

## مروری بر کاتالیزورهای فرایند زوج شدن اکسایشی متان (OCM)

علی حبیبی<sup>۱\*</sup>، امیرحسین یزدان بخش<sup>۲</sup>

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، پژوهشگر پژوهشکده مهندسی و پدافند غیرعامل دانشگاه جامع امام حسین(ع) در حوزه نفت، گاز و پتروشیمی

۲- دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

\*Ahabibi@ihu.ac.ir

ارسال: تیر ماه ۱۴۰۰ پذیرش: مرداد ماه ۱۴۰۰

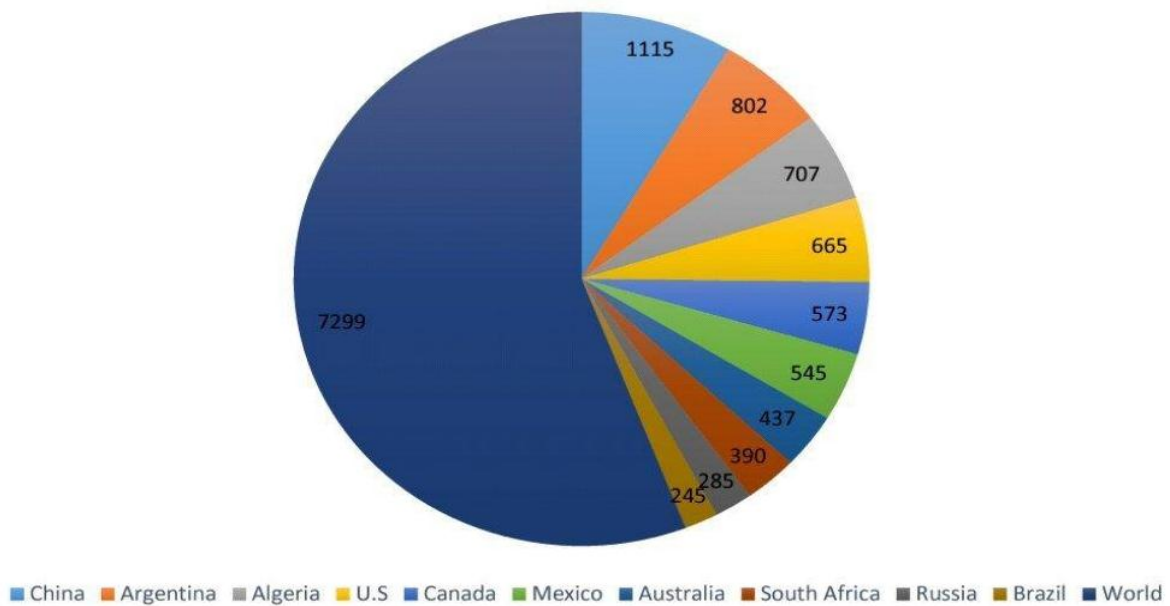
### چکیده

زوج شدن اکسایشی متان (OCM)، فرایندی است که در آن طی واکنش کاتالیزوری متان با اکسیژن در دمای بالا، اتیلن تولید می‌گردد. استفاده از گاز شیل در این فرایند می‌تواند به صرفه جویی انرژی کمک شایانی کند. سیستم کاتالیزوری مورد استفاده در فرایند OCM نقش اساسی در دستیابی به بازده مطلوب و درصد تبدیل متان و انتخاب پذیری بالای اتیلن داشته و همچنین می‌تواند در عدم وقوع واکنش‌های جانبی موثر باشد. در این پژوهش، ویژگی‌ها و محدودیت‌های کاتالیزورهای متداول مورد استفاده در فرایند OCM از جمله کاتالیزورهای اکسید فلزی و کاتالیزورهای بر پایه فلزات گروه IA و IIA مرور و بررسی شده و بر پتانسیل و مزیت‌های صنعتی سیستم‌های نانوکاتالیستی و مشخصاً نانوسیم‌ها از قبیل کاهش دمای واکنش، افزایش بازدهی اتیلن و کنترل طول عمر کاتالیزور تاکید گشته است.

کلمات کلیدی: گاز شیل، اتیلن، کاتالیزور، نانوسیم، OCM

### ۱- مقدمه

گاز شیل که به گاز طبیعی فسیلی به دام افتاده در تشکیلات زمین شناسی شیل اطلاق می‌گردد، اخیراً به عنوان منبع انرژی مورد توجه قرار گرفته است. با تشدید قابل پیش بینی تقاضای انرژی در آینده برای جهان‌یان نقش‌های مهمی که گاز طبیعی معمولی ایفا می‌کند، با عدم قطعیت خاصی همراه است [۱]. بنابراین، اکتشاف و استفاده از گاز شیل می‌تواند نقش مهمی در پرداختن به برخی از این عدم قطعیت‌ها داشته باشد [۲]. ذخایر قابل بازیافت گاز شیل به طور گسترده‌ای در سراسر جهان توزیع شده و به شکل عمده در آسیا، اروپا، ایالات متحده و آمریکای لاتین متمرکز می‌باشد (شکل ۱) [۳]. بنابراین، تمایل زیادی در جهت بهبود و افزایش تولید گاز شیل در این مناطق جهان وجود دارد.



شکل ۱- ذخایر قابل بازیافت گاز شیل بر حسب تریلیون فوت مکعب برای کشورهای مختلف.

در کشورهایی مانند ایالات متحده و کانادا، گاز شیل به تدریج جایگزین گاز طبیعی مرسوم در بسیاری از زمینه‌های کاربردی شده و موجب ایجاد تغییرات قابل توجهی در بازار گشته است. زمینه‌های کاربردی اصلی که در حال حاضر شناسایی شده‌اند شامل اتومبیل و حمل‌ونقل، تولید برق/قدرت، گرمایش مجتمع‌های مسکونی و کاربردهای صنعتی/تجاری می‌باشند. تولید برق و کاربردهای صنعتی به ترتیب ۳۰/۴٪ و ۲۹/۶٪ بازار را به خود اختصاص داده‌اند. حمل‌ونقل، با افزایش ۱۰/۸ درصدی بازار بین سال‌های ۲۰۱۴ تا ۲۰۲۰، سریع‌ترین رشد در میان بخش‌های مختلف را نشان داده است. بر اساس آمار کلی، بین سال‌های ۲۰۱۴ تا ۲۰۲۰، بازار جهانی گاز شیل برای اهداف تجاری ۵/۳٪ رشد کرده و هزینه‌های مربوط به آن بالغ بر ۹/۱۹ میلیارد دلار می‌باشد [۴]. نظر به موارد مذکور، تولید گاز شیل دارای پتانسیل‌های قابل توجهی برای حفظ تقاضای انرژی جهانی در آینده است. در میان کاربردهای صنعتی احتمالی، تبدیل به مواد پتروشیمیایی مانند اتیلن نقش زیادی خواهد داشت.

متداول‌ترین فناوری‌های پتروشیمیایی برای تولید اتیلن، فرآیندهای کرکینگ بخاری و حرارتی است که عمدتاً تولید جهانی اتیلن به این فرآیندها متکی بوده است [۵]. در این فرآیندها، گرما برای شکستن پیوندهای C-C و C-H در ترکیبات سنگین‌تر و تولید مولکول‌های کوچک‌تر و در نتیجه اتیلن مورد نیاز است [۶]. عمده‌ترین مشکل شناسایی شده در این فرآیندها، شدت انرژی و عدم پایداری محیط زیست است [۷]. در تحقیقات گذشته این نکته مشخص شده بود که برای هر تن اتیلن تولید شده سه تن CO<sub>2</sub>، به عنوان یک گاز گلخانه‌ای خطرناک نیز تولید می‌شود [۸]. با توجه به این دلایل، از سه دهه گذشته تلاش‌ها برای تهیه گزینه ساده‌تر، ارزان‌تر و پایدار برای تولید اتیلن در حال انجام بوده است. از نیمه دوم قرن بیستم میلادی، شرکت‌های شیمیایی جهانی در حال برنامه‌ریزی برای توسعه یک فرآیند اقتصادی هستند که می‌تواند گاز متان حاصل از گاز طبیعی معمولی را مستقیماً به اتیلن به عنوان یک ماده پتروشیمیایی مهم با بیش از ۱۳۷ میلیون متریک تن مصرف جهانی فقط در سال ۲۰۱۳، تبدیل کند؛ بنابراین گاز شیل می‌تواند برای تولید اتیلن به کار گرفته شود. وجه مشترک اکثر تحقیقات برای تبدیل مستقیم، تاکید بر فرآیندی به نام زوج-شدن اکسایشی متان (OCM) است که با واکنش کاتالیزوری متان با اکسیژن و در دمای بالا با هدف تولید اتیلن انجام می‌شود [۹]. فرآیند OCM شامل اکسیداسیون متوالی متان به اتان و متعاقباً اتیلن است. در ابتدا، متان با اکسیژن واکنش داده و اتان و آب تولید می‌کند. از طریق مراحل تبدیل درجا، اتان تولید شده متعاقباً به اتیلن تبدیل می‌شود و امکان تولید هیدروکربن‌های بالاتر در مقادیر کم نیز وجود دارد. باید به این نکته توجه کرد که هر گونه افزایش جزئی در غلظت اکسیژن می‌تواند واکنش گرمازا را به

<sup>1</sup> Oxidative coupling methane

سمت تشکیل CO و CO<sub>2</sub> تغییر دهد. چالش دیگر استفاده از گاز شیل در فرایند OCM غلظت اتان این گاز در مقایسه با متان است. سطح اتان بالا ممکن است پالایشگاه‌ها را به انجام واکنش‌های کربینگ به جای فناوری OCM ترغیب کند. از طرف دیگر فرآیند OCM شامل مراحل مکانیکی است که در ابتدا اتان، برای تبدیل بیشتر به اتیلن، تولید می‌شود. بنابراین، غلظت اتان ممکن است یک مزیت اضافی به شمار بیاید. بنابراین لزوم انجام تحقیقات جامع پیرامون هر دو روش محسوس است [۹-۱۰] مسیر واکنشهای فرایند OCM به صورت زیر می‌باشد:

واکنش اصلی: تشکیل اتیلن	
$2\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298} = -177 \text{ KJ/mole}$ ۱
$\text{CH}_3\text{CH}_3 + 0.5\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298} = -105 \text{ KJ/mole}$ ۲
واکنش جانبی	
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298} = -105 \text{ KJ/mole}$ ۳
$\text{CH}_4 + 1.5\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	۴

ایجاد یک کاتالیزور قابل اطمینان و پایدار در فرایند OCM بسیار حائز اهمیت می‌باشد و تحقیقات متعددی پیرامون آن انجام شده است. میتوان از مطالعات ایتو<sup>۱</sup> و لونسفورد<sup>۲</sup> [۱۱] و هینسن<sup>۳</sup> و همکاران [۱۲] در دهه ۱۹۸۰ میلادی به عنوان نخستین تلاش‌ها برای تبدیل مستقیم متان به اتیلن و سایر هیدروکربن‌ها نام برد. در این مطالعات گزارش شده است که با استفاده از کاتالیزورهای اکسید فلزی، متان با درصد تبدیل و بازدهی کم می‌تواند با موفقیت به اتیلن و هیدروکربن‌های دیگر مانند اتان و بنزن تبدیل شود. به عنوان مثال، هینسن و همکاران [۱۲] با استفاده از کاتالیزور PbO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، ۵ درصد تبدیل متان با انتخاب پذیری ۵۸ درصدی اتیلن (C<sub>2</sub>) را گزارش کردند؛ درحالی‌که در پژوهش ایتو و لونسفورد [۱۱]، ۲۸٪ تبدیل متان و ۵۰٪ انتخاب پذیری اتیلن اعلام گردید. بنابراین، به طور قابل توجهی هدف اکثر مطالعات و در نتیجه این پژوهش بر اثرات ترکیبات کاتالیزور، تغییرات و شرایط واکنش نسبت به دستیابی به تبدیل و انتخاب پذیری بالا متمرکز شده است. انتخاب سیستم کاتالیزور مناسب، شرایط واکنش و نسبت متان به اکسیژن برای جلوگیری از وقوع واکنش‌های ناخواسته مانند تبدیل مستقیم متان به متانول بسیار ضروری است. برخی از مطالعات اخیر نشان داده است که در حضور کاتالیزورهای اکسید فلزی، متانول می‌تواند با بازده تولیدی معقولی در یک مرحله از متان تولید شود [۱۳، ۱۴]. بنابراین، طراحی دقیق کاتالیزور و انتخاب شرایط واکنش بسیار ضروری است. در این پژوهش، کاتالیزورهای متداول فرایند OCM معرفی شده و ویژگی‌ها و محدودیت‌های آن‌ها ارزیابی گردیده است. همچنین چشم‌انداز نانوسیم‌ها به عنوان کاتالیزورهای بالقوه تجاری تبیین گشته است.

## ۲- پیشینه پژوهش

مطالعات در زمینه واکنش زوج شدن اکسایشی متان تحت چند عنوان عمومی صورت گرفته است: واکنش همگن، کاتالیست، مکانیسم، راکتور و چشم اندازه‌های آینده. در دو دهه اخیر بخش عمده مطالعات OCM، به سنتز کاتالیست‌های مناسب و بررسی مکانیسم واکنش برای رسیدن به فرمولاسیون با درصد بازده مطلوب متمرکز بوده است. هدف اصلی تمام مطالعات صورت گرفته در این زمینه، تولید اتان و اتیلن با انتخاب پذیری بالا همراه با درصد تبدیل مناسب متان طی یک مرحله عبور از سامانه کاتالیستی می‌باشد. به نظر می‌رسد که حصول درصد تبدیل متان ۴۰٪ همراه با انتخاب پذیری اتیلن ۹۰٪ برای این فرایند مطلوب باشد که

<sup>1</sup> Ito

<sup>2</sup> Lunsford

<sup>3</sup> Hinsin

تحقیقات برای نیل به این مهم ادامه دارد. پس از دهه ۹۰ میلادی عمده تحقیقات علاوه بر فرمولاسیون کاتالیست، بر روی بهینه سازی کاتالیست هایی که بازده مناسب داشته اند معطوف شده است [۱-۲۰].

### ۳- کاتالیزورهای فرایند زوج شدن اکسایشی متان

کاتالیزورهای اصلی به کار رفته در فرایند OCM کاتالیزورهای اکسیدی هستند که می توانند اکسیدهای خالص یا اصلاح شده از فلزات انتقالی یا اکسیدهای مخلوط یا عناصر گروه IA و IIA باشند [۱۵]. این سیستم ها تحت شرایط مختلف سنتز مانند سل-ژل، تلقیح و تجزیه تحت شعله آتش برای تولید ترکیبات متغیر کاتالیزوری با خواص بنیادی متفاوت تولید می شوند. معمولاً برای تغییر واکنش OCM به سمت بهبود انتخاب پذیری/ بازدهی اتیلن و تبدیل متان و محدود کردن غیرفعال شدن کاتالیزور با زمان، از ارتقا با سایر اکسیدها، فلزات یا نمک های کلرید، همراه با شرایط مختلف واکنش استفاده می شود.

#### ۳-۱- اکسیدهای فلز انتقالی خالص یا اصلاح شده

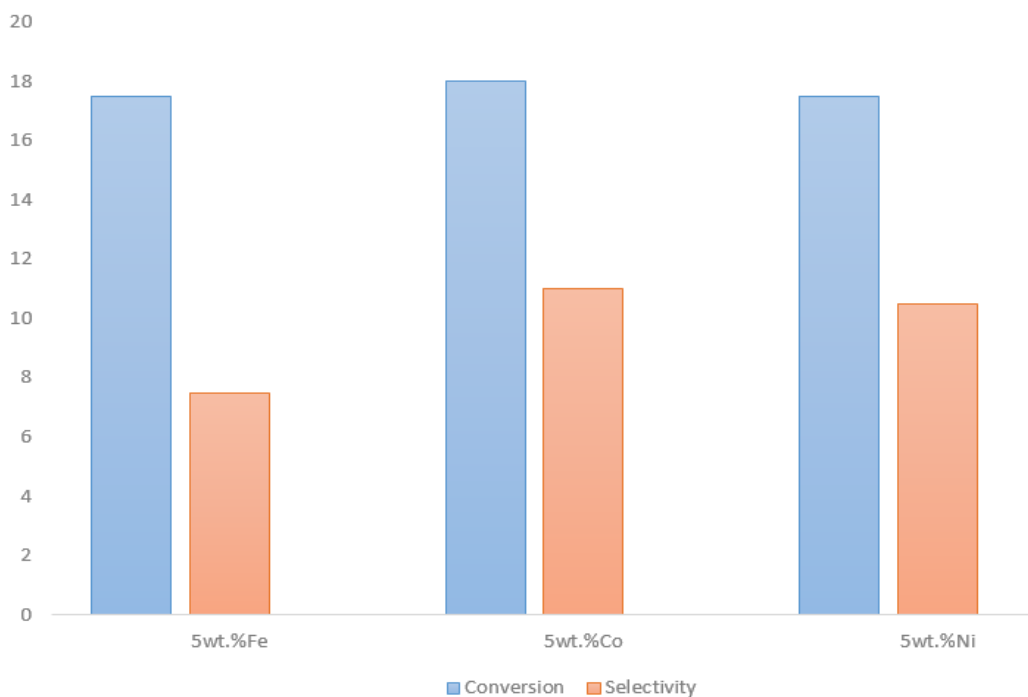
کاتالیزورهای اکسید فلز انتقالی خالص محدودیت هایی از قبیل فعالیت کاتالیزوری کم، انتخاب پذیری پایین اتیلن و از دست رفتن سریع عمر دارند و بنابراین برای افزایش خواص کاتالیزوری، اصلاح و ارتقا داده می شوند. با این حال، برخی از مطالعات اخیر روی تغییر شرایط آماده سازی کاتالیزور مانند کلسیناسیون، بهبود خلوص اکسیدهای مورد استفاده یا نمونه های مخلوط آنها برای تحقق این مهم متمرکز شده اند. صرف نظر از ماهیت اکسید، کلسینه شدن با نیتروژن تبدیل متان را کاهش می دهد. به عنوان مثال، با  $\text{La}_2\text{O}_3$  کلسینه شده در هوا و نیتروژن تبدیل به ترتیب ۴۰٪ و ۳۶٪ مشاهده شد. به طور مشابه، مقادیر مربوط به  $\text{ZrO}_2$ ، به ترتیب ۱۶ و ۱۲ درصد بود. در بین اکسیدها، کاتالیزور  $\text{La}_2\text{O}_3$  بالاترین انتخاب پذیری اتیلن را با ۳۳ درصد نشان داده است که بدون توجه به شرایط کلسینه است. کاتالیزور  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  زمانی که در نیتروژن کلسینه می شود، تنها به میزان ۱ درصد کاهش را در انتخاب پذیری نشان می دهد (یعنی از ۳۱ به ۳۰ درصد)، درحالی که انتخاب پذیری برای کاتالیزور  $\text{ZrO}_2$  از ۲۷ به ۲۳ درصد کاهش می یابد. بدترین فعالیت کاتالیزوری با کاتالیزور  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  مشاهده شد که فقط ۶٪ تبدیل متان و ۱۹٪ انتخاب پذیری اتیلن را نشان داد. این کاتالیزور همچنین انتخاب پذیری ۸۰٪  $\text{CO}/\text{CO}_2$  را در مقایسه با بالاترین انتخاب پذیری ۶۰٪ گزارش شده با فعال ترین کاتالیست  $\text{La}_2\text{O}_3$  ثبت کرده است. نتایج به طور کلی نشان داد که  $\text{La}_2\text{O}_3$  و  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  به دلیل ویژگی های قلبی بیشتر همانطور که قبلاً نیز نشان داده شده بود، فعالترین کاتالیزورها هستند [۱۶]. بنابراین طبیعت وابسته به عنصر فرایند OCM حاکی از آن است که هرگونه اصلاح مناسب که بتواند خصوصیات ذاتی کاتالیزور را بدون از بین بردن یکپارچگی ساختاری آن افزایش دهد، می تواند تاثیر مثبتی بر عملکرد کلی کاتالیزور داشته باشد.

لیتاوا<sup>۱</sup> و همکاران [۱۷]،  $\text{CeO}_2$  را با ۳۳ درصد مولی  $\text{La}_2\text{O}_3$  و  $\text{CaO}$  از طریق روش تلقیح<sup>۲</sup> اصلاح کرده و کاتالیزورهای حاصل را برای فرایند OCM در ۸۰۰ درجه سانتی گراد و نسبت اکسیژن به متان ۳/۷ و به ازای ۰/۴ گرم کاتالیزور مورد ارزیابی قرار دادند. بدون اصلاح،  $\text{CeO}_2$  مادر، ۱۳/۲٪ تبدیل متان با انتخاب پذیری ۳/۳ و ۹۶/۷ درصد به ترتیب برای اتیلن و  $\text{CO}/\text{CO}_2$  نشان داد. هنگامی که کاتالیزور با  $\text{La}_2\text{O}_3$  اصلاح شد، تبدیل و انتخاب پذیری اتیلن به ترتیب به ۱۸/۴ و ۳۰/۲ درصد افزایش یافت، در حالیکه انتخاب پذیری  $\text{CO}/\text{CO}_2$  به ۶۹/۳٪ کاهش یافت. از طرف دیگر، ترکیب  $\text{CaO}$  بر روی کاتالیزور اصلی فعالیت را به ۱۹/۷٪ ارتقا و ۳۶/۱٪ انتخاب پذیری اتیلن افزایش داد. همچنین، میزان انتخاب پذیری  $\text{CO}/\text{CO}_2$  به ۶۳ درصد کاهش یافت. حضور  $\text{CaO}$  نسبت به  $\text{La}_2\text{O}_3$  باعث ایجاد سایت های قلبی فعال تر در کاتالیزور مادر و در نتیجه افزایش پایداری و فعالیت کاتالیزوری می شود. یک مسئله مهم در فرایند OCM توانایی کاتالیزورهای اکسیدی ارتقا داده شده با فلزات انتقالی برای داشتن مراکز اکسید فعال مناسب برای استخراج هیدروژن، می باشد.

<sup>1</sup> litawa

<sup>2</sup> Impregnation

به گفته جی<sup>۱</sup> و همکاران [۱۸]، حضور چهار ضلعی  $WO_4$  در فلزات ارتقا داده شده  $W-Mn/SiO_2$  از نظر تطبیق انرژی با متان و هندسه، فرصتی مناسب برای استخراج هیدروژن را فراهم می‌کند، که منجر به بهبود فرایند OCM می‌شود. نویسندگان حضور کاتالیزور  $5wt.\%XWO_4/2wt.\%Mn/SiO_2$  (که در آن  $X=Ni, Co, Fe$ ) برای فرایند OCM از طریق روش تلقیح و سنتز در  $800^\circ C$  درجه سانتی‌گراد و  $0.1$  مگاپاسکال و استفاده از  $0.2$  گرم کاتالیزور برای مدت ۵ ساعت را بررسی کردند. نتایج حاصل از واکنش به ماهیت فلز گنجانیده شده در چهار ضلعی  $WO_4$  بستگی داشت. در طول ۳۰ دقیقه اول، تبدیل متان بسیار مشابه بود (یعنی  $18.3-18.4\%$ ). با این حال تبدیل، بعد از ۵ ساعت، به ترتیب برای کاتالیزورهای  $FeWO_4/Mn/SiO_2$ ،  $CoWO_4/Mn/SiO_2$  و  $NiWO_4/Mn/SiO_2$  به  $17.7$ ،  $18.1$  و  $17.9$  درصد کاهش یافت که در شکل ۲ نمایش داده شده است و بیانگر بالاتر بودن نسبی پایداری با کاتالیزور حاوی Co می‌باشد. از سوی دیگر، انتخاب‌پذیری اتیلن کاتالیست‌های نامبرده شده به ترتیب  $7/5$ ،  $11/1$  و  $10/6$  درصد بود و بهترین نتایج همچنان با کاتالیزور حاوی Co حاصل گشته بود. کاتالیزور حاوی نیکل بیشترین مقدار  $CO_2$  را تولید کرد (یعنی  $24\%$ ). تحت این شرایط، هم تبدیل و هم انتخاب‌پذیری کم مشاهده شده است. با این حال، هنگامی که فلزات انتقالی با Na و K جایگزین شدند تا ۵ درصد وزنی  $Na_2WO_4/Mn/SiO_2$  و ۵ درصد وزنی  $K_2WO_4/Mn/SiO_2$  تشکیل دهند، تبدیل متان به ۳۰ درصد افزایش یافت و برای ۵ ساعت تقریباً ثابت بود. به طور مشابه، برای کاتالیزورهای سدیم و پتاسیم انتخاب‌پذیری اتیلن به ترتیب به  $44\%$  و  $40\%$  افزایش یافته است. با توجه به مطالعات پیشین [۱۹، ۲۰]، ترکیب گونه‌های Na یا K باعث افزایش خصوصیات قلیایی کاتالیزور اصلی و در نتیجه افزایش تعامل فعال با متان می‌شود. با این حال، باید شرایط مناسب واکنش برای اطمینان از افزایش عملکرد کاتالیزوری انتخاب گردد.



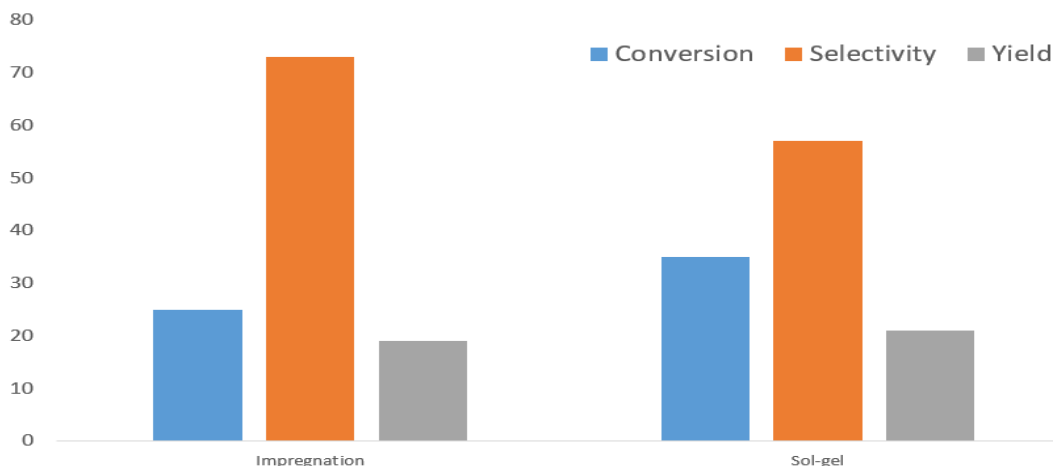
شکل ۲- اثر نوع فلز بر فعالیت و انتخاب‌پذیری  $C_2$  از  $5wt.\%XWO_4/2wt.\%Mn/SiO_2$  در شرایط واکنش  $800^\circ C$  درجه سانتی‌گراد و فشار  $0.1$  مگاپاسکال،  $0.2$  گرم کاتالیزور، ۵ ساعت.

گودینی<sup>۲</sup> و همکاران [۲۱] فعالیت‌های کاتالیزور  $5wt.\%Na_2WO_4/1.9wt.\%Mn/SiO_2$  تهیه شده با روش سل-ژل و یک کاتالیزور مشابه را که با روش تلقیح سنتز شده است، ارزیابی کردند. در این حالت، فعالیت کاتالیزوری به روش آماده‌سازی کاتالیزور وابسته بود که شکل ۳ نمایانگر این مهم است. هنگامیکه واکنش در  $825^\circ C$  درجه سانتی‌گراد و نسبت متان به اکسیژن  $2/5$

<sup>1</sup> Ji

<sup>2</sup> Godini

در یک راکتور بستر ثابت انجام شد، کاتالیزور تهیه شده با روش تلقیح، تبدیل متان، انتخاب پذیری اتیلن و بازدهی به ترتیب ۲۶/۵٪، ۷۲/۲٪ و ۱۹/۱٪ را ایجاد کرد. همچنین این مقادیر برای کاتالیزور تهیه شده با روش سل-ژل به ترتیب ۳۵/۴٪، ۵۸/۱٪ و ۲۱٪ بود. بنابراین، روش سل-ژل به دلیل بازدهی بالاتر C<sub>2</sub>، بهترین سیستم کاتالیزور را تشکیل داد.



شکل ۳- اثر روش آماده سازی بر روی تبدیل، انتخاب پذیری C<sub>2</sub> و بازدهی در حضور کاتالیزور 5 wt.%Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/1.9 wt.%Mn/SiO<sub>2</sub> تهیه شده با روش های سل-ژل و تلقیح در شرایط واکنشی ۸۲۵ درجه سانتی گراد و نسبت متان به اکسیژن ۲/۵.

در جدول ۱، جزییات مفیدی در مورد رفتار برخی کاتالیزورهای اکسیدی مبتنی بر فلزات انتقالی بنا به مطالعات انجام شده در این زمینه ارائه شده است.

جدول ۱- رفتار کاتالیزورهای اکسیدی مبتنی بر فلزات انتقالی در طی فرایند OCM.

مرجع	انتخاب پذیری CO <sub>x</sub> (x=1, 2)	انتخاب پذیری اتیلن S (C <sub>2</sub> ) یا بازده (Y)	تبدیل متان (%)	شرایط واکنش	کاتالیست
[۲۲]	گزارش نشده (گ.ن)	۴۵ (S)	۳۲	850°C, 1000 h <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =3.5, 60 mol% N <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /Mn/SiO <sub>2</sub> (پودر)
[۲۲]	گ.ن	۴۷ (S)	۴۱	850°C, 1000 h <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =2, 60 mol% N <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /Mn/SiO <sub>2</sub> ارتقا داده شده با ۳٪ وزنی Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[۲۲]	گ.ن	۳۸ (S)	۵۰	850°C, 1000 h <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =2, 60 mol% N <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /Mn/SiO <sub>2</sub> ارتقا داده شده با ۱۶/۷٪ وزنی MgO
[۲۲]	گ.ن	۶۰ (S)	۴۱	850°C, 1000 h <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =2, 60 mol% N <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /Mn/SiO <sub>2</sub> ارتقا داده شده با ۲۰٪ وزنی TiO <sub>2</sub>
[۲۲]	گ.ن	۵۹ (S)	۳۹	850°C, 1000 h <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =2, 60 mol% N <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /Mn/SiO <sub>2</sub> ارتقا داده شده با ۴۰٪ وزنی TiO <sub>2</sub>
[۲۳]	گ.ن	۱۸ (Y)	گ.ن	1 g of catalyst, 10% N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub> =32:8, 800 °C	10%Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /5%Mn/SiO <sub>2</sub>
[۲۳]	گ.ن	۲۴ (Y)	گ.ن	1 g of catalyst, 10% N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub> =32:8, 800 °C	10%Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /5%Mn/SiO <sub>2</sub> ارتقا داده شده با ۵% La
[۲۳]	گ.ن	۲۰ (Y)	گ.ن	1 g of catalyst, 10% N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub> =32:8, 800 °C	10%Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /5%Mn/SiO <sub>2</sub> ارتقا داده شده با ۵% Ce

[۲۴]	۸۱/۶	(S) ۱۸/۴	۳/۸	200 mg of catalyst, 18 hr <sup>-1</sup> , 150°C (in electric field, 3.0 mA, 800 V)	ZrO <sub>2</sub> خالص
[۲۴]	۶۸/۸	(S) ۳۱/۲	۳	200 mg of catalyst, 18 hr <sup>-1</sup> , 150°C (in electric field, 3.0 mA, 1200 V)	۵٪ وزنی La/ZrO <sub>2</sub>
[۲۴]	۶۷/۷	(S) ۳۲/۳	۶/۳	200 mg of catalyst, 18 hr <sup>-1</sup> , 150°C (in electric field, 3.0 mA, 600 V)	۵٪ وزنی Ba/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[۲۵]	گ.ن	(S) ۷۰	۱۴	750°C, 50mg catalyst, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4, N <sub>2</sub> ratio=1, 16 h	Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> بر روی پایه SBA-15
[۲۵]	گ.ن	(S) ۵۸	۷	750°C, 50mg catalyst, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4, N <sub>2</sub> ratio=1, 16 h	Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> بر روی پایه SiO <sub>2</sub> تجاری (D11-10)
[۲۵]	گ.ن	(S) ۵۰	۲	750°C, 50mg catalyst, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4, N <sub>2</sub> ratio=1, 16 h	Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> بر روی پایه SiO <sub>2</sub> -gel (گرید ۹۲۳)
[۲۶]	گ.ن	(S) ۳۰	۱۰	750°C, 50mg catalyst, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4, N <sub>2</sub> ratio=1, 16 h	۵٪ وزنی Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

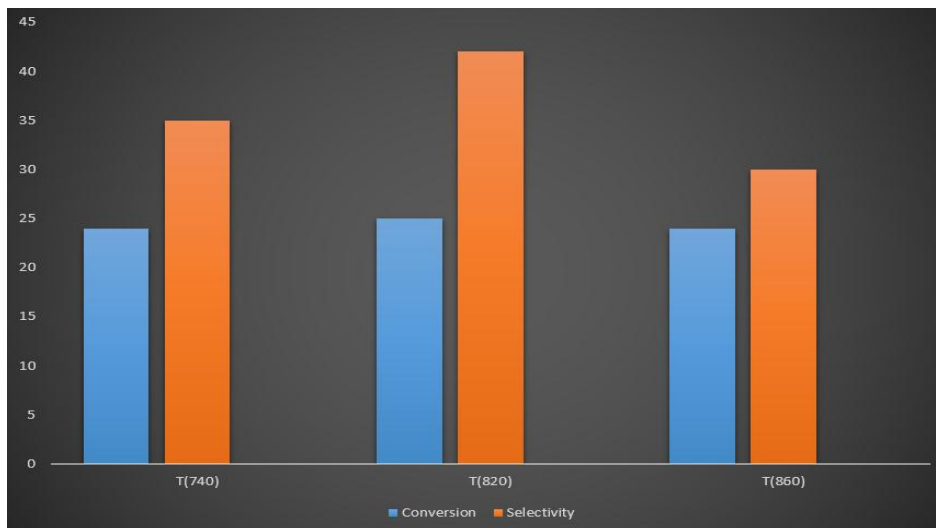
نتایج به طور کلی نشان داد که کاتالیزورهای حاوی Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> به طور فزاینده‌ای توجه پژوهشگران در فرایند OCM را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند. آنها معمولاً با منگنز یا از طریق پایه‌های مختلف اکسیدی ارتقا داده می‌شوند تا خصوصیات ترکیب و فعالیت/انتخاب‌پذیری را بهینه کنند [۲۵-۲۶].

### ۳-۲- فلزات گروه IA و IIA

واکنش‌های اولیه OCM که در دهه ۱۹۹۰ با کاتالیزورهای مبتنی بر ترکیبات گروه IA و IIA انجام شد، بیشتر بر فعالیت سیستم‌های اکسید خالص یا مخلوط همچون MgO یا مخلوط آن با سایر اکسیدها مانند BaO، CaO و Li<sub>2</sub>O تاکید داشتند [۲۸، ۲۷]. این مطالعات عمدتاً بر روی موضوعات مربوط به حل مکانیسم پیچیده مرتبط با واکنش، متمرکز بود [۲۹]. با این حال، مشاهده شده است که این کار با ترکیبی از فرآیندهای همگن و ناهمگن نیز امکان‌پذیر است [۳۰]. نقش حیاتی کاتالیزور ایجاد مکان‌های سطحی مطلوب برای فعال‌سازی همگن متان جهت تولید گونه‌های رادیکال و افزایش احتمال واکنش‌های بعدی برای تولید هیدروکربن‌ها است [۳۱]. همچنین با حضور کاتالیزورها، دمای واکنش برای فعال‌سازی متان می‌تواند کاهش یابد و امکان دستیابی به تبدیل متان و بازده تجاری و سودآوری بازده ایتیلن فراهم گردد [۳۲]. گائو<sup>۱</sup> و همکاران [۳۳] یک مطالعه با کاتالیزورهای مبتنی بر BaCO<sub>3</sub> و MgO تحت شرایط دمای متغیر انجام دادند. برای واکنش‌های انجام شده با BaCO<sub>3</sub> با استفاده از نسبت متان به اکسیژن ۴، تبدیل متان با افزایش دما افزایش می‌یابد. در دمای ۷۸۰ درجه سانتی‌گراد، تبدیل ۱۰/۳٪ بود اما با افزایش دما به ۸۶۰ درجه سانتی‌گراد، به ۲۴/۷٪ افزایش یافت. از سوی دیگر، انتخاب‌پذیری گونه‌های C<sub>2</sub> کاهش یافته است؛ در حالیکه تولید CO<sub>x</sub> افزایش یافته است. در ۷۸۰ درجه سانتی‌گراد، انتخاب‌پذیری C<sub>2</sub>، ۴۸/۵ درصد بود؛ در حالیکه انتخاب‌پذیری CO<sub>x</sub>، ۵۱/۶ درصد بود. هنگامی که دما به ۸۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت، انتخاب‌پذیری‌های مذکور به ترتیب ۳۵٪ و ۶۵٪ شد. واکنش‌های انجام شده با MgO به عنوان کاتالیزور، روندی را نشان می‌دهد که برخی از انحرافات را ایجاد می‌کند. در ابتدا،

<sup>۱</sup> Gao

تبدیل متان از ۲۳/۶٪ در ۷۴۰ درجه سانتی گراد به ۲۴/۹ درصد در ۸۲۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت اما با افزایش بیشتر دما به ۸۶۰ درجه سانتی گراد، به ۲۴/۲ درصد کاهش یافت که این امر در شکل ۴ نشان داده شده است. همچنین انتخاب پذیری  $C_2$  از ۳۴/۵٪ در ۷۴۰ درجه سانتی گراد به ۴۱/۸٪ در ۸۲۰ درجه سانتی گراد افزایش یافته است و سپس با افزایش دما به ۸۶۰ درجه سانتی گراد به ۲۹/۴٪ کاهش یافته است. این نتایج نشان داد که  $MgO$  کاتالیزور فعال تری به نسبت  $BaCO_3$  تحت شرایط واکنش ثابت است چرا که این کاتالیزور مقادیر بهینه (به عنوان مثال ۲۴/۹٪ تبدیل و ۴۱/۸٪ انتخاب پذیری  $C_2$ ) در ۸۲۰ درجه سانتی گراد را ایجاد می کند. تبدیل در دمای پایین نیز برای این کاتالیزور بیشتر بود. کاتالیزورهای مبتنی بر  $MgO$  فعالیت و پایداری خوبی را در واکنش OCM نشان داده اند که قابلیت اصلاح با فلزات قلیایی مانند  $Li$  و  $Na$  یا ارتقا همزمان با فلزات انتقالی را نیز دارند.



شکل ۴- اثر دمای واکنش (بر حسب درجه سانتی گراد) بر فعالیت و انتخاب پذیری  $C_2$  از کاتالیزور  $MgO$  با استفاده از  $CH_4/O_2 = 4$

ران<sup>۱</sup> و همکاران [۳۴] نقش مقدار فلزات قلیایی را بر فعالیت کاتالیزورهای  $CaO$  مطالعه کردند. فلزات قلیایی در نسبت ۰/۱ تا ۰/۴ برای یک فلز  $CaO$  بارگذاری شدند. واکنش ها در دمای ۷۰۰-۷۵۰ درجه سانتی گراد، نسبت متان به اکسیژن ۴ و سرعت مطلق  $h^{-1}$  ۵۱۴۰ انجام شدند. در یک نسبت فلز  $CaO$  خاص، تبدیل متان با افزایش دما افزایش می یابد. به عنوان مثال، تبدیل در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد برای  $Li/CaO$ ،  $Na/CaO$  و  $Cs/CaO$  که نسبت فلز  $CaO$ ، ۰/۱ بود، به ترتیب ۴/۶، ۱۱/۵ و ۸ درصد بود. این مقادیر با افزایش دما به ۷۵۰ درجه سانتی گراد، به ترتیب به ۱۲/۸، ۲۴/۷ و ۲۲/۸ درصد افزایش یافت. روند مشابهی با انتخاب-پذیری  $C_2$  مشاهده شد. در نسبت ۰/۱ از فلز  $CaO$ ، انتخاب پذیری ها برای کاتالیزورهای مربوطه به ترتیب ۶۵/۳، ۵۶ و ۳۴/۸ درصد در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد بود اما با افزایش دما به ۷۵۰ درجه سانتی گراد به ترتیب به ۶۸، ۶۱/۶ و ۴۹/۱ درصد افزایش یافت. در جدول ۲، فعالیت برخی دیگر از کاتالیزورهای گروه IA و IIA ارائه شده است.

جدول ۲- رفتار برخی از کاتالیزورهای گروه IA و IIA در واکنش OCM.

مرجع	انتخاب پذیری $CO_x$ ( $x=1,2$ )	انتخاب پذیری $S$ (این) یا $C_2$ (Y) بازده (Y)	تبدیل متان (%)	شرایط واکنش	کاتالیست
[۳۵]	گ.ن	۱۴ (Y)	۴۷	1.5g of catalyst, $CH_4/O_2/N_2=40:20:40$ , $6000 h^{-1}$ , $800 ^\circ C$	$BaSrTiO_3$
[۳۵]	گ.ن	۲۲ (Y)	۳۷	1.5g of catalyst, $CH_4/O_2/N_2=40:20:40$ , $6000 h^{-1}$ , $800 ^\circ C$	۴/۴۹ وزنی $Li/BaSrTiO_3$

<sup>1</sup> Rane



[۳۵]	گ.ن	۲۰ (Y)	۴۶/۵	1.5g of catalyst, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =40:20:40, 6000 h <sup>-1</sup> , 800 °C	۵/۲۵٪ وزنی Li/BaSrTiO <sub>3</sub>
[۳۵]	گ.ن	۲۴ (Y)	۴۷	1.5g of catalyst, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =40:20:40, 6000 h <sup>-1</sup> , 800 °C	۳/۴۰٪ وزنی Li/BaSrTiO <sub>3</sub>
[۳۶]	گ.ن	۵۰ (S)	۴۰	200 mg of catalyst, 800 °C; CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , and He flow of 8, 2, 10 ml/min	پودر CaO
[۳۶]	گ.ن	۴۰ (S)	۳۰	200 mg of catalyst, 800 °C; CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , and He flow of 8, 2, 10 ml/min	۳۰٪ وزنی CaO/SiO <sub>2</sub>
[۳۷]	گ.ن	۵۳/۶ (S)	۱۵/۴	800 °C, 0.7 h <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =5:1:20	LaInO <sub>3</sub>
[۳۷]	گ.ن	۵۹/۱ (S)	۲۱/۷	800 °C, 0.7 h <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =5:1:20	La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> InO <sub>3-δ</sub>
[۳۷]	گ.ن	۶۱/۱ (S)	۲۱/۴	800 °C, 0.7 h <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =5:1:20	La <sub>0.6</sub> Ba <sub>0.4</sub> InO <sub>3-δ</sub>
[۳۸]	۴۸	۵۲ (S)	۲۲	0.4g of catalyst, 700 °C, 2400 h <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 4:1	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO
[۳۸]	۳۶	۶۴ (S)	۲۴	0.4g of catalyst, 700 °C, 2400 h <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 4:1	Li/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO
[۳۹]	گ.ن	۳۵/۱۹ (S)	۳۸/۰۵	800 °C, 4500 h <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =4:2:4	۱٪ وزنی Li/MgO
[۳۹]	گ.ن	۲۹/۵۵ (S)	۳۶/۵۴	800 °C, 4500 h <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =4:2:4	CaO/ZnO, Ca/Zn=1.3

نتایج مختلف ترکیب کاتالیزور و شرایط واکنش را به عنوان عوامل حیاتی برای اصلاح تبدیل متان و یا انتخاب پذیری/بازده C<sub>2</sub> نشان داده شده است. به گفته فخریانیان<sup>۱</sup> و همکاران [۳۵]، ترکیب Na امیدوار کننده تر از ترکیب Li یا Mg در BaSrTiO<sub>3</sub> است. کاتالیزور حاوی سدیم بیشترین بازده C<sub>2</sub> را با ۲۴٪ در مقایسه با ۲۰-۲۲ درصد با سایر کاتالیزورها از خود نشان داده است. کاتالیزورهای مبتنی بر Li/MgO به دلیل ویژگی‌های قلیایی مرتبط، کاندیدهای خوبی برای فرایند OCM هستند. با این حال، شرایط مناسب واکنش باید به دقت انتخاب شود تا به فعالیت، قابلیت انتخاب پذیری C<sub>2</sub> و پایداری مورد نظر برسند. به گفته وطنی<sup>۲</sup> و همکاران [۴۰]، پارامترهای مهمی مانند سرعت مطلق و نسبت متان به اکسیژن نیز می‌توانند بر فعالیت کاتالیزور Li/MgO تأثیر بگذارند. وقتی واکنش در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت متان به اکسیژن ۲ انجام شد، افزایش سرعت مطلق از ۲ h<sup>-1</sup> به ۴۵ h<sup>-1</sup> تبدیل متان را از ۱۰ درصد به ۴۰ درصد افزایش می‌دهد. میزان انتخاب پذیری اتیلن نیز از ۱۰٪ به ۳۰٪ افزایش یافته است. با این حال، کاهش دمای واکنش بین ۸۰۰ و ۷۲۰ درجه سانتی‌گراد باعث تغییر در تبدیل متان نمی‌شود، اما با کاهش دما، انتخاب پذیری اتیلن کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، تغییر نسبت متان به اکسیژن در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۳۵ h<sup>-1</sup> انتخاب پذیری را تغییر می‌دهد. وقتی این نسبت ۱ بود، میزان انتخاب پذیری اتیلن ۳۰٪ بود اما با افزایش نسبت به ۴، به ۴۰٪ افزایش یافت. این روند به طور کلی با مشاهدات مطالعات مرتبط انجام شده دیگر روی کاتالیزورهای فرایند OCM سازگار بود [۴۱-۴۲].

#### ۴- محدودیت‌های تجاری سازی فرایند OCM

چالش‌هایی که تجاری سازی فرایند OCM را محدود می‌کنند عبارتند از: (I) نیاز به درجه حرارت بالا (۷۰۰-۹۰۰ درجه سانتیگراد) برای رسیدن به بازدهی تولید بالا اتیلن و اتان (C<sub>2+</sub>)؛ (II) سایت‌های فعال موجود در کاتالیزورها موجب اتصال پیوند

<sup>1</sup> Fakhroueian

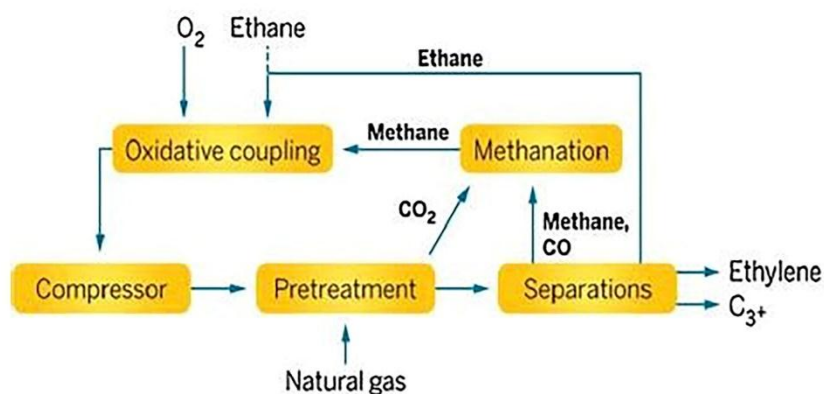
<sup>2</sup> Vatani

C-H و تولید  $C_2+$  می‌شوند و در نتیجه به وسیله احتراق منجر به تشکیل  $CO_2$  می‌شوند. (III) محدودیت در تبدیل متان (>۴۵ درصد) و بازدهی  $C_2+$  (>۲۷ درصد) به دلیل محدودیت حد انفجار غلظت اکسیژن در خوراک؛ (IV) غلظت کم اتیلن در محصول، که باعث می‌شود جداسازی جریان محصول غیر اقتصادی باشد. (V) انتخاب‌پذیری کم در تبدیل بالاتر، دستیابی همزمان به انتخاب‌پذیری و تبدیل خوب را بسیار دشوار می‌کند [۴۴,۴۳,۳۱]. با استفاده از نانوکاتالیست‌ها می‌توان بر برخی یا حتی تمامی این مشکلات غلبه کرد. در این راستا نانوسیم‌ها پتانسیل خوبی برای استفاده در فرایند OCM از خود نشان داده‌اند.

#### ۴-۱- چشم انداز استفاده از کاتالیزورهای نانوسیمی در فرایند OCM

به کمک رویکرد Siluria مطالعاتی به ثبت رسیده است که نشان‌دهنده زیست کاتالیست‌های مبتنی بر نانوسیم‌ها به عنوان کاتالیزورهای آینده‌نگر برای ایجاد انقلابی در صنعت است. نام<sup>۱</sup> و همکاران [۴۵] نانوسیم‌های مبتنی بر  $Co_3O_4$  را که با ویروس تهیه شده است، به عنوان مواد خوبی برای افزایش ظرفیت باتری‌های  $Li^+$  ارائه کردند. برای تهیه کاتالیزورها، فلزات انتقالی/غیرانتقالی یا بلورهای اکسید آنها بارگذاری شدند و با دقت روی لایه‌های بیولوژیکی به عنوان الگو رشد کردند. با کاتالیزورهای نانوسیم Siluria، فرایند OCM می‌تواند در دمای بسیار پایین‌تر در محدوده ۲۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ دهد. این امر انرژی مورد نیاز را کاهش می‌دهد و به نوبه خود می‌توان از انرژی تولید شده از واکنش گرمازا در هنگام واکنش برای پیشبرد روند کلی استفاده کرد. یک موضوع مهم که بایستی مورد توجه قرار بگیرد، رشد غیر یکنواخت و توزیع ضعیف ذرات نانوسیم‌ها است. بنابراین، روش‌های مختلف سنتز مانند رشد فاز بخار، سنتز با کمک الگو و روش‌های بدون الگو باید به دقت ارزیابی شوند تا مناسب‌ترین روش طراحی نانوسیم‌ها برای کاربرد OCM ایجاد شود.

نانوسیم‌ها می‌توانند تا ۹۰٪ تبدیل متان و میزان انتخاب‌پذیری مشابه اتیلن را تولید کنند. شکل ۵ یک روش معمول برای OCM که با روش Siluria ارائه گردیده است را نشان می‌دهد [۴۶]. مواد اولیه (به عنوان مثال گاز طبیعی) ابتدا برای حذف ناخالصی‌های ناخواسته که می‌توانند در واکنش مورد نظر تداخل ایجاد کنند، پیش تصفیه می‌شوند. اکسیژن خالص نیز برای واکنش OCM لازم است. اتان تولید شده در طی فرآیند می‌تواند به هیدروکربن‌های اتیلن و  $C_3+$  تبدیل شود که بعداً در واحدهای جداسازی جدا می‌شوند. این شکل نشان می‌دهد که روش Siluria همچنین شامل واحدهای فشرده‌سازی و متان‌سازی برای اطمینان از بازدهی بهتر اتیلن و متان در طی فرآیند است.



شکل ۵- یک طرح عملیاتی معمول برای واکنش OCM با استفاده از روش Siluria [۴۶]

اگرچه گاز طبیعی ماده اصلی اولیه‌ای است که در حال حاضر مورد بررسی قرار می‌گیرد، کشف مجدد و تولید گاز شیل می‌تواند روند را به سمت ارزش‌گذاری آن از طریق فرآیند تغییر دهد. در این راستا، این فناوری می‌تواند به سود بسیاری از کشورهای جهانی (به عنوان مثال هم کشورهای حاوی مخازن گاز طبیعی معمولی و هم گاز شیل) باشد. با این حال، تنوع ترکیبات گاز شیل

<sup>1</sup> Nam

از یک میدان به میدان دیگر که ممکن است به طور قابل توجهی با گاز طبیعی معمولی متفاوت باشد، باید به دقت مورد توجه قرار گیرد [۳۲]. برخی از مخازن موجود نیز می‌توانند سرشار از سولفید هیدروژن یا ناخالصی‌های دیگری باشند که باید قبل از ارزش-گذاری حذف شوند. بنابراین، موارد مهم مربوط به سیستم خط لوله، کیفیت متان، الزامات زیست‌محیطی و انتخاب مناسب شرایط پیش‌تصفیه باید از نظر فنی و اقتصادی مورد توجه قرار گیرد. روش‌های موجود در محلول‌های آمین/گلایکول برای حذف گازهای اسیدی (به عنوان مثال سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن) باید در مناطقی که گاز شیل از ترکیبات غنی تری برخوردار است، به‌روز شوند [۴۷]. ویژگی مهم دیگر رویکرد Siluria توانایی انتقال اتان واکنش نداده در گاز خروجی به راکتور برای اکسیداسیون به اتیلن در یک مرحله است. n-آلکان‌های بالاتر که می‌توانند تولید شوند نیز می‌توانند با فرآیند هیدروایزومریزاسیون<sup>۱</sup> به بنزین با تعداد اکتان بالا تبدیل شوند، کاتالیزورهایی که تکنولوژی Siluria قبلاً برای آنها تحقیقاتی را انجام داده است [۴۸]. بنابراین نانوسیم‌ها و سایر مواد در مقیاس نانو به عنوان کاتالیزورهای OCM در حال حاضر توجه زیادی را جهت ارزیابی به خود جلب کرده‌اند به طوری که بیشتر مطالعات نشان می‌دهد در دمای پایین (زیر ۶۰۰ درجه سانتیگراد) می‌توان به بازدهی بالاتر اتیلن دست یافت [۴۹].

### ۵- نتیجه گیری

واکنش زوج شدن اکسایشی متان (OCM) یک گزینه مهم ارزش‌گذاری گاز طبیعی است که در حال حاضر برای به‌روزرسانی گاز شیل، به ویژه به دلیل کشف اخیر ذخایر گاز شیل سودآور و افزایش تولید در مناطق مهم جهانی در نظر گرفته شده است. با این حال، توسعه مناسب‌ترین کاتالیزورهای تجاری همچنان مسئله مهمی برای محققان باقی مانده است. مطالعات اخیر انجام شده با ترکیبات خالص یا پودر شده خالص و یا اصلاح شده با فلزات انتقالی و عناصر گروه IA و IIA نشان داد که می‌تواند تبدیل متان تا ۵۰٪ را حاصل کند. با این حال، بازده کم اتیلن (۱۰-۲۵٪) با این کاتالیزورها نشان داد که همچنان نیاز به انجام تحقیقات بیشتری برای تامین نیازهای تجاری است. واکنش با این کاتالیزورها عمدتاً به ترکیب بافت کاتالیزور، روش آماده‌سازی، پایه و توانایی مهار کامل اکسیداسیون هیدروکربن‌ها به گونه‌های CO<sub>x</sub> بستگی دارد. پارامترهایی مانند اصلاح کاتالیزور با فلزات قلیایی، به ویژه Na و Li، اختلاط مشترک کاتالیزورهای اکسید و تهیه کاتالیزور با روش‌های مختلف، همگی به عنوان گزینه‌های خوبی برای افزایش فعالیت‌های کاتالیزوری نشان داده شده‌اند. اما هنوز دستیابی به بازدهی اتیلن بالاتر از ۴۰٪ بسیار دشوار است. فعال‌ترین سیستم‌های کاتالیزوری آنهایی هستند که می‌توانند بازده حدودی ۳۵ درصدی از C<sub>2</sub> را تولید کنند. به همین ترتیب، واکنش باید در دمای بالا (۷۰۰-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) انجام شود تا بازده بهینه با این کاتالیزورها بدست آید. توجه به این نکته نیز بسیار مهم است که بسیاری از کاتالیزورهای ساخته شده با مشکلات پایداری مواجه هستند. آنها به راحتی در دمای واکنش تجزیه می‌شوند و به دلیل پوسیدگی مکان‌های فعال با گذشت زمان، کار با آنها دشوار می‌شود. بنابراین، مطالعات بیشتر در این سیستم‌های کاتالیستی باید بر روی ایجاد هدف‌های چگونگی اصلاح ترکیبات شیمیایی و روش‌های مصنوعی برای رفع چالش‌های بیان شده باشد. پایداری کاتالیزور در دمای واکنش بالا ممکن است از طریق ترکیب مواد مناسب مانند WO<sub>4</sub>، CeO<sub>2</sub> و ... بهبود یابد.

کشف اخیر نانوسیم‌های مبتنی بر مواد زیستی توسط تکنولوژی Siluria، که می‌تواند تا ۹۰ درصد بازدهی اتیلن در دمای زیر ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد را تولید کند، دریچه‌ای برای تجارت موفق است. به دنبال این توسعه، مطالعات انجام شده با نانوذرات‌ها و سیم‌های نانو نشان داد که می‌توان واکنش را در دماهای مقرون به صرفه تجاری نیز انجام داد. با این حال، تلاش برای افزایش بازدهی اتیلن با مهار اکسیداسیون کامل هیدروکربن‌ها و افزایش طول عمر کاتالیزور بسیار حیاتی است.

### ۶- مراجع

1. Nwaoha, Chikezie, and David A. Wood. "A review of the utilization and monetization of Nigeria's natural gas resources: Current realities." *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 18 (2014): 412-432.

<sup>1</sup> Hydroisomerization

2. Sheng, James J. "Enhanced oil recovery in shale reservoirs by gas injection." *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 22 (2015): 252-259.
3. Moryadee, Seksun, Steven A. Gabriel, and François Rehulka. "The influence of the Panama Canal on global gas trade." *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 20 (2014): 161-174.
4. Guo, Boyun, Jia Shan, and Yin Feng. "Productivity of blast-fractured wells in liquid-rich shale gas formations." *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 18 (2014): 360-367.
5. Fakhroeslam, Mohammad, and Seyed Mojtaba Sadrameli. "Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins; a state-of-the-art review III: Process modeling and simulation." *Fuel* 252 (2019): 553-566.
6. Zhang, Xurui, Zhenyu Liu, Zezhou Chen, Teng Xu, and Qingya Liu. "Bond cleavage and reactive radical intermediates in heavy tar thermal cracking." *Fuel* 233 (2018): 420-426.
7. Haghighi, S. Seifzadeh, M. R. Rahimpour, S. Raeissi, and O. J. C. E. J. Dehghani. "Investigation of ethylene production in naphtha thermal cracking plant in presence of steam and carbon dioxide." *Chemical Engineering Journal* 228 (2013): 1158-1167.
8. Corma, Avelino, Jesús Mengual, and Pablo J. Miguel. "IM-5 zeolite for steam catalytic cracking of naphtha to produce propene and ethene. An alternative to ZSM-5 zeolite." *Applied Catalysis A: General* 460 (2013): 106-115.
9. Salkuyeh, Yaser Khojasteh, and Thomas A. Adams II. "A novel polygeneration process to co-produce ethylene and electricity from shale gas with zero CO<sub>2</sub> emissions via methane oxidative coupling." *Energy Conversion and Management* 92 (2015): 406-420.
10. Al-Douri, Ahmad, Debalina Sengupta, and Mahmoud M. El-Halwagi. "Shale gas monetization—A review of downstream processing to chemicals and fuels." *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 45 (2017): 436-455.
11. Ito, Tomoyasu, and Jack H. Lunsford. "Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide." *Nature* 314, no. 6013 (1985): 721-722.
12. Hinsien, W., W. Bytyn, and M. Baerns. "Oxidative dehydrogenation and coupling of methane." In *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis*, vol. 3, p. 581. 1984.
13. Ab Rahim, Mohd Hasbi, Michael M. Forde, Robert L. Jenkins, Ceri Hammond, Qian He, Nikolaos Dimitratos, Jose Antonio Lopez-Sanchez et al. "Oxidation of methane to methanol with hydrogen peroxide using supported gold-palladium alloy nanoparticles." *Angewandte Chemie International Edition* 52, no. 4 (2013): 1280-1284.
14. Villa, Katherine, Sebastián Murcia-López, Teresa Andreu, and Joan Ramón Morante. "Mesoporous WO<sub>3</sub> photocatalyst for the partial oxidation of methane to methanol using electron scavengers." *Applied Catalysis B: Environmental* 163 (2015): 150-155.
15. Arndt, Sebastian, Guillaume Laugel, Sergey Levchenko, Raimund Horn, Manfred Baerns, Matthias Scheffler, Robert Schlögl, and Reinhard Schomäcker. "A critical assessment of Li/MgO-based catalysts for the oxidative coupling of methane." *Catalysis Reviews* 53, no. 4 (2011): 424-514.
16. Wan, Hui Lin, Xiao Ping Zhou, Wei Zheng Weng, Rui Qiang Long, Zi Sheng Chao, Wei De Zhang, Ming Shu Chen, Ji Zhong Luo, and Shui Qin Zhou. "Catalytic performance, structure, surface properties and active oxygen species of the fluoride-containing rare earth (alkaline earth)-based catalysts for the oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of light alkanes." *Catalysis today* 51, no. 1 (1999): 161-175.
17. Litawa, Barbara, Piotr Michorczyk, and Jan Ogonowski. "Influence of CO<sub>2</sub> on the catalytic performance of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> and CaO/CeO<sub>2</sub> catalysts in the oxidative coupling of methane." *Polish Journal of Chemical Technology* 15, no. 1 (2013): 22-26.
18. Ji, Shengfu, Tiancun Xiao, Shuben Li, Lingjun Chou, Bing Zhang, Chuanzhi Xu, Ruiling Hou, Andrew PE York, and Malcolm LH Green. "Surface WO<sub>4</sub> tetrahedron: the essence of the oxidative coupling of methane over M□ W□ Mn/SiO<sub>2</sub> catalysts." *Journal of Catalysis* 220, no. 1 (2003): 47-56.
19. Sofranko, John A., John J. Leonard, and C. Andrew Jones. "The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons." *Journal of catalysis* 103, no. 2 (1987): 302-310.
20. Sofranko, J. A., J. J. Leonard, C. A. Jones, A. M. Gaffney, and H. P. Withers. "Catalytic oxidative coupling of methane over sodium-promoted Mn/SiO<sub>2</sub> and Mn/MgO." *Catalysis Today* 3, no. 2-3 (1988): 127-135.
21. Godini, H. R., A. Gili, O. Görke, S. Arndt, U. Simon, A. Thomas, R. Schomäcker, and G. Wozny. "Sol-gel method for synthesis of Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst for methane oxidative coupling." *Catalysis Today* 236 (2014): 12-22.

22. Lee, Jong Yeol, Wonjin Jeon, Jae-Wook Choi, Young-Woong Suh, Jeong-Myeong Ha, Dong Jin Suh, and Young-Kwon Park. "Scaled-up production of C2 hydrocarbons by the oxidative coupling of methane over pelletized Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Mn/SiO<sub>2</sub> catalysts: Observing hot spots for the selective process." *Fuel* 106 (2013): 851-857.
23. Ghose, Ranjita, Hyun Tae Hwang, and Arvind Varma. "Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method: Catalyst optimization and kinetic studies." *Applied Catalysis A: General* 472 (2014): 39-46.
24. Oshima, Kazumasa, Keisuke Tanaka, Tomohiro Yabe, Eiichi Kikuchi, and Yasushi Sekine. "Oxidative coupling of methane using carbon dioxide in an electric field over La-ZrO<sub>2</sub> catalyst at low external temperature." *Fuel* 107 (2013): 879-881.
25. Yildiz, M., Y. Aksu, U. Simon, K. Kailasam, O. Goerke, F. Rosowski, R. Schomäcker, A. Thomas, and S. Arndt. "Enhanced catalytic performance of Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> for the oxidative coupling of methane using an ordered mesoporous silica support." *Chemical Communications* 50, no. 92 (2014): 14440-14442.
26. Yildiz, M., U. Simon, T. Otremba, Y. Aksu, K. Kailasam, A. Thomas, R. Schomäcker, and S. Arndt. "Support material variation for the Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst." *Catalysis Today* 228 (2014): 5-14.
27. Kuś, Sławomir, Marian Otremba, Artur Tórz, and Marian Taniewski. "The effect of gas atmosphere used in the calcination of MgO on its basicity and catalytic performance in oxidative coupling of methane." *Applied Catalysis A: General* 230, no. 1-2 (2002): 263-270.
28. Li, Y-G., H-M. Liu, W-J. Shen, X-H. Bao, and Y-D. Xu. "Combined single-pass conversion of methane via oxidative coupling and dehydroaromatization: a combination of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BaO and Mo/HZSM-5 catalysts." In *Studies in surface science and catalysis*, vol. 147, pp. 583-588. Elsevier, 2004.
29. Jones, Andrew S., Nicolas Alfonso, and Helena E. Hagelin-Weaver. "Transition-metal doped, magnesium oxide-supported terbium oxides as catalysts for the oxidative coupling of methane." *Polyhedron* 170 (2019): 602-611.
30. Xin, Yuxuan, Zhejian Song, Y. Z. Tan, and Dezheng Wang. "The directed relation graph method for mechanism reduction in the oxidative coupling of methane." *Catalysis Today* 131, no. 1-4 (2008): 483-488.
31. Sinev, M. Yu, Z. T. Fattakhova, V. I. Lomonosov, and Yu A. Gordienko. "Kinetics of oxidative coupling of methane: Bridging the gap between comprehension and description." *Journal of Natural Gas Chemistry* 18, no. 3 (2009): 273-287.
32. Tang, Pei, Qingjun Zhu, Zhaoxuan Wu, and Ding Ma. "Methane activation: the past and future." *Energy & Environmental Science* 7, no. 8 (2014): 2580-2591.
33. Gao, Zhiming, Jiansheng Zhang, and Ruiyan Wang. "Formation of hydrogen in oxidative coupling of methane over BaCO<sub>3</sub> and MgO catalysts." *Journal of natural gas chemistry* 17, no. 3 (2008): 238-241.
34. Rane, Vilas H., Sopan T. Chaudhari, and Vasant R. Choudhary. "Oxidative coupling of methane over La-promoted CaO catalysts: Influence of precursors and catalyst preparation method." *Journal of natural gas chemistry* 19, no. 1 (2010): 25-30.
35. Fakhroueian, Z., F. Farzaneh, and N. Afrookhteh. "Oxidative coupling of methane catalyzed by Li, Na and Mg doped BaSrTiO<sub>3</sub>." *Fuel* 87, no. 12 (2008): 2512-2516.
36. An, Byoung-Il, Kwang-Hyun Ryu, Yong-Rok Kim, and Sung-Han Lee. "Activation of Methane to C<sub>2</sub> Hydrocarbons over Unpromoted Calcium Oxide Catalysts." *Bulletin of the Korean Chemical Society* 28, no. 6 (2007): 1049-1052.
37. Tanaka, Keisuke, Yasushi Sekine, Kazumasa Oshima, Yoshitaka Tanaka, Masahiko Matsukata, and Eiichi Kikuchi. "Catalytic oxidative coupling of methane assisted by electric power over a semiconductor catalyst." *Chemistry letters* 41, no. 4 (2012): 351-353.
38. Elkins, Trenton W., Björn Neumann, Marcus Bäumer, and Helena E. Hagelin-Weaver. "Effects of Li Doping on MgO-Supported Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TbO<sub>x</sub> Catalysts in the Oxidative Coupling of Methane." *ACS Catalysis* 4, no. 6 (2014): 1972-1990.
39. Raouf, Fereshteh, Majid Taghizadeh, and Mohammad Yousefi. "Influence of CaO-ZnO supplementation as a secondary catalytic bed on the oxidative coupling of methane." *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 112, no. 1 (2014): 227-240.
40. Vatani, Ali, Ehsan Jabbari, Mojtaba Askarieh, and Mohammad Ali Torangi. "Kinetic modeling of oxidative coupling of methane over Li/MgO catalyst by genetic algorithm." *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 20 (2014): 347-356.

41. Daneshpayeh, Mahdi, Abbasali Khodadadi, Navid Mostoufi, Yadolah Mortazavi, Rahmate Sotudeh-Gharebagh, and Alireza Talebizadeh. "Kinetic modeling of oxidative coupling of methane over Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst." *Fuel Processing Technology* 90, no. 3 (2009): 403-410.
42. Ghiasi, M., A. Malekzadeh, S. Hoseini, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, and A. Talebizadeh. "Kinetic study of oxidative coupling of methane over Mn and/or W promoted Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts." *Journal of natural gas chemistry* 20, no. 4 (2011): 428-434.
43. Choudhary, Vasant R., and Balu S. Uphade. "Oxidative conversion of methane/natural gas into higher hydrocarbons." *Catalysis surveys from Asia* 8, no. 1 (2004): 15-25.
44. Sekine, Yasushi, Keisuke Tanaka, Masahiko Matsukata, and Eiichi Kikuchi. "Oxidative coupling of methane on Fe-doped La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst." *Energy & fuels* 23, no. 2 (2009): 613-616.
45. Nam, Ki Tae, Dong-Wan Kim, Pil J. Yoo, Chung-Yi Chiang, Nonglak Meethong, Paula T. Hammond, Yet-Ming Chiang, and Angela M. Belcher. "Virus-enabled synthesis and assembly of nanowires for lithium ion battery electrodes." *science* 312, no. 5775 (2006): 885-888.
46. Tullo, A. H. "Siluria's oxidative coupling nears reality." *Chem. Eng. News* 92, no. 27 (2014): 20-21.
47. Pan, Zhejun, and Luke D. Connell. "Reservoir simulation of free and adsorbed gas production from shale." *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 22 (2015): 359-370.
48. Galadima, Ahmad, and Oki Muraza. "Hydroisomerization of sustainable feedstock in biomass-to-fuel conversion: a critical review." *International Journal of Energy Research* 39, no. 6 (2015): 741-759.
49. Noon, Daniel, Bahman Zohour, and Selim Senkan. "Oxidative coupling of methane with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> nanofiber fabrics: A reaction engineering study." *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 18 (2014): 406-411.

## A review of catalysts used in Oxidative coupling methane (OCM) process

Ali Habibi<sup>1\*</sup>, Amirhosein Yazdanbakhsh<sup>2</sup>

- 1- Research Institute of Engineering and Passive Defense, Imam Hossein University
- 2- School of Chemical Engineering -College of Engineering -University of Tehran

\*Ahabibi@ihu.ac.ir

### Abstract

Oxidative coupling of methane (OCM) is a process in which ethylene is produced during the catalytic reaction of methane with oxygen at high temperatures. The use of shale gas in this process can help save energy. The catalytic system used in the OCM process plays a key role in achieving the desired methane conversion efficiency and high selectivity of ethylene and can also be effective in the absence of adverse reactions. In this study, the characteristics and limitations of conventional catalysts used in the OCM process, including metal oxide catalysts and metal-based catalysts of groups IA and IIA, are reviewed and examined on the potential and industrial advantages of nano-catalytic systems and especially nanowires, such as reactive nanowires. Increased ethylene efficiency and control of catalyst life have been emphasized.

**Keywords:** Shale gas, ethylene, catalyst, nanowire, OCM