)$$

$$r_7 = k_{0,7} e^{-E_a/RT} p_{\text{C}_2\text{H}_6}^{m_7} \quad (3.13)$$

$$r_8 = k_{0,8} e^{-E_a/RT} p_{\text{C}_2\text{H}_4}^{m_8} p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_8} \quad (3.14)$$

$$r_9 = k_{0,9} e^{-E_a/RT} p_{\text{CO}}^{m_9} p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_9} \quad (3.15)$$

$$r_{10} = k_{0,10} e^{-E_a/RT} p_{\text{CO}_2}^{m_{10}} p_{\text{H}_2}^{n_{10}} \quad (3.16)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 3.1. Kinetic parameters of LC [7]

step	k_0 [mol·g ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-(m+n)}]	E_a [kJ·mol ⁻¹]	K_{0, CO_2} [Pa ⁻¹]	$\Delta H_{ad, CO_2}$ [kJ·mol ⁻¹]	K_{0, O_2} [Pa ⁻¹]	$\Delta H_{ad, O_2}$ [kJ·mol ⁻¹]	m_j [-]	n_j [-]
1	2.00×10^{-6}	48	2.50×10^{-13}	-175	0	0	0.24	0.76
2	2.32×10^1	182	8.30×10^{-14}	-186	2.30×10^{-12}	-124	1.00	0.40
3	5.20×10^{-7}	68	3.60×10^{-14}	-187	0	0	0.57	0.85
4	1.10×10^{-4}	104	4.00×10^{-13}	-168	0	0	1.00	0.55
5	1.70×10^{-1}	157	4.50×10^{-13}	-166	0	0	0.95	0.37
6	6.00×10^{-2}	166	1.60×10^{-13}	-211	0	0	1.00	0.96
7	1.20×10^7	226	0	0	0	0	1.00	0
8	9.30×10^3	300	0	0	0	0	0.97	0
9	1.90×10^{-4}	173	0	0	0	0	1.00	1.00
10	2.60×10^{-2}	220	0	0	0	0	1.00	1.00

Table 3.2. Kinetic parameters of MN [9]

step	k_0 [mol·g ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-(m+n)}]	E_a [kJ·mol ⁻¹]	K_{0, CO_2} [Pa ⁻¹]	$\Delta H_{ad, CO_2}$ [kJ·mol ⁻¹]	K_{0, O_2} [Pa ⁻¹]	$\Delta H_{ad, O_2}$ [kJ·mol ⁻¹]	m_j [-]	n_j [-]
1	3.07×10^{-7}	98.54	0	0	0	0	0.85	0.5
2	2.94×10^1	212.6	0	0	4.39×10^{-11}	-121.9	1.00	0.75
3	6.65×10^{-8}	146.8	0	0	0	0	0.5	1.57
4	5.26×10^{-4}	114.6	0	0	0	0	0.5	0.5
5	2.70×10^{-3}	153.5	0	0	0	0	0.91	0.5
6	1.81×10^{-1}	174.4	0	0	0	0	0.72	0.4
7	1.08×10^7	394.2	0	0	0	0	0.88	0
8	4.61×10^2	291.9	0	0	0	0	1.62	0.71
9	5.24×10^{-6}	158.0	0	0	0	0	1.00	1.00
10	5.77×10^{-3}	131.3	0	0	0	0	1.00	1.00

3.2. Reactor Model

The performances of SB and DB under isothermal and adiabatic reactors were numerically evaluated based on a pseudo homogeneous one-dimension model with assumptions of steady state, ideal gas behavior, isobaric, and no diffusion in both axial and radial directions. Mole and energy balances are expressed in Eq. (3.17) and (3.18), respectively.

$$\text{Mole balance: } \frac{dF_i}{dV} = R_i \quad (3.17)$$

$$\text{Energy balance: } \sum c_{p,i} F_i \frac{dT}{dV} = - \sum H_i r_i \quad (3.18)$$

where i is species: CH_4 , O_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 , CO , H_2O , H_2 , and N_2

3.3. Reactor Configuration and Operating Conditions

Performances of SB (Figure 3.1(a)) and DB (Figure 3.1(b)) were simulated at identical contact time ($\tau = 1.25 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$) where overall weight of catalyst (m_{catal}) was $5 \times 10^{-6} \text{ kg}$. The reactor used was assumed as a cylindrical tube reactor with the inner diameter (d_{tube}) of $6 \times 10^{-3} \text{ m}$. A mixture of methane, oxygen, and nitrogen was fed into the reactor with a flow rate at STP ($u_{\text{STP, inlet}}$) of $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. Methane was feed with a constant mole fraction of 0.30. Mole fraction of oxygen was varied according to methane to oxygen ratio ($R_{\text{MO, inlet}}$) and nitrogen was used as balance.

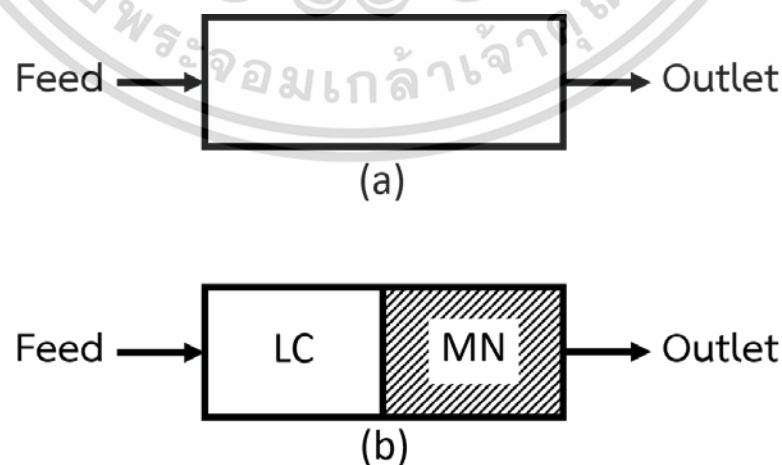


Figure 3.1. Reactor configuration: (a) SB and (b) DB

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The following operating parameters; inlet temperature (T_0), feed compositions (ratio of CH_4 to O_2 ; $R_{\text{MO, inlet}}$), and weight fraction of LC in the double layer (W_{LC}); were varied in the ranges of $T_0 = 1,023 - 1,223$ K, $R_{\text{MO, inlet}} = 2 - 10$, and $W_{\text{LC}} = 0.2 - 0.8$.

3.4. Evaluation of Reactor Performance

The performances of SB and DB in terms of conversions of reactants (X_{CH_4} and X_{O_2}), overall selectivities of C_2 products (S_{C_2}) and by-product CO_x (S_{CO_x}), and yield of C_2 products (Y_{C_2}) were evaluated through Eqs. (3.19) – (3.20), respectively.

$$X_i = \frac{F_{0,i} - F_i}{F_{0,i}} \quad (3.19)$$

$$S_{\text{C}_2} = \frac{2(F_{\text{C}_2\text{H}_6} + F_{\text{C}_2\text{H}_4})}{F_{0,\text{CH}_4} - F_{\text{CH}_4}} \quad (3.20)$$

$$S_{\text{CO}_x} = \frac{F_{\text{CO}} + F_{\text{CO}_2}}{F_{0,\text{CH}_4} - F_{\text{CH}_4}} \quad (3.21)$$

$$Y_{\text{C}_2} = \frac{2(F_{\text{C}_2\text{H}_6} + F_{\text{C}_2\text{H}_4})}{F_{0,\text{CH}_4}} \quad (3.22)$$

3.5. Solution Approach

The model was used to simulate performances of SB and DB under isothermal and adiabatic conditions. Under isothermal condition, only equation expressing mole balance of each species, Eq. (3.17) was considered. Under adiabatic condition, both equation expressing mole balance of each species, Eq. (3.17), and energy balance, Eq. (3.18), was considered. The systems of differential equations were solved using Runge-Kutta method compiling with MATLAB.

At the inlet of reactor ($V = 0 \text{ m}^3$), molar flow rates of all species were calculated from their mole fractions. Inlet temperature (T_0) was additionally used as initial condition for calculation under adiabatic condition only.

3.6. Model Validation

Model validations for LC and MN were performed based on the experimental results of isothermal PBR reported by Tye et al. [7] and Deneshpayeh et al. [9],

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

case of LC, X_{CH_4} at the reactor outlet from the simulated results were compared to the experimental results, while in case of MN, X_{CH_4} at any m_{catal}/v were used for the comparison.

Table 3.3. Conditions used in model validations for LC and MN

Catalyst	m_{catal} [kg]	$v_{\text{STP, inlet}}$ [m ³ ·s ⁻¹]	Mole fraction [-]			T_0 [K]
			CH ₄	O ₂	N ₂	
LC	1.48×10^{-5}	4×10^{-6}	0.612	0.051	0.337	1,023
	1.48×10^{-5}	4×10^{-6}	0.612	0.051	0.337	1,073
	1.48×10^{-5}	4×10^{-6}	0.612	0.051	0.337	1,103
	1.48×10^{-5}	4×10^{-6}	0.699	0.095	0.206	973
	1.48×10^{-5}	4×10^{-6}	0.699	0.095	0.206	1,023
	1.48×10^{-5}	4×10^{-6}	0.699	0.095	0.206	1,103
MN	1.00×10^{-4}	2.63×10^{-7}	0.882	0.118	0	1,048
	1.00×10^{-4}	2.45×10^{-7}	0.833	0.167	0	1,223

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Chapter 4

Results and Discussion

4.1. Model Validation

Figures 4.1(a) and (b) show satisfactory correlation of conversion of methane (X_{CH_4}) between the experimental and simulated results of isothermal SB_{LC} and SB_{MN} , respectively. The data points randomly distributed around diagonal line with deviations between experimental and simulated results within the ranges of $\pm 20\%$ and $\pm 14\%$ for SB_{LC} and SB_{MN} , respectively. This established model will be used for further investigation to predict the performances of packed bed reactors loaded with single catalyst and loaded with both catalyst as double layer.

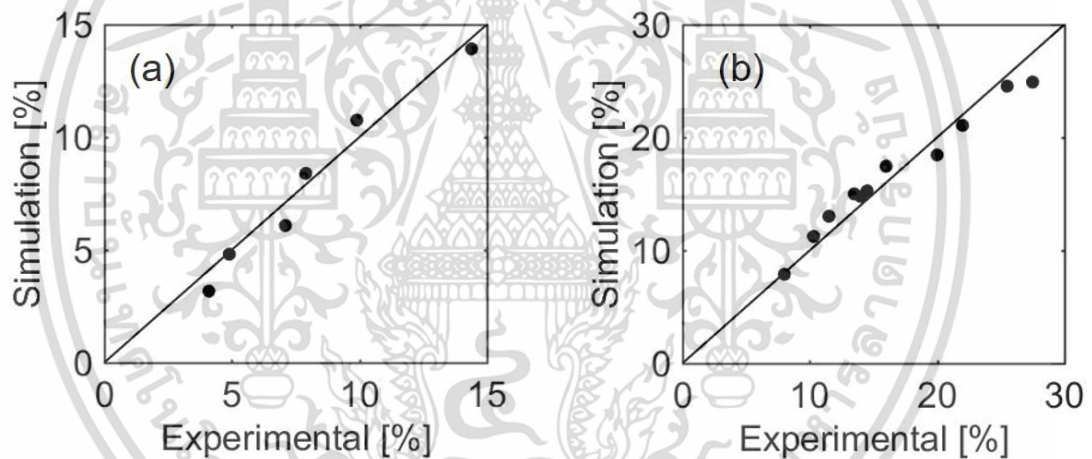


Figure 4.1. Parity plots of X_{CH_4} : (a) LC and (b) MN

4.2. Performance of Isothermal Single Bed PBR

Performances of SB_{LC} and SB_{MN} were simulated under isothermal condition to understand the characteristic of each catalyst. Effects of inlet temperature (T_0) and feed compositions (ratio of CH_4 to O_2 : $R_{MO, inlet}$) on the reactor performances were investigated in ranges of 1,023 – 1,223 K and 2 – 10, respectively. Since the isothermal performances of SB_{LC} and SB_{MN} at various operating conditions showed similar trends at all operating conditions, the results at $R_{MO, inlet} = 6$ and $T_0 = 1,123$ K were selected as representatives to clarify the effects of T_0 and $R_{MO, inlet}$, respectively.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1. Isothermal SB_{LC}

Figure 4.2 shows the changes of conversion of reactants, selectivity of each product, and yield of desired products along the bed of catalyst. At any temperature, both X_{CH_4} and X_{O_2} gradually increased with almost constant rate through the reactor, as shown in Figure 4.2(a). This behavior indicated that the catalyst in the whole bed was effective with almost constant activity. The higher activity was obtained at higher temperature. On the other hand, in Figures 4.2(b) and (c), profiles of S_{C_2} and S_{CO_x} were dependent on temperature. At the lowest T_0 (1,023 K), S_{C_2} and S_{CO_x} were nearly constant through the bed while, at higher T_0 , S_{C_2} decreased and S_{CO_x} increased along the bed and the changes were more remarkable at higher temperature. Figure 4.2(d) shows that profile of Y_{C_2} was dependent on temperature. In range of low T_0 ($\leq 1,123$ K), Y_{C_2} constantly increased through the bed whereas, at the highest T_0 (1,223 K), increase of Y_{C_2} around the inlet of reactor was steeper than the increase around the outlet of reactor.

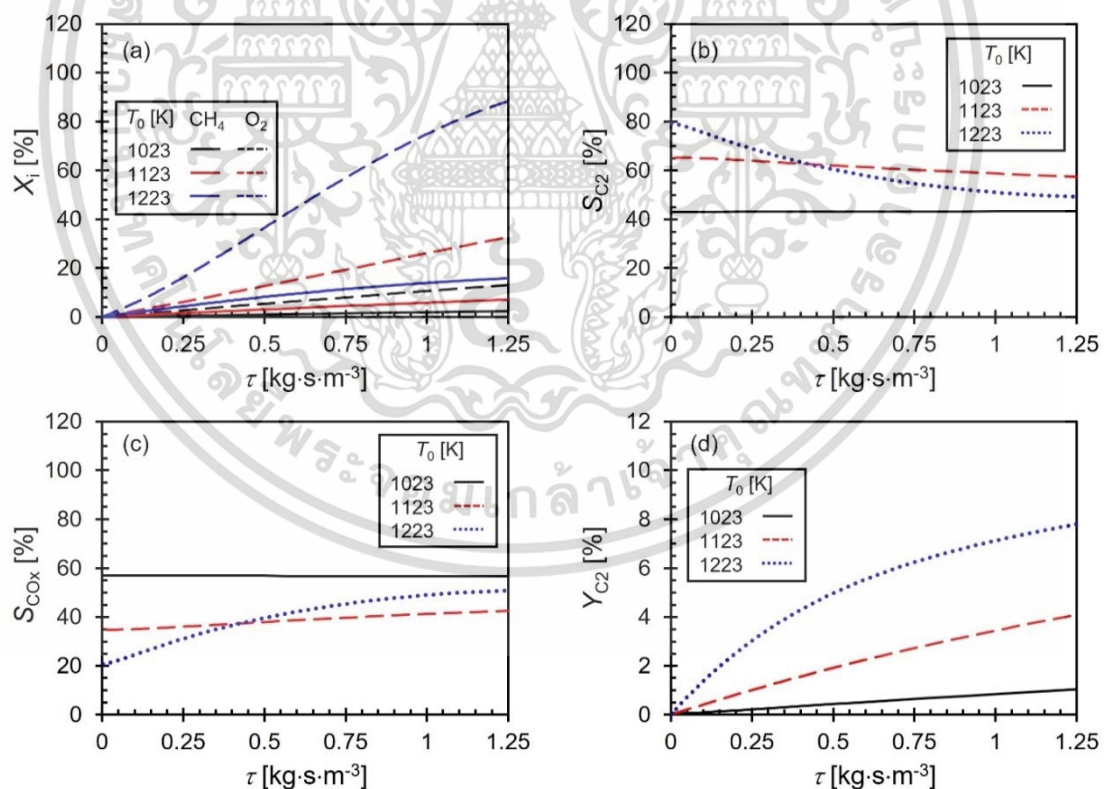


Figure 4.2. Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) S_{C_2} , (c) S_{CO_x} , and (d) Y_{C_2} along isothermal SB_{LC} at $R_{MO, inlet} = 6$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

As shown in Figure 4.3(a), increase of T_0 resulted in increase of conversion of reactants obtained at the reactor outlet, X_{CH_4} and X_{O_2} , indicating that the activity of catalyst continuously increased with temperature. On the other hand, the selectivities of desired (S_{C_2}) and undesired (S_{CO_x}) products had the maximum value of 57.4 % and the minimum value of 47.2 % at 1,123 K, respectively, as shown in Figures 4.3(b) and (c). The presence of $S_{\text{C}_2, \text{max}}$ and $S_{\text{CO}_x, \text{max}}$ was considered as a result of the different influences of T_0 on selectivities in the different ranges of T_0 as observed in Figures 4.2(b) and (c). There are two important characteristics observed from the results: deep oxidations of methane to carbon monoxide and carbon dioxide were more favorable at high temperature and the production of ethane was much more favorable than that of ethylene in the investigated range. This behavior agreed well with the ones reported in literature [6].

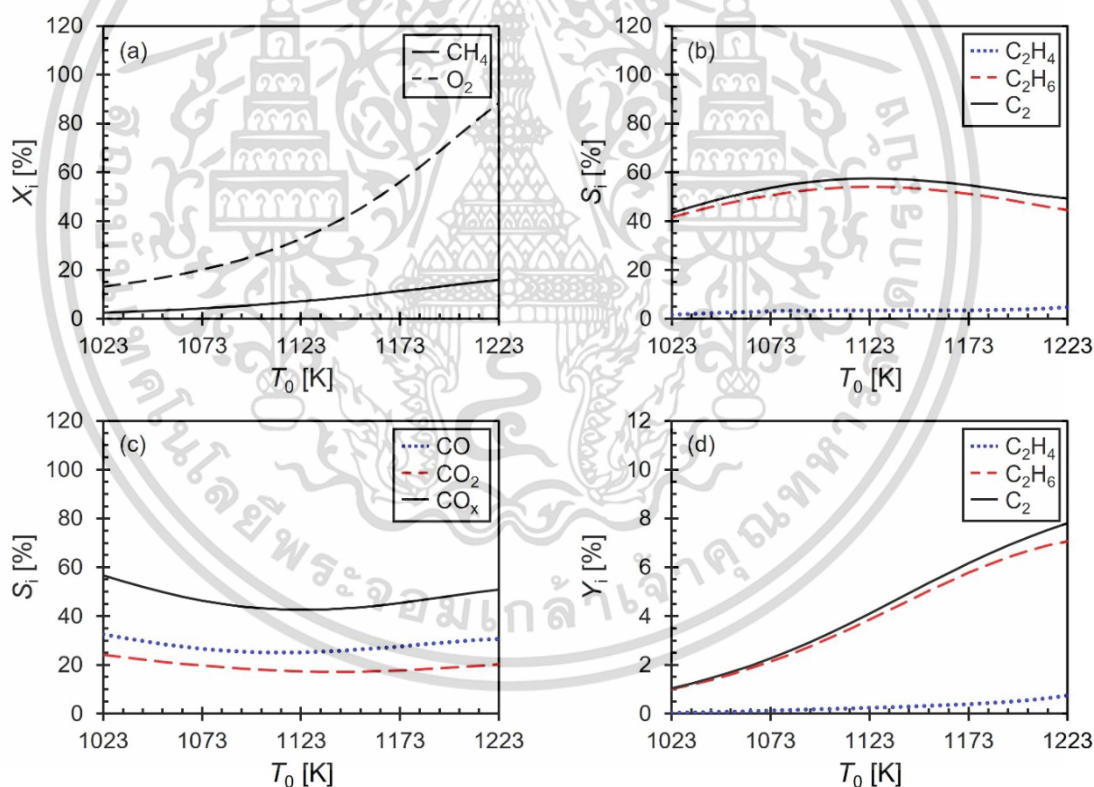


Figure 4.3. Influence of T_0 on (a) conversion of reactants, (b) selectivity of C_2 products, (c) selectivity of CO_x products, and (d) yield of C_2 products of isothermal SB_{LC} at $R_{\text{MO}, \text{inlet}} = 6$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 4.4 shows the changes of conversion of reactants, S_{C_2} , S_{CO_x} , and Y_{C_2} along the length of reactor. At any $R_{MO, inlet}$, X_{CH_4} and X_{O_2} constantly increased through the reactor as shown in Figure 4.4 (a). As for selectivities, S_{C_2} gradually decreased while S_{CO_x} gradually increased with almost constant rate through the reactor as shown in Figures 4.4(b) and (c). Figure 4.4 (d) shows that change of Y_{C_2} was dependent on $R_{MO, inlet}$. At the lowest $R_{MO, inlet}$ ($R_{MO, inlet} = 2$), the steep of increase of Y_{C_2} at around reactor inlet was slightly higher than the steep at around reactor outlet while at higher $R_{MO, inlet}$, Y_{C_2} constantly increased through the bed.

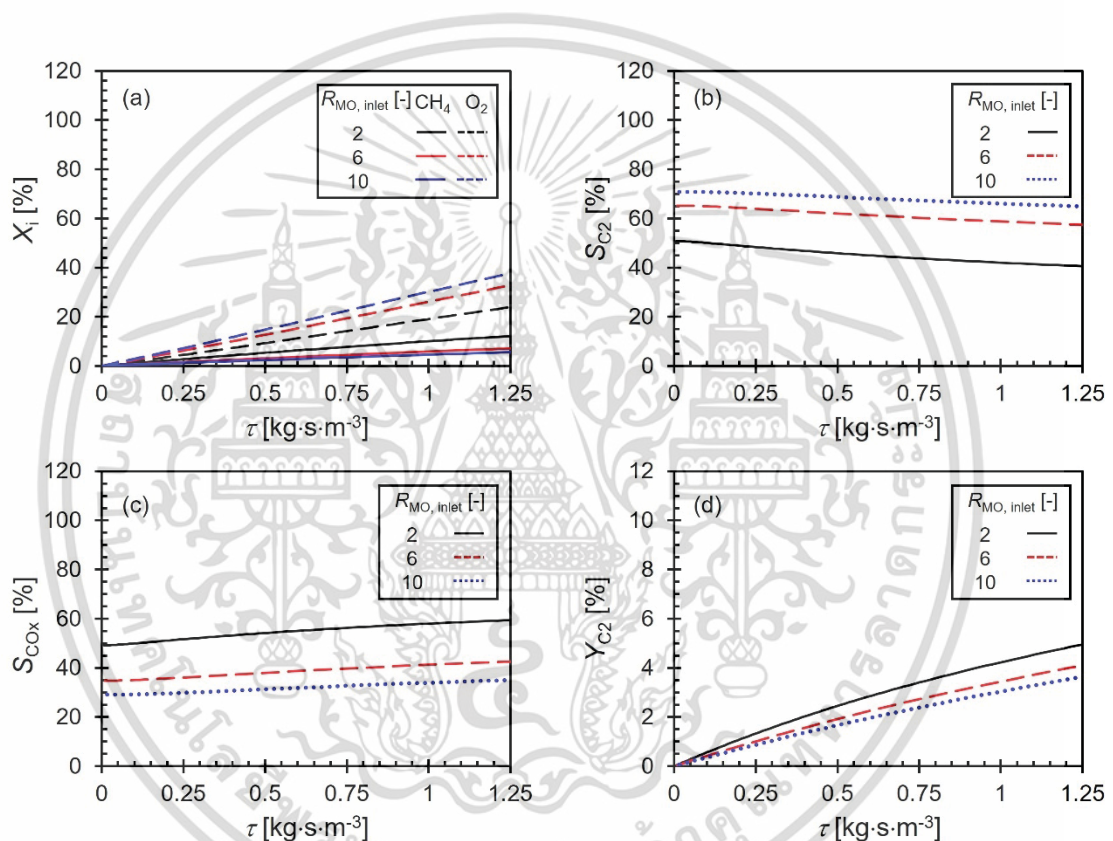


Figure 4.4. Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) S_{C_2} , (c) S_{CO_x} , and (d) Y_{C_2} along isothermal SB_{LC} at $T_0 = 1,123$ K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 4.5 shows that when the amount of oxygen in feed stream was decreased (high $R_{MO, inlet}$), less oxygen existing in the reactor, less amount of methane was consumed while larger fraction of methane was converted to the desired C_2 compared to the undesired CO_x . As shown in Figure 4.5(b), ethylene was insignificantly produced compared with ethane in the whole range of $R_{MO, inlet}$. On the other hand, CO and CO_2 were produced in comparable amounts and $R_{MO, inlet}$ slightly affected the relative amounts of carbon monoxide to carbon dioxide, Figure 4.5(c). At the lowest $R_{MO, inlet}$ ($R_{MO, inlet} = 2$), the amounts of methane converted to carbon monoxide and to carbon dioxide were nearly equal and the ratio of these amounts increased with $R_{MO, inlet}$ and reached the value of 1.6 at $R_{MO, inlet} = 10$. This behavior indicated that methane tended to convert to C_2 and CO under condition of insufficient oxygen.

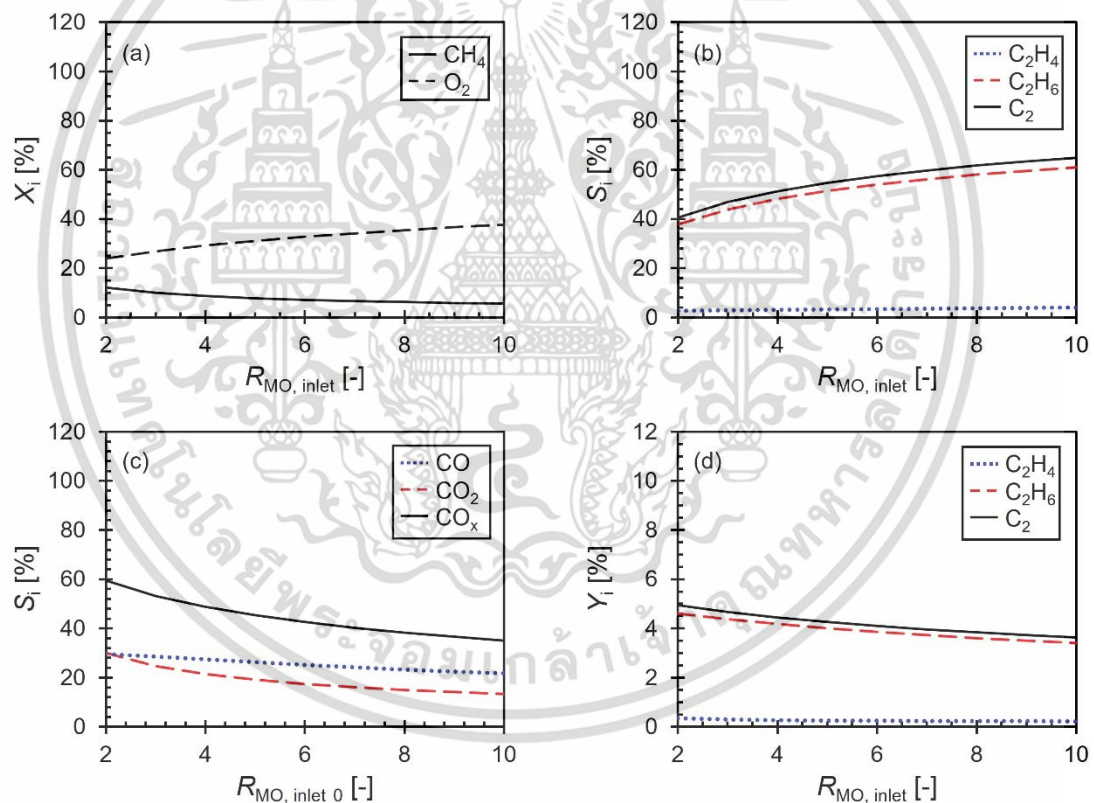


Figure 4.5. Influence of $R_{MO, inlet}$ on (a) conversion of reactants, (b) selectivity of C_2 products, (c) selectivity of CO_x products, and (d) yield of C_2 products of isothermal SB_{LC} at $T_0 = 1,123$ K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2. Isothermal SB_{MN}

Figure 4.6 shows the changes of conversion of reactants, S_{C_2} , S_{CO_x} , and Y_{C_2} along the bed. At any temperature, slight increase of both X_{CH_4} and X_{O_2} were obtained with constant steepness through the bed as shown in Figure 4.6(a). This behavior implied that the activity of catalyst was low. S_{C_2} and S_{CO_x} remained constant through the bed as shown in Figures 4.6(b) and (c). Figure 4.6(d) shows that Y_{C_2} slightly increased with almost constant rate through the bed of catalyst.

Figure 4.7(a) shows that X_{CH_4} and X_{O_2} obtained at outlet of reactor slightly increased with temperature, indicating that the activity of catalyst was insignificantly influenced by temperature. As for the selectivities, temperature affected on S_{C_2} and S_{CO_x} in the different manners; gradual increase of S_{C_2} and gradual decrease of S_{CO_x} as shown in Figures 4.7(b) and (c) since partial oxidation of methane to ethane was more favorable at high temperature. In the investigated range, the production of C_2H_4 was negligible compared to the production of C_2H_6 . In addition, selectivity to CO unchanged with temperature while selectivity to CO_2 gradually decreased with temperature.

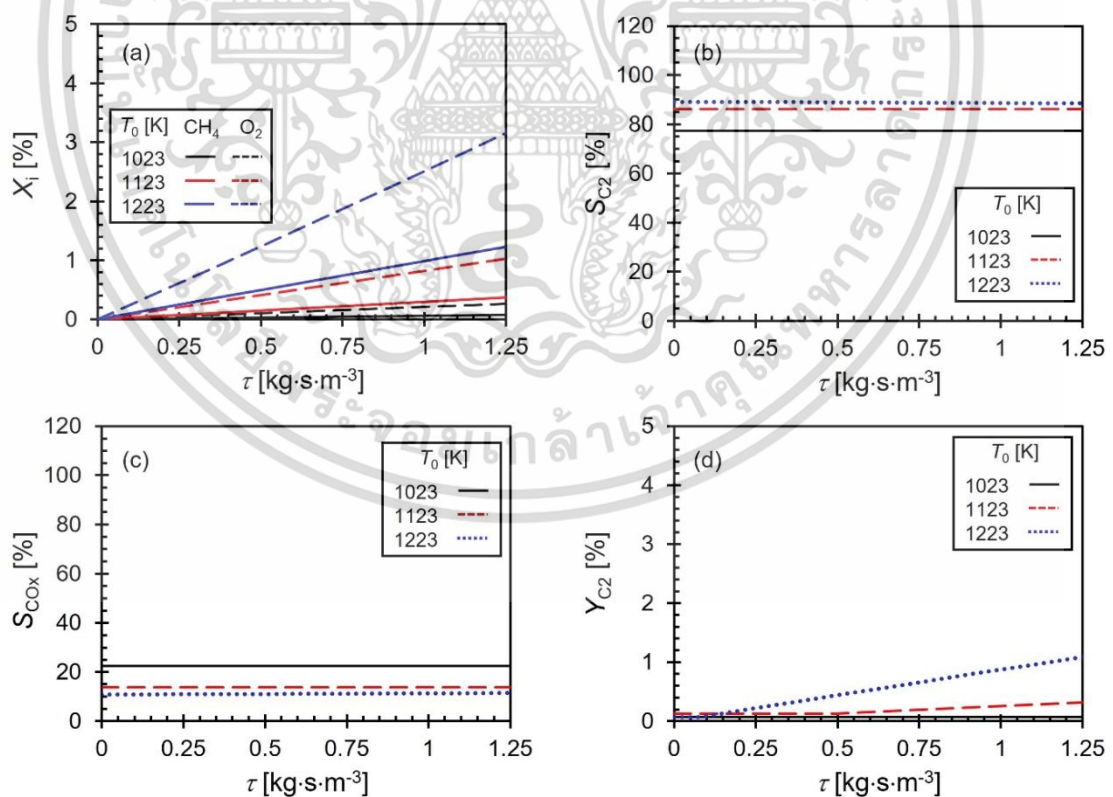


Figure 4.6 Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) S_{C_2} , (c) S_{CO_x} , and (d) Y_{C_2} along isothermal SB_{MN} at $R_{MO, inlet} = 6$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

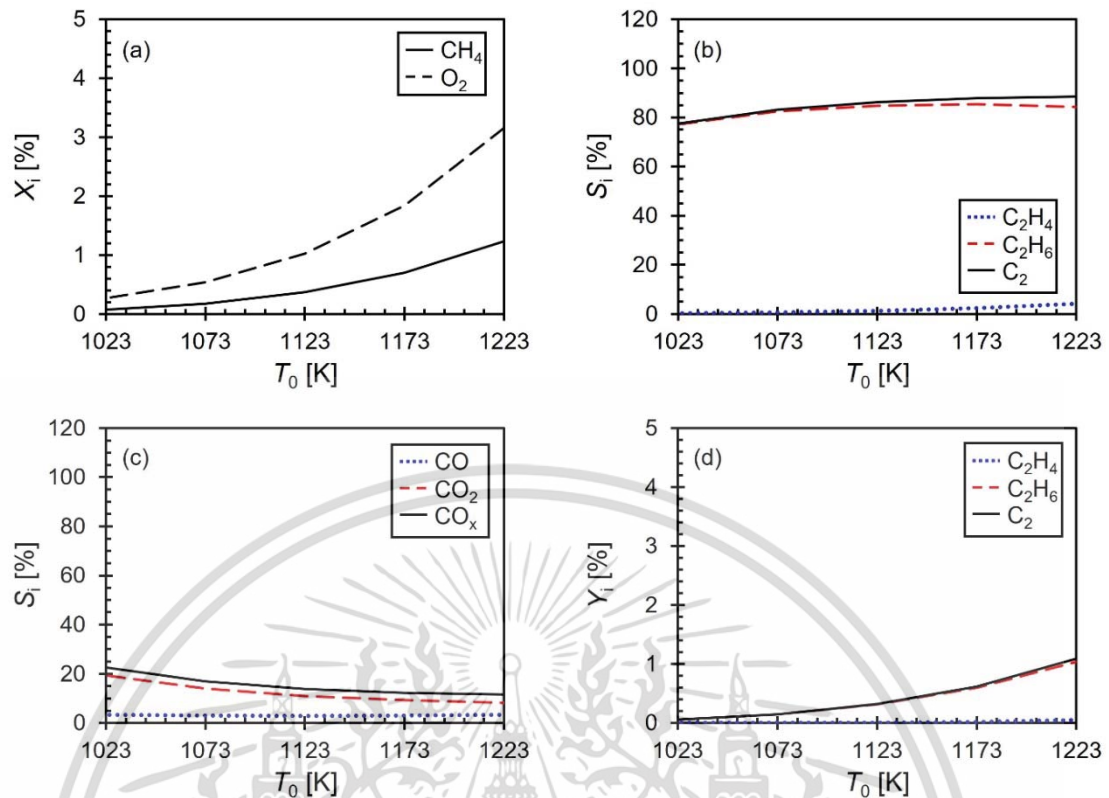


Figure 4.7 Influence of T_0 on (a) conversion of reactants, (b) selectivity of C_2 products, (c) selectivity of CO_x products, and (d) yield of C_2 products of isothermal SB_{MN} at $R_{MO, inlet} = 6$

Figure 4.8 shows the changes of conversion of reactants, S_{C_2} , S_{CO_x} , and Y_{C_2} along the length of reactor. At any $R_{MO, inlet}$, X_{CH_4} and X_{O_2} constantly increased through the reactor. On the other hand, both S_{C_2} and S_{CO_x} unchanged along the bed of catalyst. Y_{C_2} slightly increased with almost constant rate along the reactor.

Figure 4.9 shows that when the amount of oxygen in feed stream was decreased (high $R_{MO, inlet}$), less oxygen existing in the reactor resulted in lower consumption of methane and fraction of methane converted to C_2 was larger than fraction of methane converted to CO_x . As shown in Figure 4.9(b), S_{C_2} gradually increased with increase of $R_{MO, inlet}$ from 2 to 6 and then it reached plateau at around 87.0 % at $R_{MO, inlet} = 6$. The fraction of methane to ethylene was much less than fraction of methane converted to ethane. Therefore, $S_{C_2H_4}$ was negligible. Figure 4.9(c) shows that S_{CO_x} gradually decreased with increase of $R_{MO, inlet}$ from 2 to 6 and reached a trough at around 13.0 % at $R_{MO, inlet} = 6$. At the lowest $R_{MO, inlet}$ ($R_{MO, inlet} = 2$), the amounts of

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

methane converted to carbon monoxide was almost equal to the amount of methane to carbon dioxide. When $R_{\text{MO, inlet}}$ was further increased, S_{CO} decreased.

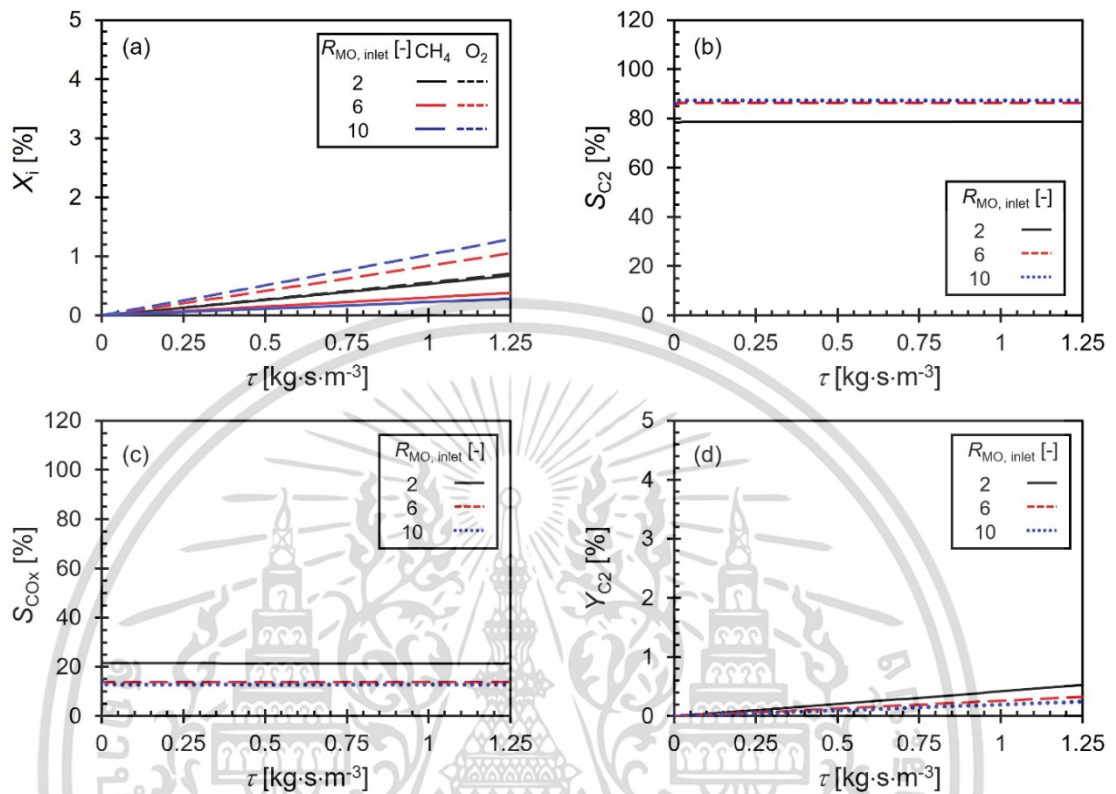


Figure 4.8. Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) S_{C_2} , (c) S_{CO_x} , and (d) Y_{C_2} along isothermal SB_{MN} at $T_0 = 1,123$ K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

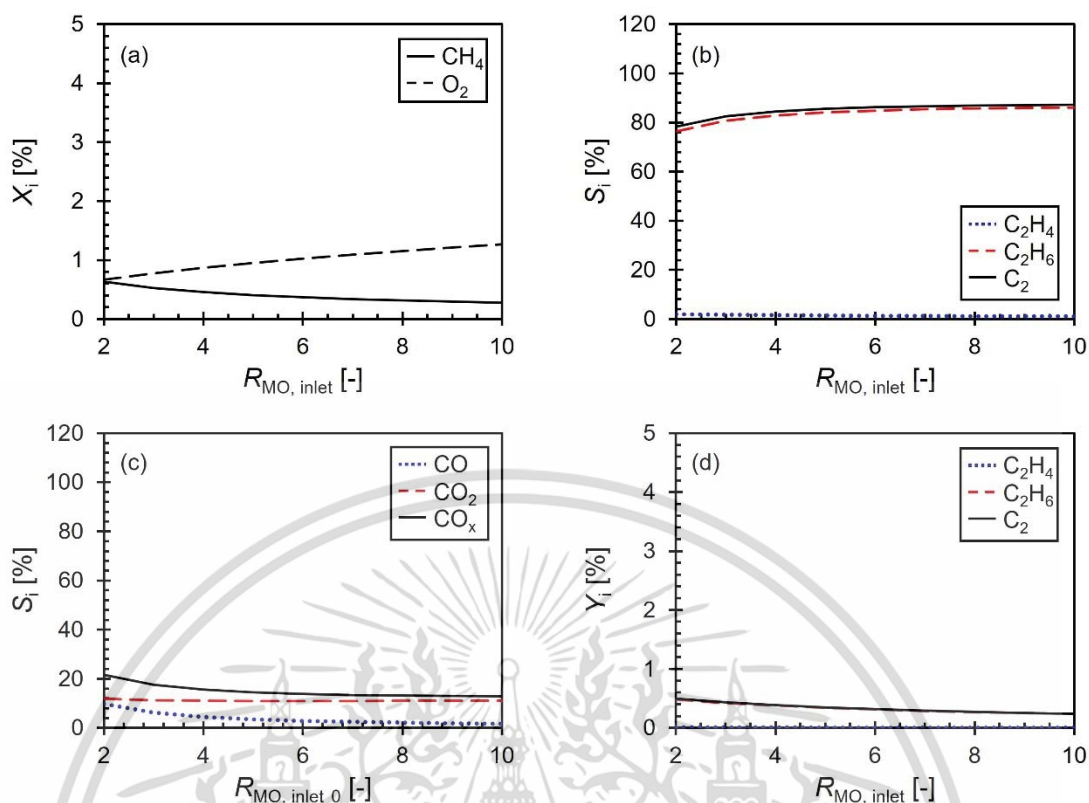


Figure 4.9 Influence of $R_{MO, inlet}$ on (a) conversion of reactants, (b) selectivity of C_2 products, (c) selectivity of CO_x products, and (d) yield of C_2 products of isothermal SB_{MN} at $T_0 = 1,123$ K

4.3. Performance of Adiabatic Single Bed PBR

In this section, performances of SB_{LC} and SB_{MN} were simulated to understand characteristic of each catalyst under adiabatic condition. Effects of inlet temperature (T_0) and feed compositions (ratio of CH_4 to O_2 : $R_{MO, inlet}$) on performance of reactor were investigated in ranges of 1,023 – 1,223 K and 2 – 10, respectively. Since the adiabatic performances of SB_{LC} and SB_{MN} at various operating conditions showed similar trends at all operating conditions, the results at $R_{MO, inlet} = 4$ and $T_0 = 1,123$ K were selected as representatives to clarify the effects of T_0 and $R_{MO, inlet}$, respectively.

4.3.1. Adiabatic SB_{LC}

Figure 4.10 shows the changes of conversion of reactants, temperature, selectivity of each product and yield of desired products along the bed of catalyst under adiabatic condition. As observed in Figure 4.10(a), at the lowest T_0 , 1,023 K, conversions of both reactants were gradually increased along the bed, both reactants

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

were partially consumed and catalyst in the whole bed was effective to oxidative coupling of methane whereas at higher inlet temperature, $T_0 \geq 1,123$ K, oxygen was completely consumed before reaching the reactor outlet and left some amounts of methane unreacted. The corresponding changes of temperature along the bed are shown in Figure 4.10(b). Temperature gradually increased at the lowest operating temperature, $T_0 = 1,023$ K, while at the higher operating temperatures, $T_0 = 1,123$ and $1,223$ K, temperature remarkably increased and reached their maximum values at τ of 0.8 and 0.3 kg.s.m^{-3} , respectively. Beyond these points, temperature slightly decreased along the bed.

Figures 4.10(c) and (d) shows changes of selectivities to desired C_2 and to undesired CO_x along the adiabatic bed, respectively. At the lowest T_0 (1,023 K), S_{C_2} gradually increased from 38 % at the inlet to 47 % at the outlet whereas S_{CO_x} gradually decreased from 62 % at the inlet to 53 % at the outlet, indicating that oxidative coupling of methane was more favorable than deep oxidations of methane throughout the reactor. In contrast, at the highest T_0 (1,223 K), S_{C_2} decreased remarkably from 76% at the inlet to 12 % at the outlet while S_{CO_x} increased remarkably from 24% at the inlet to 88 % at the outlet. In addition, under the condition of coexisting of methane and oxygen ($\tau = 0-0.3 \text{ kg.s.m}^{-3}$), the decrease of S_{C_2} and the increase of S_{CO_x} were more pronounce when the amount of oxygen left in the reactor was less. After oxygen was completely consumed around 0.3 kg.s.m^{-3} , the slopes of the decrease of S_{C_2} and the increase of S_{CO_x} became smaller. This behavior implied that oxidative coupling of methane was more favorable than deep oxidations of methane only at the zone near to the inlet of reactor, deep oxidations of methane became more significant while the amount of oxygen was getting less and after oxygen was completely consumed in the bed ($\tau \geq 0.3 \text{ kg.s.m}^{-3}$), reverse water gas shift reaction played significant role on the reactor performance. At the middle T_0 (1,123 K), S_{C_2} was nearly constant around 60% from the inlet to the point around 0.5 kg.s.m^{-3} . This behavior should be resulted from compensation of the increase of S_{C_2} due to oxidative coupling of methane and the decrease of S_{C_2} due to deep oxidations of methane. When small amount of oxygen coexisted with methane ($\tau = 0.5-0.8 \text{ kg.s.m}^{-3}$), steep decrease of S_{C_2} and steep increase of S_{CO_x} were observed. This behavior indicated significant effect of deep oxidations of

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

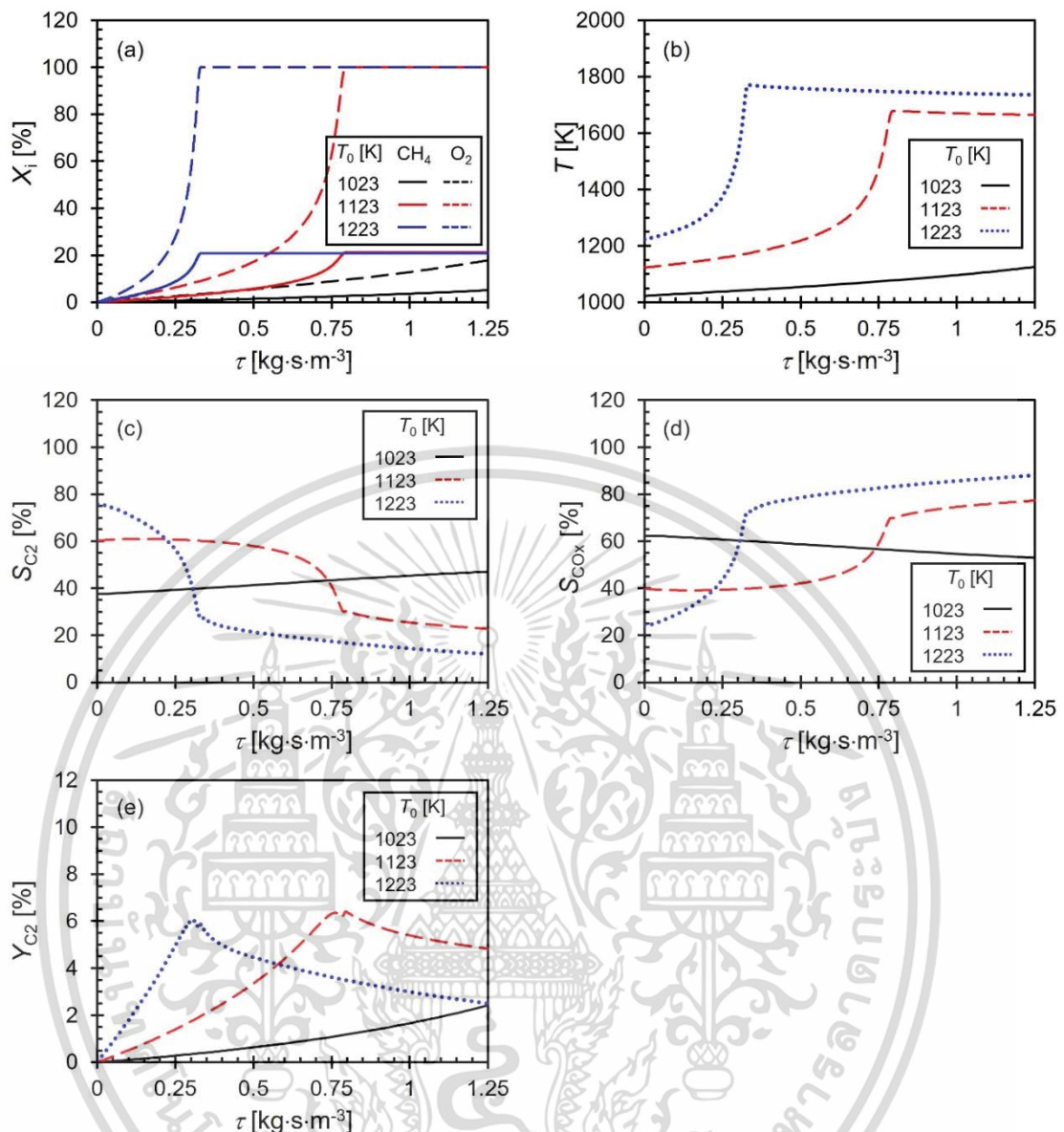


Figure 4.10 Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) T , (c) S_{C_2} , (d) S_{CO_x} , and (e) Y_{C_2} along adiabatic SB_{LC} at $R_{\text{MO, inlet}} = 6$

methane. Under the condition of no oxygen ($\tau > 0.8 \text{ kg.s.m}^{-3}$), only reverse water gas shift proceeded towards its equilibrium. Therefore, S_{C_2} slightly decreased and S_{CO_x} slightly increased along the bed.

Figure 4.10(e) shows that Y_{C_2} continuously increased through the reactor under the condition of coexisting of methane and oxygen where oxidative coupling of methane played significant role, $T_0 = 1,023 \text{ K}$. At high T_0 , 1,123 and 1,223 K, profiles of Y_{C_2} showed their maximum values inside the reactor since the performance in the front

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

part of the bed was dominated by oxidative coupling of methane whereas the performance in the back part of the bed was dominated by reverse water gas shift.

Figure 4.11 shows reactor performance at various T_0 . When T_0 was increased, X_{CH_4} and X_{O_2} slightly increased from 5 % and 18 % at 1,023 K to 8 % and 25 % at 1,043 K. The increases became remarkable at T_0 1,043-1,073 K and X_{CH_4} and X_{O_2} reached constant values of 21.4 % and 100 % at $T_0 = 1,073$ K, respectively. This result indicated that LC was highly active and there were some amounts of LC in the back part of SB_{LC} that were not effective in reaction between methane and oxygen at $T_0 \geq 1,073$ K due to the absence of oxygen in the back part of bed, similarly to Figure 4.11(a). Influence of T_0 on ΔT_{max} illustrated in Figure 4.11(b) also shows remarkable increment at 1,043-1,073 K. The maximum value of ΔT_{max} (550 K) appeared at $T_0 = 1,073$ K and ΔT_{max} slightly decreased at higher T_0 . The increase of ΔT_{max} should be expected under the condition that oxygen still remained in the reactor because oxidative coupling of methane is highly exothermic, large quantity of heat released and remained in the adiabatic reactor. At $T_0 > 1,073$ K, by considering the decreases of X_{CH_4} and X_{O_2} in Figure 4.11(a), the slight decrease of ΔT_{max} should be expected because after oxygen was completely consumed, endothermic reverse water gas shift reaction can go further and absorbed more heat and caused the decrease of adiabatic temperature. It should be noted that another highly endothermic reaction, conversion of ethylene to carbon monoxide, simultaneously occurred but the simulation results revealed that the heat effect from this reaction was negligible since its rate was extremely slow.

As shown in Figures 4.11(c) and (d), profiles of S_{C_2} and S_{CO_x} had the maximum value of 49.7 % and the minimum value of 50.3 % at 1,043 K, respectively. Figure 4.11(c) shows that S_{C_2} gradually increased when T_0 was increased from 1,023 to 1,043 K and further increase of T_0 from 1,043 to 1,073 K resulted in rapid decrease of S_{C_2} . At $T_0 \geq 1,073$ K, S_{C_2} gradually decreased with increase of T_0 . In the investigated range ($T_0 = 1,023 - 1,223$ K), production of C_2H_4 was negligible compared to production of C_2H_6 . In comparison with S_{C_2} , S_{CO_x} showed opposite effect; slight decrease at 1,023-1,043 K, steep increase at 1,043-1,073 K and gradual increase at $T_0 \geq 1,073$ K, Figure 4.11(d). In addition, the amounts of CO and CO_2 produced from the reaction were comparable. At $T_0 \leq 1,073$ K, trends of CO and CO_2 profiles were similar, however, under condition of $T_0 > 1,073$ K, the trends of CO and CO_2 were different; at higher

temperature, higher selectivity to CO but lower selectivity to CO_2 were obtained. Under
 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

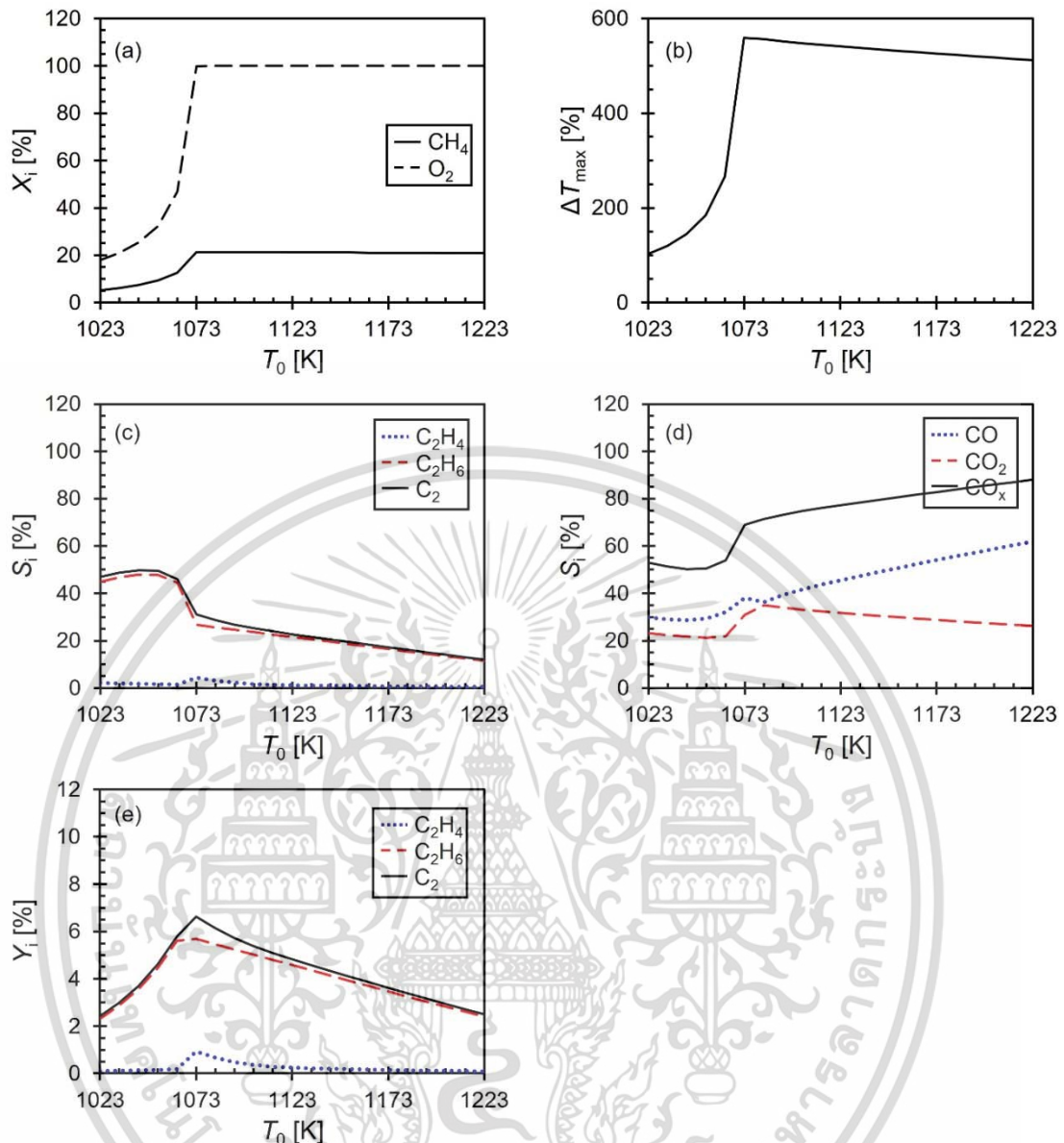


Figure 4.11 Influence of T_0 on (a) conversion of reactants, (b) ΔT_{max} , (c) selectivity of C_2 products, (d) selectivity of CO_x products, and (e) yield of C_2 products of adiabatic SB_{LC} at $R_{MO, inlet} = 4$

the condition that methane and oxygen coexisted through the catalyst bed, $T_0 \leq 1,073$ K, effects of T_0 on S_{C_2} and S_{CO_x} were similar to the ones observed in isothermal SB_{LC}, Figures 4.2 and 4.3. This result indicated that oxidative coupling of methane had significant effect on the reactor performance. The behavior observed at higher T_0 ($\geq 1,073$ K), where some amounts of catalyst in the bed were ineffective to oxidative coupling of methane, agreed well with the explanation of the decrease of ΔT_{max} in the range of high T_0 , Figure 4.11(b), the more extent of reverse water gas shift reaction

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

results in higher selectivity to CO and lower selectivity to CO₂. Figure 4.11(e) shows that under the condition of excess oxygen, Y_{C_2} increased with T_0 while under the condition that oxygen was completely consumed in the front part of catalyst bed Y_{C_2} decreased with T_0 . Therefore, an appropriate space time should be determined in order to obtain high yield of the desired C₂.

Figure 4.12 shows change of reactor performance along the bed of catalyst at various feed compositions. As shown in Figure 4.12(a), at the highest $R_{MO, inlet}$ ($R_{MO, inlet} = 10$), X_{CH_4} increased gradually along the catalyst bed to 12 % at the outlet while the change of X_{O_2} was more significant and slope of the profile was steeper at the longer length of the bed. At this condition, both reactants coexisted in the whole bed. Figure 4.12(b) shows that temperature gradually increased under this condition. At lower $R_{MO, inlet}$, $R_{MO, inlet} = 6$ and 2, oxygen was totally consumed in the front part of the bed and steep increase of temperature along the bed before complete consumption was also observed. In addition, the slight decrease of temperature in the back part of the bed should be considered as a result from significant effect of reverse water gas shift, as previously discussed in Figure 4.10(b). Figures 4.12(c) and (d) shows that at this moderate temperature (1,123 K), at all $R_{MO, inlet}$, S_{C_2} and S_{CO_x} were nearly constant when both methane and oxygen presented in the reaction zone with comparable amounts. Significant drop of S_{C_2} and increase of S_{CO_x} were observed just before total consumption of oxygen, $0.45 \leq \tau \leq 0.53$ kg.s.m⁻³ at $R_{MO, inlet} = 2$ and $0.65 \leq \tau \leq 0.78$ kg.s.m⁻³ at $R_{MO, inlet} = 6$. As τ was further increased, S_{C_2} was slightly decreased whereas S_{CO_x} was slightly increased. This behavior was similar to the one observed in Figures 4.10(c) and (d) at $T_0 = 1,123$ K and $R_{MO, inlet} = 4$. It can be seen from Figure 4.12(e), the highest Y_{C_2} was obtained just before oxygen was completely consumed.

Figure 4.13 shows performance of reactor operated at 1,123 K for various $R_{MO, inlet}$. As shown in Figure 4.13(a), except for $R_{MO, inlet} > 8$, the reaction was limited by oxygen under these conditions and conversion of methane continuously decreased with $R_{MO, inlet}$. As expected, adiabatic temperature decreased in the similar pattern of the decrease of X_{CH_4} , as shown in Figure 4.13(b). Figures 4.13(c) and (d) indicated that conversion of methane to C₂ was more preferable than the conversion to CO_x under the condition that methane and oxygen were partially consumed, $R_{MO, inlet} > 8$. The highest efficiency of SB_{LC} for production of C₂ obtained at $R_{MO, inlet} = 8$, as shown in

Figure 4.13(e)
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

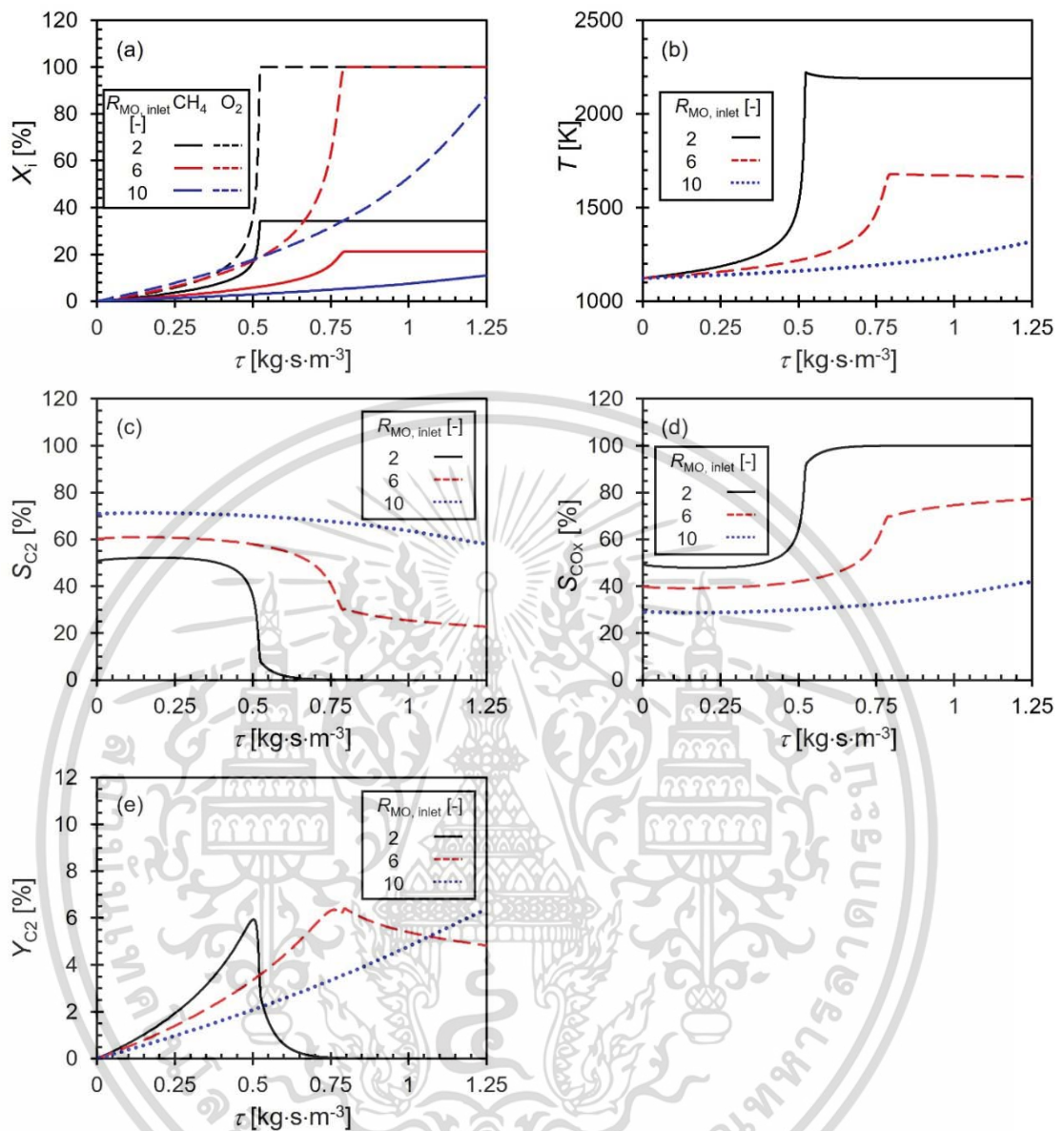


Figure 4.12 Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) T , (c) S_{C_2} , (d) S_{CO_x} , and (e) Y_{C_2} along adiabatic SB_{LC} at $T_0 = 1,123 \text{ K}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

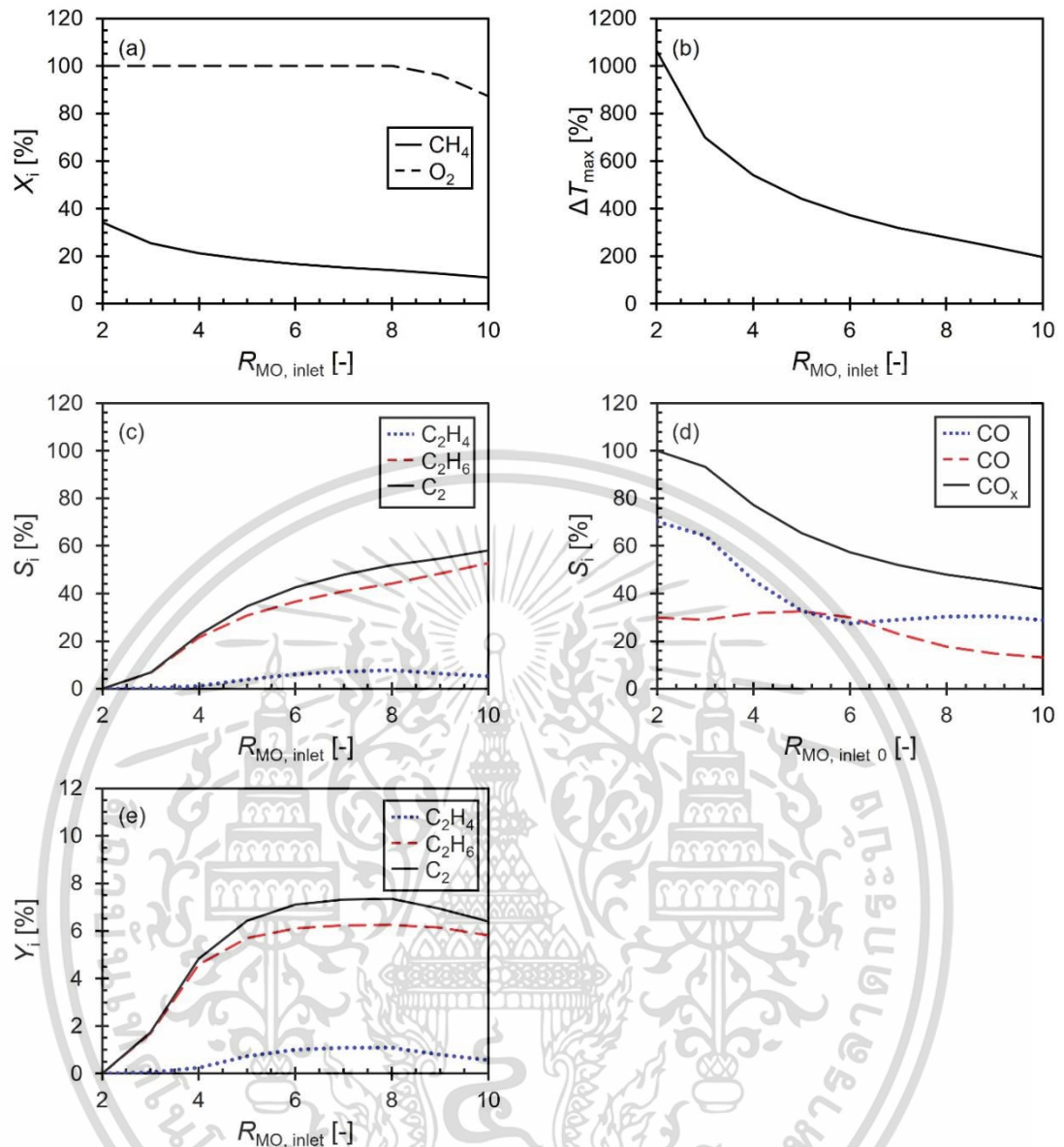


Figure 4.13 Influence of $R_{MO, inlet}$ on (a) conversion of reactants, (b) ΔT_{max} , (c) selectivity of C_2 products, (d) selectivity of CO_x products, and (e) yield of C_2 products of adiabatic SB_{LC} at $T_0 = 1,123$ K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2. Adiabatic SB_{MN}

Figure 4.14 shows the changes of conversion of reactants, temperature, selectivity of each product, and yield of desired products along the reactor under adiabatic condition. As shown in Figure 4.14(a), at any T_0 , X_{CH_4} and X_{O_2} slightly increased with constant increment through the bed of catalyst, indicating that the catalyst in the reactor was effective with constant activity. The higher activity was achieved at higher temperature. Figure 4.14(b) shows that temperature slightly increased along the bed of catalyst. This behavior indicated that the performance tended to be similar to the performance under isothermal condition. As shown in Figures 4.15(c) and (d), S_{C_2} slightly increased and S_{CO_x} slightly decreased along the bed of catalyst. Figure 4.14(d) shows that Y_{C_2} slightly increased through the bed of catalyst.

Figure 4.15(a) shows that X_{CH_4} and X_{O_2} slightly increased from 0.1 % to 1.6 % and from 0.2 % to 3.0 % at 1,223 K with temperature, indicating that the activity of catalyst was low. The increment of conversion of both reactants in the high range of T_0 (1123 – 1223 K) was more remarkable than the increment in the low range of T_0 (1023 – 1123 K). This behavior indicated that the higher activity of catalyst was achieved with temperature. As shown in Figure 4.15(b), ΔT_{max} gradually increased from 1.3 K to 17 K at 1,223 K. In the investigated range of T_0 (1,023 – 1,223 K), the increase of ΔT_{max} was small (≤ 17 K) and it can be said that, in this range of T_0 , the behavior was similar to the behavior under isothermal condition. The influence of T_0 on both S_{C_2} and S_{CO_x} was corresponded to the influence of T_0 in isothermal SB_{MN} : slight increase of S_{C_2} from 75 % to 82 % and slight decrease of S_{CO_x} from 22 % to 18 % were obtained with temperature, as shown in Figures 4.15(c) and (d). The production of ethylene was neglect compared to the production of ethane. In addition, the amounts of methane converted to carbon monoxide and carbon dioxide were comparable at the highest T_0 (1,223 K). The ratio of these amounts decreased with temperature and reached the lowest value of 0.4 at 1,223 K. This behavior indicated that methane tended to produce C_2 more than carbon monoxide and carbon dioxide. Figure 4.15(d) shows that Y_{C_2} slightly increased with temperature.

Figure 4.16 shows change of reactor performance along the bed of catalyst operated at $T_0 = 1,123$ K and various $R_{MO, inlet}$. Figure 4.16(a) shows that the increments of X_{CH_4} and X_{O_2} were constant along the bed. The conversions of both reactants

obtained at the reactor outlet were low: the maximum X_{CH_4} and X_{O_2} were less than 0.7. เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

% and 1.3 %. Due to low consumption of both reactants, adiabatic temperature slight increased with constant increment through the bed of catalyst and corresponded to the increase of X_{CH_4} , as shown in Figure 4.16(b). This behavior indicated that the performance tended to be similar to the performance under isothermal condition. As for selectivity, both S_{C_2} and S_{CO_x} remained constant along the bed, as shown in Figures 4.16(c) and (d). Figure 4.16(d) shows that Y_{C_2} slightly increased through the bed of catalyst.

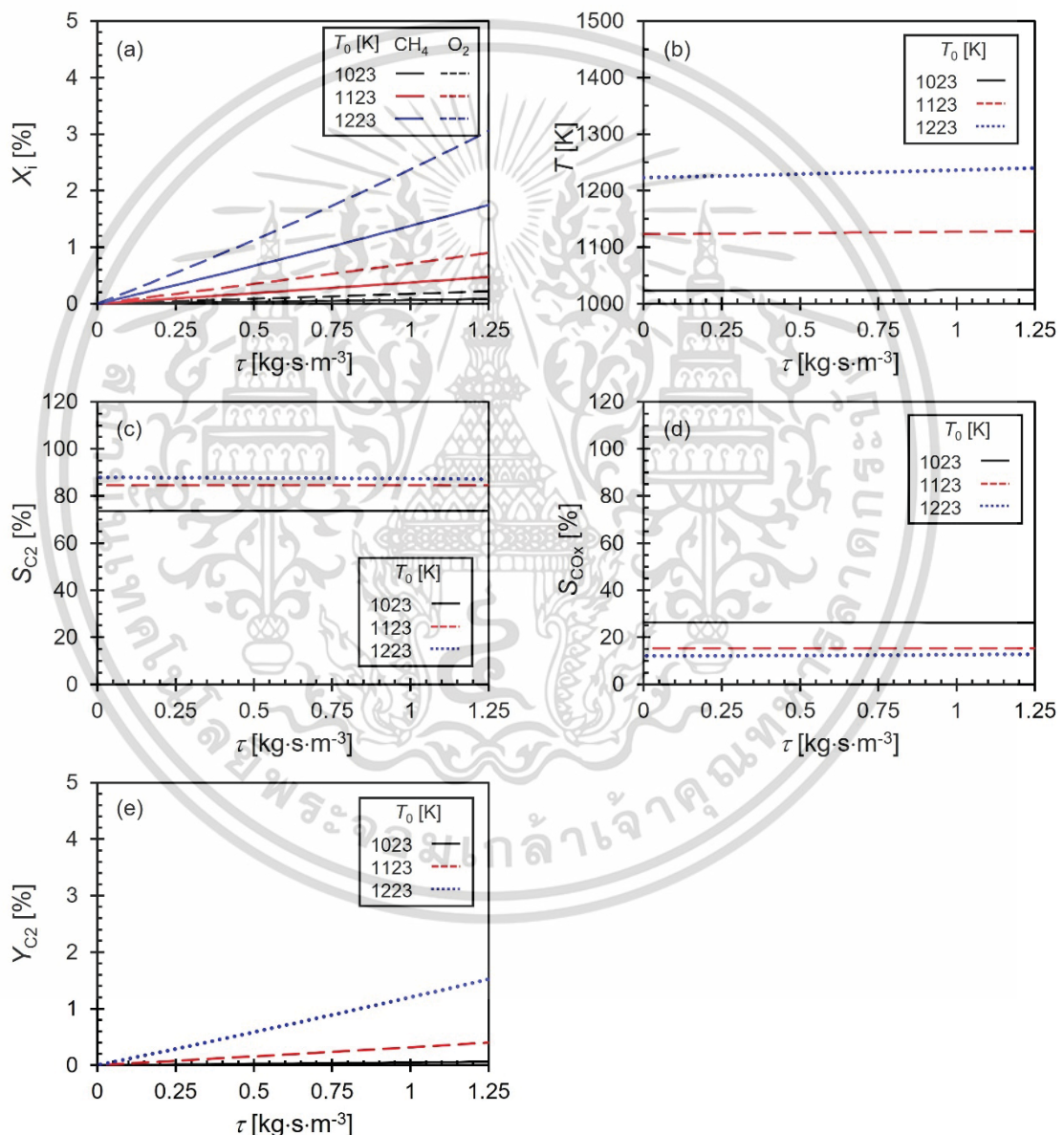


Figure 4.14. Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) T , (c) S_{C_2} , (d) S_{CO_x} , and (e) Y_{C_2} along adiabatic SB_{MN} at $R_{\text{MO, inlet}} = 4$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

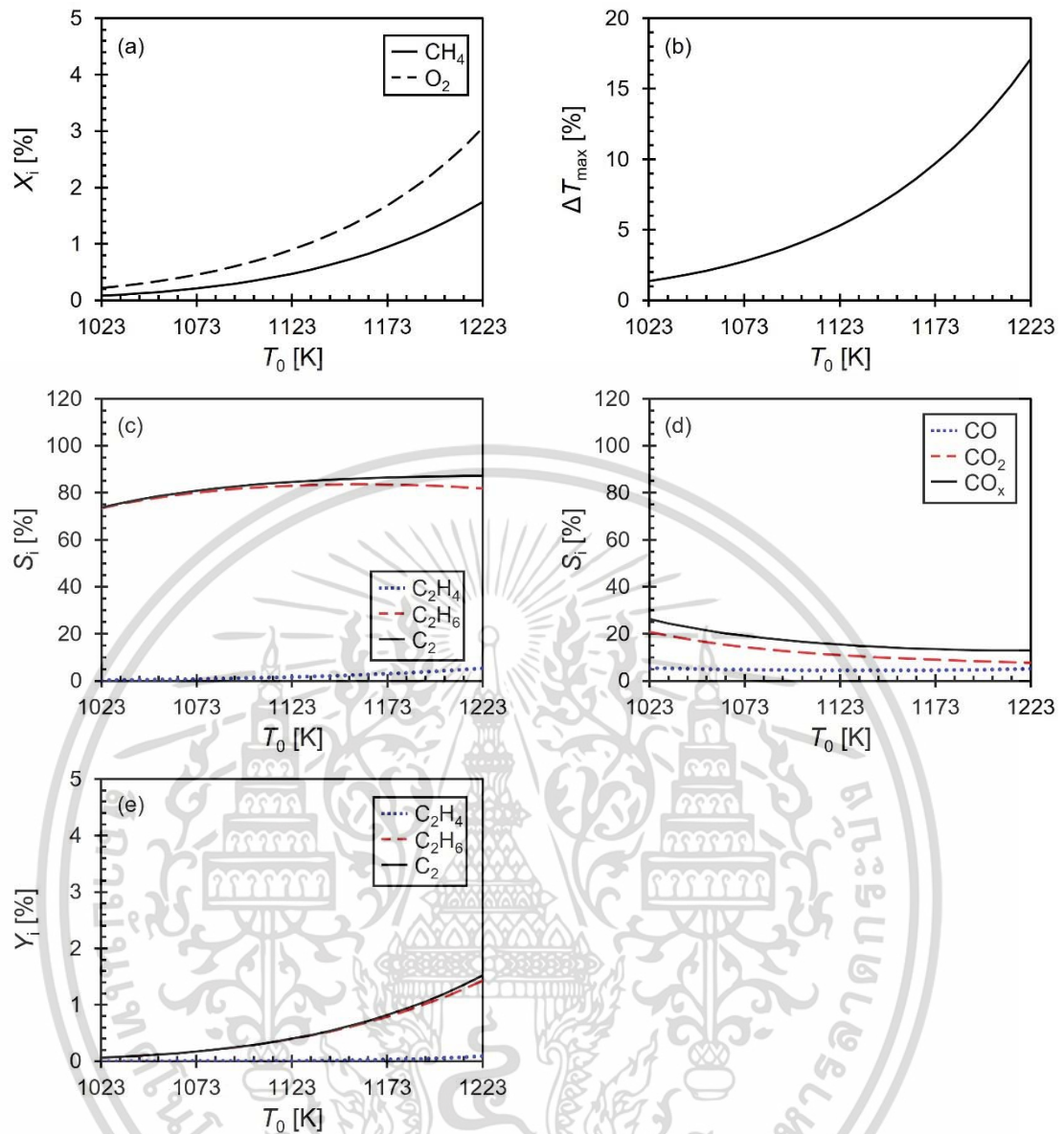


Figure 4.15. Influence of T_0 on (a) conversion of reactants, (c) selectivity of C_2 products, (d) selectivity of CO_x products, and (e) yield of C_2 products of adiabatic SB_{MN} at $R_{\text{MO, inlet}} = 4$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

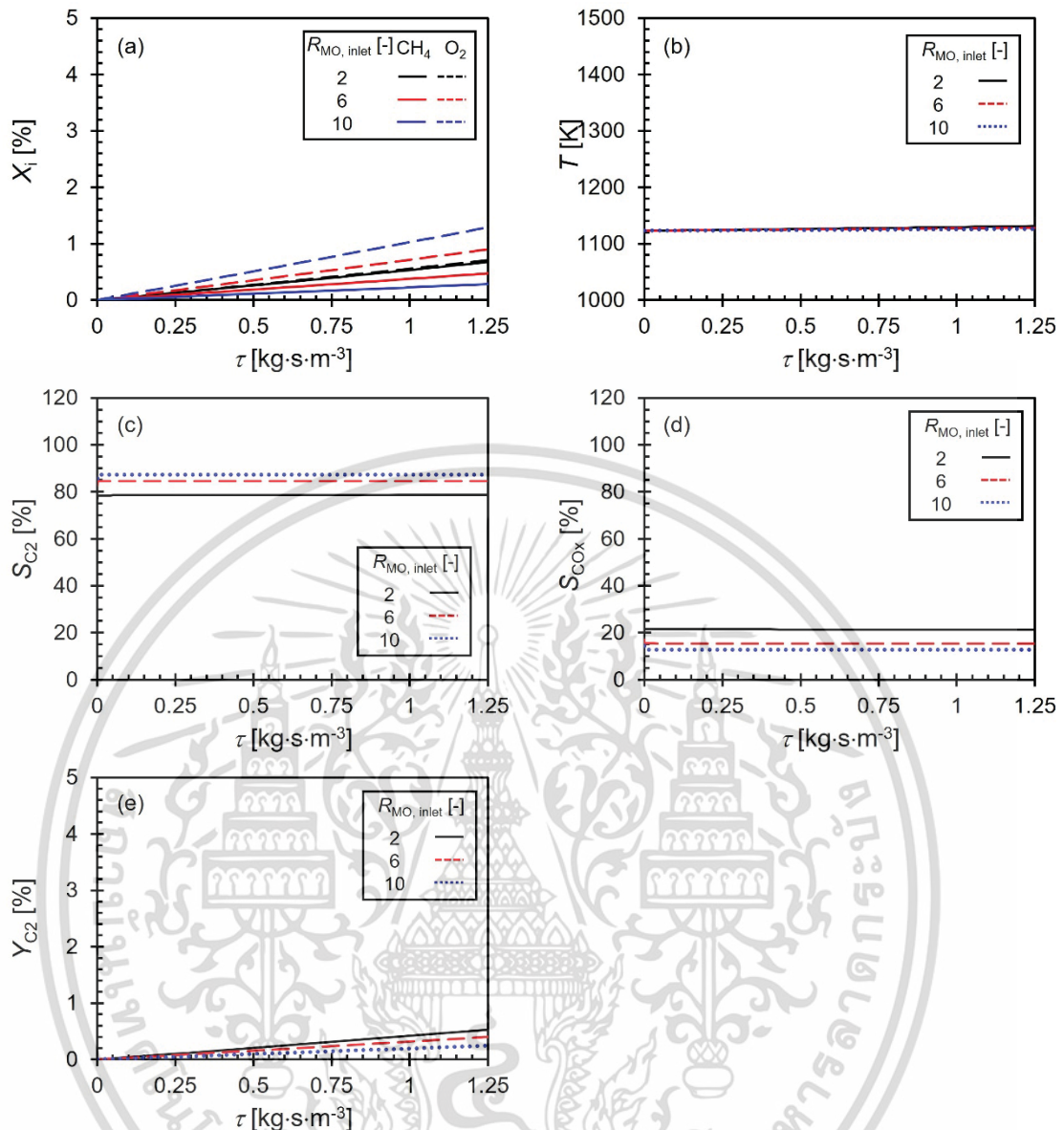


Figure 4.16. Profiles of (a) X_{CH_4} and X_{O_2} , (b) T , (c) S_{C_2} , (d) S_{CO_x} , and (e) Y_{C_2} along adiabatic SB_{MN} at $T_0 = 1,123 \text{ K}$

Figure 4.17 shows performance of reactor operated at 1,123 K for various $R_{\text{MO, inlet}}$. Figure 4.17(a) shows that X_{CH_4} gradually decreased from 0.7 % to 0.3 % at $R_{\text{MO, inlet}} = 10$ due to insufficient oxygen. As shown in Figure 4.17(b), adiabatic temperature decreased with $R_{\text{MO, inlet}}$. The influence of $R_{\text{MO, inlet}}$ on both S_{C_2} and S_{CO_x} was corresponded to the influence of $R_{\text{MO, inlet}}$ in isothermal SB_{MN} : slight increase of S_{C_2} from 79 % to 87 % and slight decrease of S_{CO_x} from 11.6 % to 11.0 % were obtained with temperature, as shown in Figures 4.17(c) and (d). This behavior indicated that

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

methane tended to convert to C_2 products than CO_x products at less amount of oxygen. Figure 4.17(e) shows that Y_{C_2} slightly decreased along the bed.

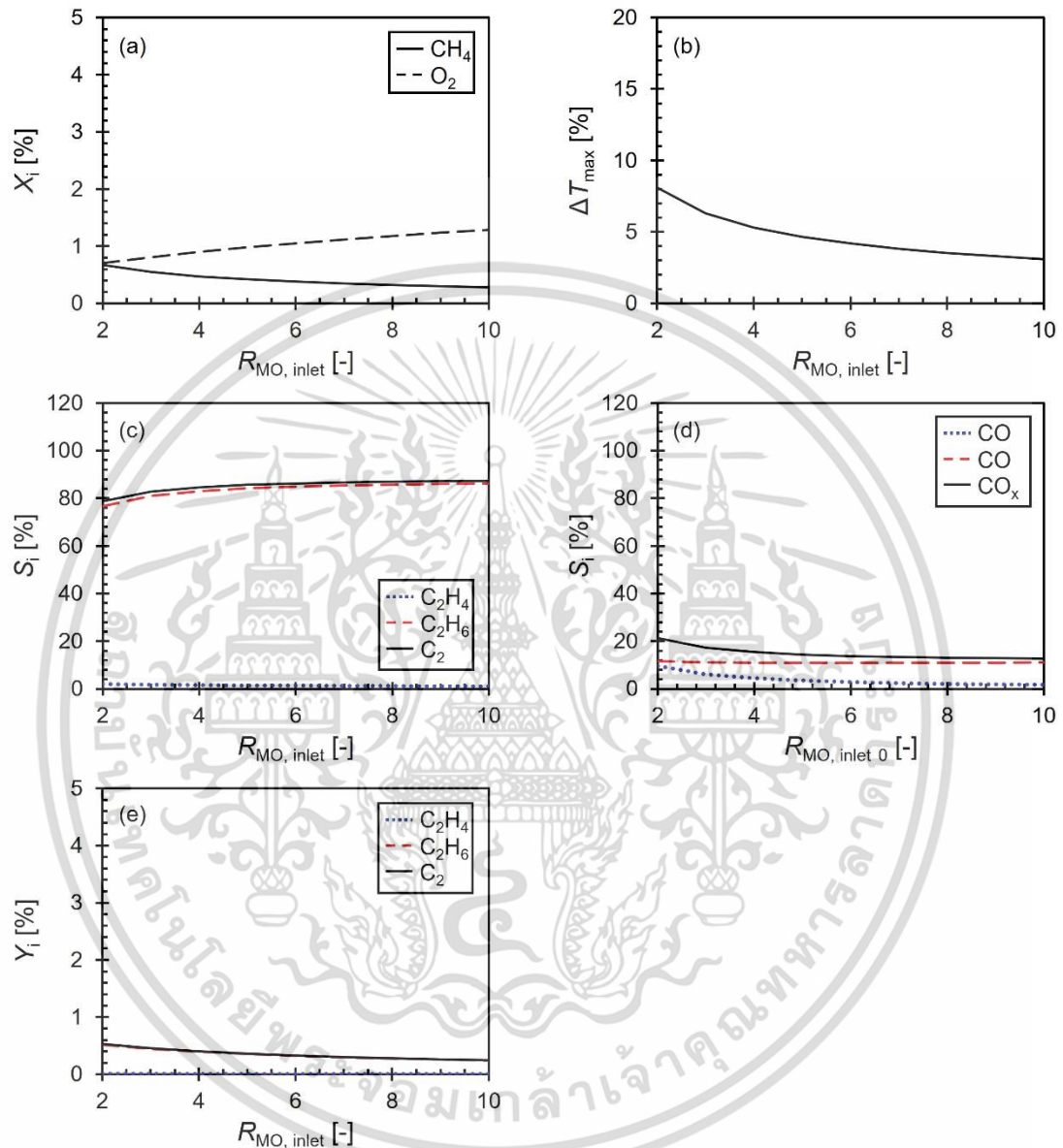


Figure 4.17. Influence of $R_{MO, inlet}$ on (a) conversion of reactants, (b) ΔT_{max} , (c) selectivity of C_2 products, (d) selectivity of CO_x products, and (e) yield of C_2 products of adiabatic SB_{MN} at $T_0 = 1,123$ K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4. Performance of DB_{LC-MN}

To investigate possibility of enhancing yield of desired C_2 using a packed bed reactor loaded with two catalysts as double layer, performance of a PBR loaded with LC in the first layer and subsequently MN in the second layer (DB_{LC-MN}) was simulated for various weight fractions of LC ($W_{LC} = 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.8) at identical contact time ($\tau = 1.25 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$). Important operating parameters (T_0 and $R_{MO, \text{inlet}}$), were varied in the range of $1,023 - 1,223 \text{ K}$ and $2 - 10$, respectively. Since effect of W_{LC} on performance of DB_{LC-MN} had similar trends at various T_0 and $R_{MO, \text{inlet}}$ in the investigated range, result obtained at one particular condition was selected for discussion on improvement of Y_{C_2} according to double layer packed bed strategy.

In isothermal case, simulation result at $T_0 = 1,123 \text{ K}$ and $R_{MO, \text{inlet}} = 6$ was selected. Figure 4.18 shows Y_{C_2} obtained from isothermal DB_{LC-MN} at various W_{LC} , compared with isothermal SB_{LC} ($W_{LC} = 1$) and isothermal SB_{MN} ($W_{LC} = 0$). The result revealed that the highest Y_{C_2} was obtained from isothermal SB_{LC} . Therefore, it was concluded that using DB_{LC-MN} had no benefits to enhance Y_{C_2} under isothermal operating condition.

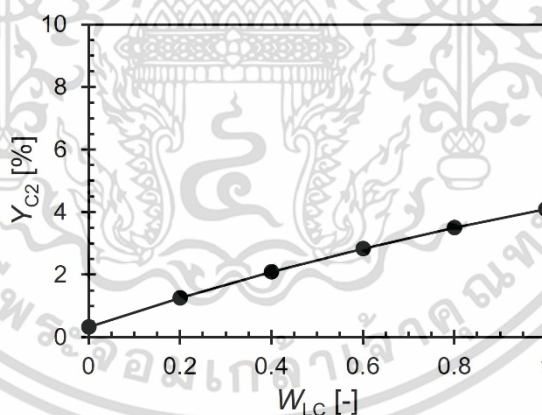


Figure 4.18. Influence of W_{LC} on Y_{C_2} of isothermal DB_{LC-MN} at $T_0 = 1,123 \text{ K}$ and $R_{MO, \text{inlet}} = 6$

Since oxidative coupling of methane is extremely highly exothermic reaction, it is difficult to operate OCM reactor isothermally and heat accumulated in the reactor should affect performance of the reactor. Comparison of DB_{LC-MN} with SB_{LC} and SB_{MN} was considered under adiabatic condition in order to show the possibility of improvement of Y_{C_2} by application of DB_{LC-MN} for the most significant heat effect. Figure เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.19 shows simulation result at $T_0 = 1,123$ K and $R_{MO, inlet} = 4$. As shown in Figure 4.19(a), the highest Y_{C_2} (7.3%) was obtained from DB_{LC-MN} with $W_{LC} = 0.6$. This result indicated the possibility of enhance Y_{C_2} in a packed bed reactor by application of DB. Use of DB_{LC-MN} resulted in 1.5 times of improvement over SB_{LC} ($Y_{C_2} = 4.8$ %) and 18.3 times of improvement over SB_{MN} ($Y_{C_2} = 0.4$ %).

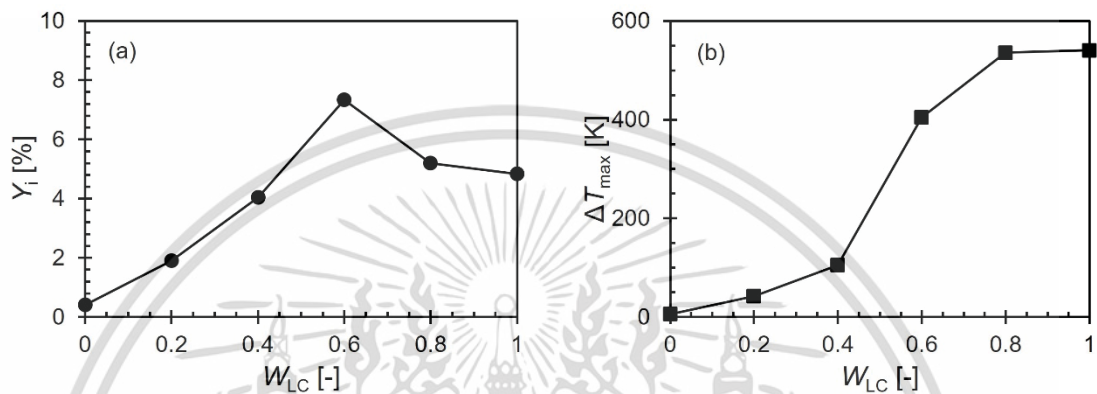


Figure 4.19 Influence of W_{LC} on performance of adiabatic DB_{LC-MN} at $T_0 = 1,123$ K and $R_{MO, inlet} = 4$

To find the highest Y_{C_2} possibly obtained from each adiabatic reactor (SB_{LC} , SB_{MN} and DB_{LC-MN}), simulation was further performed in the whole range of operating condition ($T_0 = 1,023 - 1,223$ K, $R_{MO, inlet} = 2-10$). As presented in Table 4.1, using DB_{LC-MN} with $W_{LC} = 0.6$ resulted in the highest Y_{C_2} (8.3 %), which was 1.3 and 3.5 times superior to SB_{LC} and SB_{MN} , respectively. Other benefits should be expected from the application of DB_{LC-MN} are the decrease of degree of unsatisfactory effect from heat accumulation inside the adiabatic reactor and less consumption of methane to undesired CO_x . The adiabatic temperature of DB_{LC-MN} was about 169 K lower than the adiabatic temperature of SB_{LC} and S_{C_2} obtained from DB_{LC-MN} (45.5%) was higher than S_{C_2} from SB_{LC} (31%). This result indicated that use of DB_{LC-MN} led to less unsatisfactory effect from heat accumulation and more utilization of methane to the desired C_2 .

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 4.1. Performance of each adiabatic reactor obtained at the highest $Y_{C_2, \max}$

PBR	T_0 [K]	$R_{MO, \text{inlet}}$ [-]	τ [kg·s·m ⁻³]	S_{C_2} [%]	$Y_{C_2, \max}$ [%]	T [K]
DB _{LC-MN}	1,073	2	1.25	45.5	8.3	1,463
SB _{LC}	1,073	4	1.25	31.0	6.6	1,632
SB _{MN}	1,223	2	1.25	82.5	2.4	1,253



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Chapter 5

Conclusion

A pseudo homogeneous one-dimensional model was used for simulation in order to predict the performances, in terms of conversion of reactants, selectivity of ethane and ethylene (S_{C_2}), and yield of ethane and ethylene (Y_{C_2}) of packed bed reactors loaded with single catalyst (SB): $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ (SB_{LC}) and $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ (SB_{MN}) and dual bed loaded with $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ in the first layer and $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ in the second layer ($\text{DB}_{\text{LC-MN}}$). The performance of $\text{DB}_{\text{LC-MN}}$ was compared with SB_{LC} and SB_{MN} at identical contact time ($\tau = 1.25 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$) and various condition ($T_0 = 1,023 - 1,223 \text{ K}$, $R_{\text{MO, inlet}} = 2 - 10$) under isothermal and adiabatic condition.

The present study revealed that using $\text{DB}_{\text{LC-MN}}$ under isothermal condition has no benefits to enhance Y_{C_2} compared to SB_{LC} and SB_{MN} . As for adiabatic condition, Y_{C_2} was more enhanced by the application of $\text{DB}_{\text{LC-MN}}$ compared to SB_{LC} and SB_{MN} . The highest Y_{C_2} (8.3 %) was achieved at $W_{\text{LC}} = 0.6$, $T_0 = 1,073 \text{ K}$, and $R_{\text{MO, inlet}} = 2$. At this operating condition, the highest Y_{C_2} of adiabatic $\text{DB}_{\text{LC-MN}}$ was 1.3 and 3.5 superior to Y_{C_2} with SB_{LC} and SB_{MN} , respectively. $\text{DB}_{\text{LC-MN}}$ did not only enhance Y_{C_2} , but also reduced degree of unsatisfactory effect from heat accumulation inside the adiabatic reactor and the utilization of methane to desired C_2 was improved.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

References

- [1] Karakaya C. and Kee R. “Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals” **Progress in Energy and Combustion Science.**, 2016, vol.55, pp.60-97
- [2] Wang B., Albarracín-Suazo, S., Pagán-Torres, Y., Nikolla E. “Advances in methane conversion processes” **Catalysis Today.**, 2017, vol.285, pp.147-158
- [3] Gambo Y., Jalil A.A., Triwahyono S., Absulrasheed A.A. “Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: A review” **Journal of Industrial and Engineering Chemistry.**, 2018, vol.59, pp.218-229
- [4] Galadima A., Murazu O. “Revisiting the oxidative coupling of the methane to ethylene in the golden period of shale gas: A review” **Journal of Industrial and Engineering Chemistry.**, 2016, vol.37, pp.1-13
- [5] Ortiz-Espinoza A.P., Nouredin M.M.B., El-Halwagi M.M., Jiménez-Gutiérrez A. “Design, simulation and techno-economic analysis of two processes for the conversion of shale gas to ethylene” **Computers and Chemical Engineering.**, 2017, vol.107, pp.237-246
- [6] Vatani A., Jabbari E., Askarieh M., Torangi M.A. “Kinetic modeling of oxidative of coupling of methane over Li/MgO catalyst by genetic algorithm” **Journal of Natural Gas Science and Engineering.**, 2014, vol.20, pp.347-356
- [7] Stansch Z., Mleczko L., Baerns M. “Comprehensive kinetics of oxidative coupling of methane over the $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ catalyst” **Ind. Eng. Chem. Res.**, 1997, vol.36, pp.2568-2579
- [8] Tye C.T., Rahman A., Bhatia S. “Modeling of catalytic reactor for oxidative coupling of methane using $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ catalyst” **Chemical Engineering Journal.**, 2002, vol.87, pp.49-59
- [9] Daneshpaysh M., Khodadadi A., Mostoufi N, Mortazavi Y., Sotudeh-Gharabagh R., Talebizadeh A. “Kinetic modelling of oxidative coupling over $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst” **Fuel Processing Technology.**, 2009, vol.29, pp.403-410

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [10] Lee M.R., Park M., Jeon W., Choi J., Suh Y., Suh D. “A kinetic model for the oxidative coupling of methane over $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ ” **Fuel Processing Technology.**, 2012, vol.96, pp.175-182
- [11] Ghiasi M., Malekzadeh A., Hoseini S., Mortazavi Y., Khodadadi A., Talebizadeh A. “Kinetic study of oxidative coupling of methane over MN and/or W promoted $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ catalysts” **Journal of Natural Gas Chemistry.**, 2011, vol.20, pp.428-434
- [12] Jašo S., Sadjadi S., Godini H.R., Simon U., Arndt S., Görke O., Berthold A., Arellano-Garcia H., Schubert H., Schomäcker R., Wozny G. “Experimental investigation of fluidized-bed reactor performance for oxidative coupling of methane” **Journal of Natural Gas Chemistry.**, 2012, vol.21, pp.534-543
- [13] Aseem A., Jeba G.G., Conata M.T., Rimer J.D., Harold M.P. “Oxidative coupling of methane over mixed metal oxide catalysts: Steady state multiplicity and catalyst durability” **Chemical Engineering Journal.**, 2018, vol.331, pp.132-143
- [14] Olivos-Suarez A.I., Szecsenyi A., Hensen E.J., Ruiz-Martinez J., Pidko E.A., Gascon J. “Strategies for the direct catalytic valorization of methane using heterogeneous catalysis: Challenges and opportunities” **ACS Catalysis.**, 2016, vol.6, pp.2965-2981
- [15] Chu C., Zhao Y., Li S., Sun Y. “Correlation between the acid-base properties of the La_2O_3 catalyst and its methane reactivity” **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2016
- [16] Wang W., Lin Y.S. “Analysis of oxidative coupling of methane in dense oxide membrane reactors” **Journal of Membrane Science.**, 1995, vol.103, pp.219-233
- [17] Hüppmeier J., Baune M., Thöming J. “Interactions between reaction kinetics in ATR-reactors and transport mechanisms in functional ceramic membranes: A simulation approach” **Chemical Engineering Journal.**, 2008, vol.142, pp.225-238
- [18] Kao Y.K., Lei L., Lin Y.S. “A comparative simulation study on oxidative coupling of methane in fixed bed and membrane reactors” **Ind. Eng. Chem. Res.**, 1997, vol.36, pp.3,583-3,593

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [19] Olivier L., Haag S., Mirodatos C., van Veen A.C. “Oxidative coupling of methane using catalyst modified dense perovskite membrane reactors” **Catalysis Today.**, 2009, vol.142, pp.34-41
- [20] Othman N.H., Wu Z., Li K. “An oxygen permeable membrane microreactor with an in-situ deposited $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ catalyst for oxidative coupling of methane” **Journal of Membrane Science.**, 2015, vol.488, pp.182-193
- [21] Sommer D.E. and Kirchen P. “Towards improved partial oxidation product yield in mixed ionic-electronic membrane reactors using CSTR and CFD modelling” **Chemical Engineering Science.**, 2019, vol.195, pp.11-22
- [22] Onoja O.P., Wang X., Kechagiopoulos P.N. “Influencing selectivity in the oxidative coupling of methane by modulating oxygen permeation in a variable thickness membrane reactor” **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification.**, 2019, vol.135, pp.156-167
- [23] Godini H.R., Trivedi H., Gili de Villasante A., Görke O., Jaso S., Simon U., Berthold A., Witt W., Wozny G. “Design and demonstration of an experimental membrane reactor set-up for oxidative coupling of methane” **Chemical Engineering Research and Design.**, 2013, vol.91, pp.2671-2681
- [24] Godini H.R., Xiao S., Kim M., Holst N., Jaso S., Görke O., Steinbach J., Wozny G. “Experimental and model-based analysis of membrane reactor performance of methane oxidative coupling: Effect of radial heat and mass transfer” **Journal of Industrial and Engineering Chemistry.**, 2014, vol.20, pp.1993-2002
- [25] Assem A. and Harold M.P. “ C_2 yield enhancement during oxidative coupling of methane in a nonpermeable porous membrane reactor” **Chemical Engineering Science.**, 2018, vol.175, pp.199-207
- [26] Cao S., Shi M., Wang H., Yu F., Weng X., Liu Y. “A two-stage Ce/TiO₂-Cu/CeO₂ catalyst with separated catalytic functions for deep catalytic combustion of CH_2Cl_2 ” **Chemical Engineering Journal.**, 2016, vol.290, pp.147-153

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Appendix

Research output

45

Name: Comparison Catalytic Performances of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ and $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ in Packed Bed Reactors for Oxidative Coupling of Methane

Conference: Conference on Process Integration, Modelling, and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES)

Place: Prague, Czech Republic

Year: 2018



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Comparison Catalytic Performances of La₂O₃/CaO and Mn/Na₂WO₄/SiO₂ in Packed Bed Reactors for Oxidative Coupling of Methane

Thanutchaporn Bhamarasuta, Duangkamol Na-Ranong*

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, 1, Chalongkrung 1, Ladkrabang, 10520 Bangkok, Thailand
 dnaranong@hotmail.com

Performances of La₂O₃/CaO (LC) and Mn/Na₂WO₄/SiO₂ (MN) for production of ethylene and ethane (C₂) through oxidative coupling of methane (OCM) in packed bed reactors with single and double layer catalytic bed were investigated. Performances of single layer loaded PBR were evaluated in terms of selectivity to C₂, yield of C₂ and product composition (H₂/CO) under isothermal, adiabatic and non-adiabatic/non-isothermal conditions. Using isothermal reactor, MN showed better performance in OCM reaction compared with LC over all the range of inlet temperature (973 - 1,223 K) and methane to oxygen ratio (CH₄/O₂; 2 - 16). The maximum yield of C₂ obtained from LC under adiabatic condition were at 973 K and CH₄/O₂ of 10 whereas MN exhibited the maximum yield at 973 K and CH₄/O₂ of 12. Performances of double layer loading of LC-MN and MN-LC in a packed bed reactor operated under adiabatic condition at CH₄/O₂ of 10 and m_{cat}/V_{STP} (1.25 kg.s.m⁻³) were compared. It was found that performance of PBR was improved by using double layer loading LC-MN and the maximum yield of C₂ was obtained at 1,173 K with weight fraction of LC of 0.3.

1. Introduction

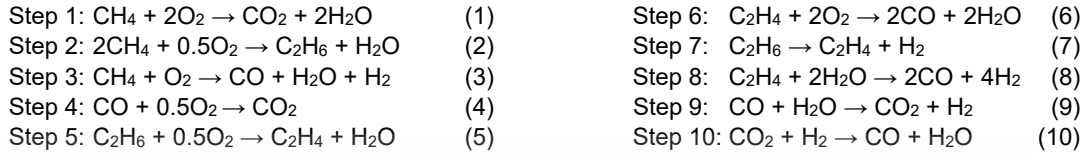
Methane has been considered as a promising raw material in production of liquid fuel and chemical feedstocks (Karakaya and Kee, 2016). Production of ethylene and ethane (C₂) via oxidative coupling of methane (OCM) is one of the most important routes for methane utilization. Kinetics of OCM has been extensively investigated over various catalysts (Gambo et al., 2017). La₂O₃/CaO (LC) and Mn/Na₂WO₄/SiO₂ (MN) are representatives of effective OCM catalysts which could be used in wide range of operating conditions. Their performances are significantly depended on temperature and feed composition, especially CH₄/O₂ ratio. In a packed bed reactor (PBR), the maximum yield of ethylene and ethane (Y_{C₂}) was obtained at 1,098 K for LC (Tye et al., 2002), whereas it was found around 1,123 - 1,148 K in the case of MN (Daneshpayeh et al., 2009). Both catalysts showed similar dependence of selectivity to ethylene and ethane (S_{C₂}) on CH₄/O₂ ratio, the higher CH₄/O₂ ratio, the higher S_{C₂}. Although the production of C₂ from methane is an economical feasible process even for a small-scale process using biomethane as raw material (Penteado et al., 2017), it is necessarily to enhance the efficiency of this process for implementation of commercial scale production. Efficiency of PBR in C₂ production was experimentally improved by loading two catalysts with different catalytic properties as a double layer bed (Liang et al., 2018). Compared with the reactor packed with a single layer of Mn-Na₂WO₄/SiO₂, the reactor packed with double layer of the more active Ag-Mn-Na₂WO₄/SiO₂ followed by the more selective Ce-Mn-Na₂WO₄/SiO₂ decreased reaction temperature, increased selectivity and broadened the temperature range in which high selectivity could be achieved. In this present work, performances of two important OCM catalysts for C₂ production, La₂O₃/CaO (LC) and Mn/Na₂WO₄/SiO₂ (MN), were mainly focused. A pseudo homogeneous one-dimensional model was applied to simulate performance of an isothermal, an adiabatic and a non-adiabatic/non-isothermal PBRs. with single layer loading of LC and MN. Finally, the feasibility of the application of double layer loading strategy to enhance C₂ production efficiency in a packed bed reactor was investigated.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการทำงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. Mathematical model

2.1 Kinetics model

Kinetics of OCM based on 10 stoichiometric reactions and kinetics parameters reported by Stansch et al. (1997) and Daneshpayeh et al. (2009) were used for La₂O₃/CaO (LC) and Mn/Na₂WO₄/SiO₂ (MN). The OCM reactions, Eq(1) to Eq(10), consisted of nine heterogeneous catalytic reactions and one gas-phase reaction, Eq(7), and could be classified as primary, Eq(1) to (3), and consecutive reaction steps, Eq(4) to Eq(10).



Over LC catalyst, the rate of oxidation of methane to ethane was Hougen-Watson type where inhibiting effects of carbon dioxide and oxygen were considered and was expressed as Eq(11). For other oxidation steps, Eq(1) and Eq(3) to Eq(6), the inhibiting effect of oxygen was ignored and the rates were expressed as Eq(12). For remained reactions, Eq(7) to Eq(10), the power-law type rate equations were used. For OCM over MN catalyst, similar set of rate equations were used. However, no inhibiting effect of carbon monoxide was considered in the oxidation reactions, Eq(1) to Eq(6). As a result, the last term in denominator was neglected from Eq(11) and Eq(12).

$$r_{2,LC} = \frac{k_{0,2} e^{-E_a/RT} (K_{0,2,O_2} e^{-\Delta H_{ad,O_2}/RT} p_{O_2})^{n_2} p_{CH_4}}{[1 + (K_{0,2,O_2} e^{-\Delta H_{ad,O_2}/RT} p_{O_2})^{n_2} + K_{0,2,CO_2} e^{-\Delta H_{ad,CO_2}/RT} p_{CO_2}]^2} \quad (11)$$

$$r_{j,LC} = \frac{k_{0,j} e^{-E_a/RT} p_C^{m_j} p_{O_2}^{n_j}}{[1 + K_{0,j,CO_2} e^{-\Delta H_{ad,CO_2}/RT} p_{CO_2}]^2}, j = 1, 3-6 \quad (12)$$

$$r_7 = k_{0,7} e^{-E_a/RT} p_{C_2H_6}^{m_7} \quad (13)$$

$$r_8 = k_{0,8} e^{-E_a/RT} p_{C_2H_4}^{m_8} p_{H_2O}^{n_8} \quad (14)$$

$$r_9 = k_{0,9} e^{-E_a/RT} p_{CO}^{m_9} p_{H_2O}^{n_9} \quad (15)$$

$$r_{10} = k_{0,10} e^{-E_a/RT} p_{CO_2}^{m_{10}} p_{H_2}^{n_{10}} \quad (16)$$

2.2 Reactor model

A pseudo homogeneous one-dimensional model was used to investigate the performance of a packed bed reactor operated at steady-state. The calculation was performed for three modes of operation; isothermal, adiabatic and non-adiabatic/non-isothermal. Only mole balance, Eq(17), was used for the isothermal reactor while both mole and energy balances, Eq(17) and Eq(18), were used in the cases of adiabatic and non-adiabatic/non-isothermal reactors. In addition, the last term in Eq(18) was omitted in the case of adiabatic reactor.

$$\frac{dF_i}{dV} = R_i \quad (17)$$

$$\sum c_{p,i} F_i \frac{dT}{dV} = - \sum H_i R_i + \frac{4U}{d_{tube}} (T_{ex} - T) \quad (18)$$

2.3 Reactor configuration and operating conditions

The reactor was a cylindrical tube with an inner diameter of 6×10^{-3} m. The feed was a mixture of methane and air and its flow rate was set at 4×10^{-6} m³·s⁻¹ at STP. The simulation was performed with various methane to oxygen ratios 2 to 16 and inlet temperatures (973 - 1,223 K). For the comparison of characteristics of LC and MN, the calculation was performed at the condition of total consumption of oxygen, $X_{O_2} = 1$. To investigate the feasibility of enhancing reactor performance of C₂ production, performances of single layer of LC and MN loadings and double layer loadings of LC-MN and MN-LC with various weight fractions of LC (W_{LC}) and MN (W_{MN}) were simulated at identical overall catalyst weight of 5×10^{-6} kg ($m_{cat}/V_{STP} = 1.25$ kg·s·m⁻³). The performance of the reactor was evaluated based on

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

conversions of methane and oxygen, Eq(21), overall selectivity to ethylene and ethane (S_{C_2} ; Eq(22)) and overall yield of ethylene and ethane (Y_{C_2} ; Eq(23)).

$$X_i = \frac{F_{0,i} - F_i}{F_{0,i}} \quad (21)$$

$$S_{C_2} = \frac{2(F_{C_2H_6} + F_{C_2H_4})}{F_{0,CH_4} - F_{CH_4}} \quad (22)$$

$$Y_{C_2} = \frac{2(F_{C_2H_6} + F_{C_2H_4})}{F_{0,CH_4}} \quad (23)$$

3. Results and discussion

3.1 Model validation

Model validations were performed based on the experimental results reported by Tye et al. (2002) for LC and Daneshpayeh et al. (2009) for MN. Conditions used in LC case were summarized in Table 1 and MN case was validated at 1,048 and 1,223 K. As shown in Figure 1, the data points distributed in both sides of the diagonal line of the parity plot. The errors were within the acceptable range reported in literature. In other words, the model reasonably well predicted the performances of LC and MN.

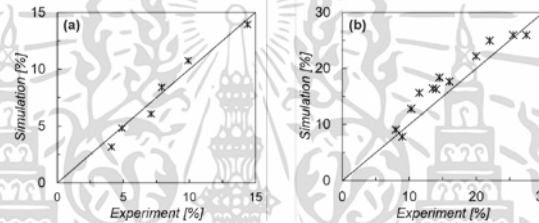


Figure 1. Parity plots of methane conversion for (a) LC and (b) MN.

Table 2: Conditions used in validation of LC model (Tye et al., 2002)

Feed molar ratio	1 (1,023 K)	2 (1,073 K)	3 (1,103 K)	4 (973 K)	5 (1,023 K)	6 (1,103 K)
CH ₄	0.612	0.612	0.612	0.699	0.699	0.699
O ₂	0.051	0.051	0.051	0.095	0.095	0.095
N ₂	0.337	0.337	0.337	0.206	0.206	0.206

3.2 Performance of packed bed reactor with single catalyst

3.2.1 La₂O₃/CaO catalyst (LC)

Figures 2a – 2c show the performance of LC, in terms of selectivity to C₂ (S_{C_2}), yield of C₂ (Y_{C_2}) and by-product composition (H₂/CO), obtained at oxygen conversion of 100 % under isothermal condition. As shown in Figures 2a and 2b, when inlet temperature (T_0) was increased from 973 to 1,273 K, both S_{C_2} and Y_{C_2} increased to the maximum values of 72.3 and 16.2 at T_0 around 1,080 K. Beyond this temperature, both S_{C_2} and Y_{C_2} decreased with the increase of T_0 due to consumption of C₂H₄ through Eq(8) and consecutive reactions of C₂H₆ through Eqs(7) and (8). Figure 2c shows that H₂/CO monotonically decreased with the increase of T_0 . Feed composition (CH₄/O₂) affected on S_{C_2} and Y_{C_2} in different manners; higher S_{C_2} and lower Y_{C_2} were obtained at higher CH₄/O₂ due to insufficiency of oxygen at higher CH₄/O₂. Effect of feed composition on H₂/CO depended on the range of operating temperature. Increasing CH₄/O₂ from 2 to 16 resulted in decrease of H₂/CO in low range of T_0 (973 K to 1,080 K), while the increase of CH₄/O₂ from 2 to 12 decreased H₂/CO to the minimum values and further increase of CH₄/O₂ to Eq(16) resulted in increase of H₂/CO in the high range of T_0 (1,080 K to 1,273 K).

Figure 2d – 2f show the performance of LC in the adiabatic reactor at various operating conditions. As shown in Figure 2d, S_{C_2} was significantly influenced by CH₄/O₂ but insignificantly influenced by T_0 . In addition, the effect of CH₄/O₂ ratio on S_{C_2} observed in the adiabatic reactor was similar to the effects observed in the isothermal reactor. Figure 2e shows that Y_{C_2} was insignificantly affected by T_0 whereas varying CH₄/O₂ in the range of 2 to 16 resulted the maximum value of Y_{C_2} at around CH₄/O₂ of 10 at all T_0 in the investigated range. As shown in Figure 2f, at low T_0 , H₂/CO increased with increasing of CH₄/O₂.

At high T_0 , on the contrary, higher CH₄/O₂, lower H₂/CO was obtained. The increase of CO in the product

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

should be resulted from acceleration of steam reforming of ethylene, Eq(8), and consecutively produced carbon monoxide.

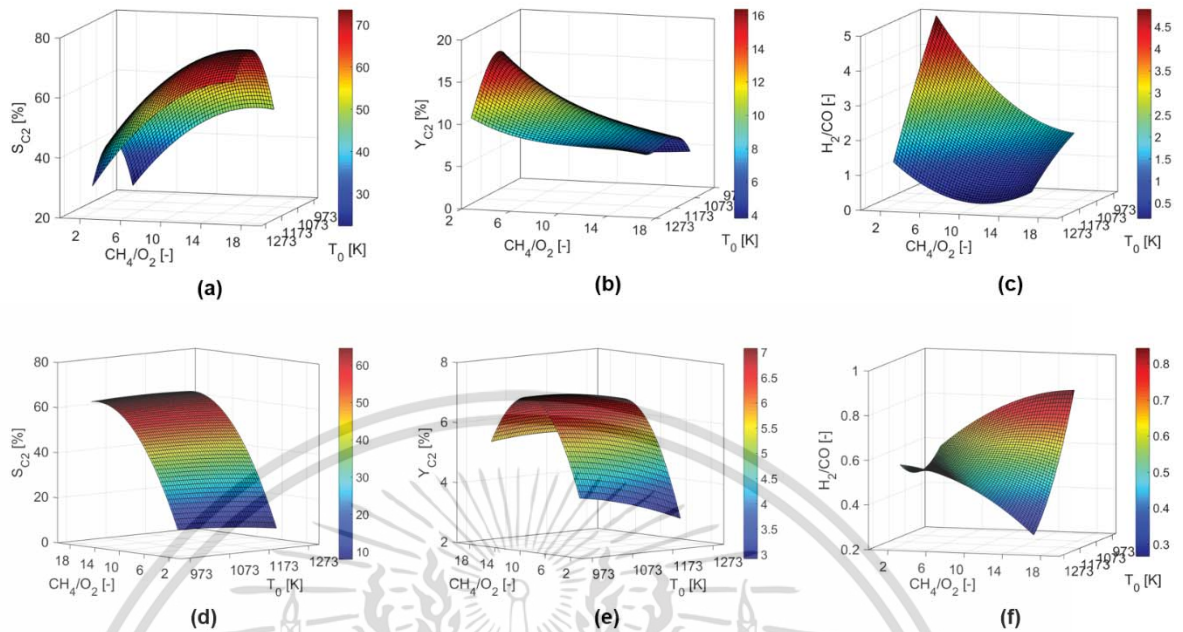


Figure 2. Influence of operating parameters on performance of single layer LC in PBR under (a) – (c) isothermal and (d) – (f) adiabatic conditions; $X_{O_2} = 100\%$.

Figure 3a shows temperature profiles inside PBR with single layer of LC operated under non-isothermal/non-adiabatic condition with various overall heat transfer coefficients (U). Although temperature decreased due to heat removal from the reactor, the temperature inside the reactor was in range of the suitable temperature of OCM reaction. As a result, $X_{O_2} = 100\%$ could be achieved and insignificant effect of U on the performance of reactor was observed, as shown in Figure 3b.

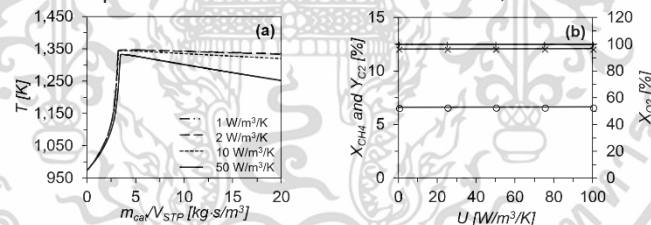


Figure 3. Effect of overall heat transfer coefficient on (a) temperature profile and (b) performance of single LC layer loaded non-adiabatic/non-isothermal reactor: (×) X_{CH_4} , (+) X_{O_2} and (O) Y_{C_2} ; $CH_4/O_2 = 10$, $T_0 = 973\text{ K}$.

3.2.2 Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst (MN)

Figures 4a and 4b show that effects of T_0 and CH_4/O_2 on Y_{C_2} under isothermal in the case of MN was similar to those observed in LC catalyst. It should be noted that the optimum T_0 was at around 1,123 K in MN case while it was around 1,080 K in LC case. The minimum value of H_2/CO (c.a. 0.07) was obtained at the lowest T_0 and CH_4/O_2 in the investigated range (973 K and 2). At any T_0 , the maximum value of H_2/CO was obtained at CH_4/O_2 of 12. Figure 4d and Figure 4e show the effects of T_0 and CH_4/O_2 on Y_{C_2} for MN under adiabatic conditions. It should be noted that T_0 and CH_4/O_2 affected on Y_{C_2} of MN in the same manner with previously mentioned LC case. Figure 4f illustrates that using higher T_0 and lower CH_4/O_2 resulted in higher H_2/CO .

Figure 5a shows that temperature inside the single MN layer loaded PBR operated under non-isothermal/non-adiabatic condition decreased rapidly around the inlet. This significant drop of temperature should be considered as a result of the larger amount of heat was removed from the reactor through conduction, compared with insignificant amount of heat generated from the OCM reactions. The profiles shown in Figure 5b agreed reasonably well with those observed in Figure 5a. The reactor with high heat

transfer rate resulted in the lower efficiency in C_2 production; OCM became insignificant and water gas

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ไปยังหน่วยงานการวิจัย
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

shift reaction dominated the reactor performance and carbon dioxide, carbon monoxide and water were largely produced.

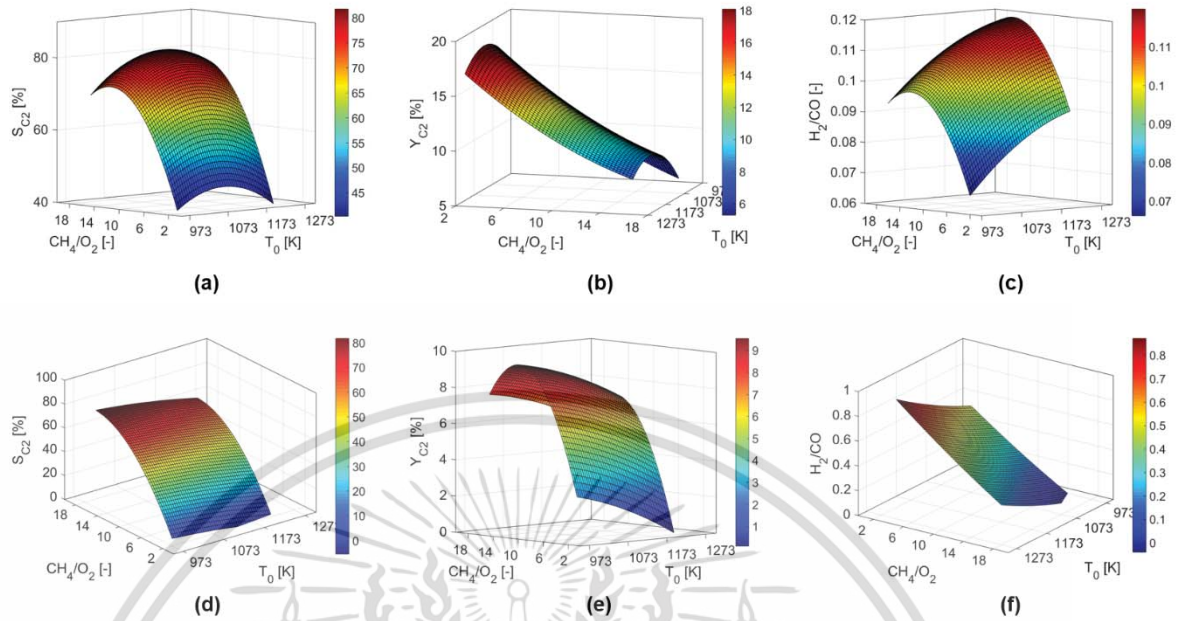


Figure 4. Influence of operating parameters on performance of single layer MN in PBR under (a) – (c) isothermal and (d) – (f) adiabatic conditions; $X_{O_2} = 100\%$.

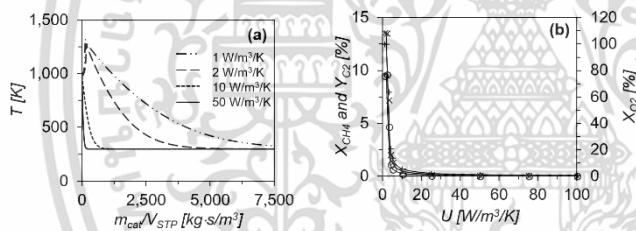


Figure 5. Effect of overall heat transfer coefficient on (a) temperature profile and (b) performance of single MN layer loaded non-adiabatic/non-isothermal reactor: (\times) X_{CH_4} , ($+$) X_{O_2} and (\circ) Y_{C_2} ; $CH_4/O_2 = 10$, $T_0 = 973$ K.

3.3 Comparison of LC and MN performances in single layer loaded PBR

With operating under isothermal condition, higher selectivity and yield of C_2 was achieved from MN, compared with LC, in all the range of temperature from 973 to 1,223 K and methane to oxygen ratio from 2 to 16. In adiabatic model, the maximum yields of C_2 of both catalysts were found at 973 K. At low methane to oxygen ratio (2 - 6), C_2 yield from the OCM reaction over LC was higher than MN in all the range of temperature. However, when the methane to oxygen ratio was greater than 6, the performance of OCM over MN exhibited the higher yield of C_2 in all the range of temperature. In addition, low hydrogen to carbon monoxide from OCM reaction over MN was obtained at higher methane to oxygen ratio. Consequently, using double layer loading by loading LC in front of MN under adiabatic condition should be enhanced the performance of OCM.

3.4 Double-layer bed

Performance of LC-MN loaded PBR operated under adiabatic condition was simulated at $m_{cat}/V_{STP} = 1.25$ $kg \cdot s \cdot m^{-3}$ and $CH_4/O_2 = 10$ for various W_{LC} . As shown in Figure 6a, high S_{C_2} was achieved at W_{LC} of 0, only MN. This result corresponded well with the results in section 3.2, MN gave S_{C_2} higher than LC. Figure 6b shows that in the range of low T_0 , 973 – 1,023 K, Y_{C_2} gradually increased when W_{LC} was increased from 0 to 1 while at higher T_0 , in the lower fraction of LC, Y_{C_2} significantly increased with W_{LC} and reached the maximum value of Y_{C_2} , i.e. $Y_{C_2, max} = 5.8$ at $T_0 = 1,223$ K, and then slightly decreased with further increase of W_{LC} . In all the range investigated in this study, the maximum of Y_{C_2} (6.7 %) was obtained at $T_0 = 1,173$ K.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

K and $W_{LC} = 0.3$. Figure 6c shows that H_2/CO obtained from double layer loaded PBR was much lower than those obtained from single layer loading of MN or LC, especially when T_0 was high (1,073 – 1,223 K).

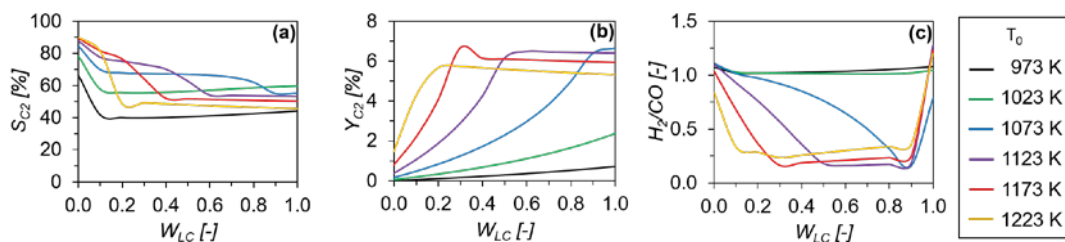


Figure 6. Influence of LC fraction on performance of double layered LC-MN adiabatic PBR at various T_0 , $m_{cat}/V_{STP} = 1.25 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$.

4. Conclusions

A pseudo homogeneous one-dimensional model was used to predict catalytic performance of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ (LC) and $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ (MN) for oxidative coupling of methane in a packed bed reactor. Under isothermal condition, yields of ethylene and ethane (Y_{C_2}) for LC and MN were improved by decreasing CH_4/O_2 and the maximum Y_{C_2} were obtained at 1,080 K and 1,123 K for LC and MN, respectively. At the optimum condition, Y_{C_2} , max of MN was about 1.1 times of LC and H_2/CO of MN was about 5.6 times of LC. Under adiabatic condition, Y_{C_2} was improved by decreasing temperature at the reactor inlet and Y_{C_2} , max of LC and MN were obtained at CH_4/O_2 of 10 and 12. At the optimum condition, Y_{C_2} , max of MN was about 1.3 times higher than Y_{C_2} , max of LC and H_2/CO of MN was about 0.87 times of LC. At the same m_{cat}/V_{STP} ($1.25 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$), Y_{C_2} of adiabatic reactor with single loading of LC was higher than MN and it was improved by using double layer loading of LC followed by MN. Y_{C_2} , max of LC-MN was obtained at $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 10$, $T_0 = 1,173 \text{ K}$ and weight fraction of LC = 0.3. In addition, it was 1.1 and 8.25 times of $Y_{C_2, \text{max}}$, LC and $Y_{C_2, \text{max}}$, MN.

Nomenclature

$F_{0, i}$	molar flow rate of reactant "i" at reactor inlet	[mol/s]
F_i	molar flow rate of reactant "i" at reactor outlet	[mol/s]
S_{C_2}	overall selectivity to ethylene and ethane	[-]
W	weight fraction in double layer loading	[-]
X_i	conversion of reactant "i" at reactor outlet	[-]
Y_{C_2}	overall yield of ethylene and ethane	[-]

References

- Daneshpayeh M., Khodadadi A., Mostoufi N., Mortazavi Y., 2009, Kinetic modelling of oxidative coupling of methane over $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst, *Fuel Processing Technology*, 90, 403-410
- Gambo Y., Jalil A. A., Triwahyono S., Abdulrasheed A. A., 2018 Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 59, 218-229
- Karakaya C., Kee R. J., 2016, Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals, *Progress in Energy and Combustion Science*, 55, 60-97
- Liang W., Sarsani S., West D., Mamedov A., Lengyel I., Perez H., Lowrey J., 2018 Performance improvement for a fixed-bed reactor with layered loading catalysts of different catalytic properties for oxidative coupling of methane, *Catalysis Today*, 299, 60-66
- Penteado A.T., Kim M., Godini H.R., Esche E., Repke J., 2017, Biogas as a renewable feedstock for green ethylene production via oxidative coupling of methane: preliminary feasibility study, *Chemical Engineering Transactions*, 61, 589-594, DOI:10.3303/CET1761096
- Stansch Z., Mleczko L., Baerns M., 1997, Comprehensive kinetics of oxidative coupling of methane over the $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ catalyst, *Chemical Engineering Transactions*, 61, 589-594
- Tye C.T., Mohamed A.R., Bhatia S., 2002, Modeling of catalytic reactor for oxidative coupling of methane using $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 87, 49-59

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Author Biography

Author name	Miss Thanutchaporn Bhamarasuta
Date of Birth	13 th February 1995
Address	6, Soi Chakpra 26, Chakpra Road, Taling-Chan Sub-district, Taling-Chan District, Bangkok Thailand, 10170
E-mail	b.thanutchaporn@gmail.com
Academic Background	2012 High School (Science-Mathematics) at Rajini School 2017 Bachelor's degree in Petrochemical Engineering (second honor) at King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Training Experience

June – July, 2016	Training student in process operation PPT Global Chemical Public Company Limited
September – November, 2016	Student in Co-operative Education Program training in Production Line at BP Castrol (Thailand) Limited
April – June, 2019	Visiting trainee at Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Yamagata University, Japan

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้