

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №4, 2004 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИИРОВАННОГО ДОБАВКАМИ  
ПРОПАНА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА

А. А. МАНТАШЯН и Э. Р. МАРКАРЯН

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 11 X 2004

Изучены кинетические особенности окисления метана (природного газа) в присутствии добавок пропана. Показано, что добавки пропана позволяют снизить температуру осуществления процесса и тем самым способствовать увеличению соотношения выходов целевых продуктов – метанола и формальдегида. Полученные результаты подтверждают справедливость ранее предложенного механизма процесса, в котором образование этих продуктов происходит в результате конкуренции элементарных реакций метоксильных радикалов:

1.  $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$
2.  $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$
3.  $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 (\text{RH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 (\text{R})$

Установлено, что метанол, образующийся непосредственно из добавленного пропана, составляет лишь небольшую долю в общем количестве. Определены селективности образования метанола по израсходованному метану, в определенных условиях достигающих 60-70%.

Наряду с экспериментом методом математического моделирования проводились кинетические оценки на основе модели окисления метана с добавками пропана.

Рис. 6, табл. 3, библиографические ссылки 5.

Поиски путей направленного превращения природного газа – метана в метанол и формальдегид путем прямого окисления без применения специальных катализаторов остается актуальной кинетической задачей. Разработка таких

процессов требует знания детального химического механизма этой сложной цепной реакции с вырожденными разветвлениями. На этой основе могут быть предсказаны и реализованы методы воздействия на процесс с целью его направленного осуществления.

Систематические исследования механизма окисления метана на уровне свободных радикалов, результаты которых обобщены в [1,2], привели к выводу, что образование метанола и формальдегида происходит в результате реакций метоксильных радикалов  $\text{CH}_3\text{O}$ , возникающих в квадратичных реакциях пероксидных радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$ :

1.  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$
2.  $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$
3.  $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$
4.  $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 (\text{RH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 (\text{R})$

Численное моделирование предложенного механизма, в котором ключевую роль играют реакции (1)-(4), с учетом всех сопутствующих реакций показало адекватность расчетных и экспериментальных данных [3,4]. Конкуренция реакций (2)-(4), приводящих к образованию формальдегида и метанола, существенно зависит от их энергий активации. Согласно литературным данным, энергия активации реакции (2) составляет  $E_2 = 25\div 30$  [5], а реакции (4) –  $E_4 = 11$  ккал/моль [5], т.е.  $\Delta E = E_2 - E_4 \approx 14\div 19$  ккал/моль. Отсюда следует, что понижение температуры будет способствовать увеличению соотношения  $\text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_2\text{O}$ , т.е. усилению превращения метана в сторону образования метанола.

В данной работе с целью осуществления процесса при возможно более низких температурах к реагирующей смеси добавлялся пропан, который, будучи более легко окисляющимся углеводородом, оказывает иницирующее воздействие. Подробно изучена кинетика процесса в свете поставленной задачи в широком диапазоне температур. Эксперименты проводились в сочетании с численным моделированием.

### Методика эксперимента

Эксперименты проводились на вакуумной установке в статических условиях с использованием цилиндрического кварцевого сосуда ( $l=20$  см,  $V=680$  см<sup>3</sup>) в качестве реактора, снабженного электрообогревом. Температура в реакторе регулировалась терморегулятором и измерялась посредством хромель-алюмелевой термопары.

Анализ исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов проводился хроматографически и фотоколориметрически.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  анализировались хроматографически, с разделением на колонке, заполненной полисорб-( $l = 3,5$  м,  $d = 4$  мм) при 353 К с гелием в качестве газа-носителя ( $Q = 60$  см<sup>3</sup>/мин). Компоненты детектировались на детекторе ионизационного пламени.

Для хроматографического анализа  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  использовалась колонка, заполненная полисорб-( $l = 4,5 \text{ м}$ ,  $d = 4 \text{ мм}$ ) при 353 К с гелием в качестве газаносителя ( $Q = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). Разделение  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  проводилось на колонке с молекулярными ситами 5А ( $l = 2,5 \text{ м}$ ,  $d = 4 \text{ мм}$ ) при 353 К с аргоном в качестве газаносителя ( $Q = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). В обоих случаях в качестве детектора использовался ката-рометр.

Анализ  $\text{CH}_2\text{O}$  проводился фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты.

### Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные показывают, что, как и ожидалось, добавки пропана к метан-кислородной смеси ускоряют процесс превращения и позволяют осуществлять его при температурах, когда смеси без добавок не реагируют. Эксперименты проводились в диапазоне давлений исходной смеси в реакторе  $P_{\text{исх}} = 120 \div 300 \text{ Торр}$ . Низкие давления выбраны с целью избежания самовоспламенений при повышенных температурах. Было установлено, что метан-кислородные смеси с добавками пропана воспламеняются при относительно низких давлениях, чем без добавок. Исходя из этих данных были выбраны области давлений и температур, при которых осуществлялись исследования в данной работе. При  $350 \div 400^\circ\text{C}$  реакция изучалась при  $P_{\text{исх}} = 250 \div 300$ , а при более высоких температурах – при  $P_{\text{исх}} = 120 \text{ Торр}$ .

Кинетика процесса по всем промежуточным и конечным продуктам изучалась при 500, 475, 450, 400, 350 $^\circ\text{C}$ . Данные для 350, 400 и 450 $^\circ\text{C}$  приводятся на рис. 1-6. Результаты для всех температур приводятся в табл. 1.

В табл. 2 приводятся данные как изменения соотношения  $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$ , так и феноменологические характеристики процесса при всех изученных температурах.

Параллельно с экспериментом проводились оценки соотношения  $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$  методом математического моделирования механизма окисления метана в присутствии добавок пропана.

Модель окисления метана включала 43 элементарные реакции; адекватность ее с экспериментальными данными по окислению метана, как отмечалось выше, была установлена в [3]. Она дополнена 63 элементарными реакциями, отражающими участие пропана в сопряженном процессе окисления метана с добавками пропана.

В моделировании процесса не ставилась цель получить количественное совпадение абсолютных значений концентраций продуктов реакции

Таблица 1

**Максимальные концентрации (Торр) продуктов окисления метан-кислород-пропановых смесей  
в различных условиях проведения процесса (давление, температура, состав)**

Состав	$P_{исх},$ Торр	T, °C	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CHO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
CH <sub>4</sub> : O <sub>2</sub> : C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 1 : 2 : 0,2	120	500	0,22	0,088	0,29	2,61	5,18	12,94	10	3,65
			0,162	0,057						
	475	0,199	0,148	0,294	2,04	4,2	13,5	9	3,18	
		0,155								
	450	0,198	0,137	0,274	2,6	3,81	2	3,5	1,5	
		0,161	0,343							
	250	400	0,97	1,424	0,94	5,08	3,56	42	11	3
300	400	0,74	1,908	1,09	6,47	3,65	53	17	3,3	
	350	0,938	2,189	1,26	4,29	1,84	30	6	0,67	
CH <sub>4</sub> : O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> = 1 : 2 : 0,2	120	500	0,116	0,051	-	-	-	13,1	5,5	2,75
		475	0,112	0,066	-	-	-	7,5	1,6	1,55
		450	0,094	0,098	-	-	-	6,53	следы	1,09
N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> :C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 1 : 2 : 0,2	120	475	0,205	0,043	0,377	2,19	3,42	11,4	3	0,81
CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub> :C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 1 : 1 : 0,2	300	400	1,07	6,78	3,048	9,97	7,09	53	9	3,2
			0,81							
CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 1 : 1 : 1 : 0,2	300	400	0,62	2,68	0,90	7,00	5,14	40,0	9,7	3,34

Таблица 2

**Феноменологические характеристики и соотношение  $(CH_3OH)_{max}/(CH_2O)_{max}$  процесса  
окисления,  
при различных параметрах (давление, температура, состав)**

Состав	$P_{исх},$ <i>Торр</i>	T, °C	инд расхода $CH_4, c$	$t_{проц},$ <i>c</i>	$K_{CH_4}, \%$	$K_{C_3H_8}, \%$	$\frac{(CH_3OH)_{max}}{(CH_2O)_{max}}$	$K_{CH_4}$ на максимуме $CH_3OH, \%$	$K_{C_3H_8}$ на максимуме $CH_3OH, \%$	$Se_{CH_3OH}$ по израсх. $CH_4, \%$
$CH_4 : O_2 :$ $C_3H_8 = 1 : 2 :$ 0,2	120	500	20	120	27	100	0,35	11,32	100	1,81
		475	90	240	17	100	0,95	8,26	100	3,44
		450	300	450	12,5	100	2,13	8,03	97,3	11,06
	250	400	270	600	12	100	1,47	6,28	94,87	29,00
	300	400	270	420	12,5	100	2,58	5,86	92,9	34,70
		350	1200	1800	7	84	2,33	5,65	82,77	41,3
$CH_4 : O_2 : N_2$ $= 1 : 2 : 0,2$	120	500	80	360	50	–	0,44	26,52	–	0,53
		475	360	900	22	–	0,59	18,8	–	1,09
		450	1800	3600	22	–	1,04	21	–	1,25
	300	350(400)	$\infty$	$\infty$	–	–	–	–	–	–
$N_2:O_2:C_3H_8$ $= 1 : 2 : 0,2$	120	475	–	240	–	100	0,21	–	97,87	–
$CH_4:O_2:N_2:$ $C_3H_8=1:1:1:0,2$	300	400	270	420	9,4	98	4,32	5,62	85,76	48,73
$CH_4 : O_2 :$ $C_3H_8$ $= 1 : 1 : 0,2$	300	400	150	240	11	95	8,48	5,62	85,76	66,8

с экспериментально полученными. Численный анализ был необходим для выявления кинетических закономерностей и тенденций с изменением условий проведения процесса в рамках поставленной задачи, т.е. установления, в первую очередь, влияния температуры на соотношение  $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$  с учетом конкуренции реакций (2)((4)). Следует отметить, что в моделях для зарождения цепей, как и в [3], рассмотрена гетерогенная реакция взаимодействия углеводорода с кислородом. В моделях она приводится с заниженной энергией активации против величины при гомогенном протекании. Принятая величина для окисления метана взята по аналогии с работой [3], в которой была получена адекватность расчетных закономерностей с экспериментальными данными по окислению метана. Для зарождения цепей с участием пропана также приняты пониженные значения энергии активации соответствующего акта. Константы скоростей элементарных актов в моделях превращения метана и пропана взяты из литературных данных. Для модели окисления метана использованы те же значения, что и в [3].

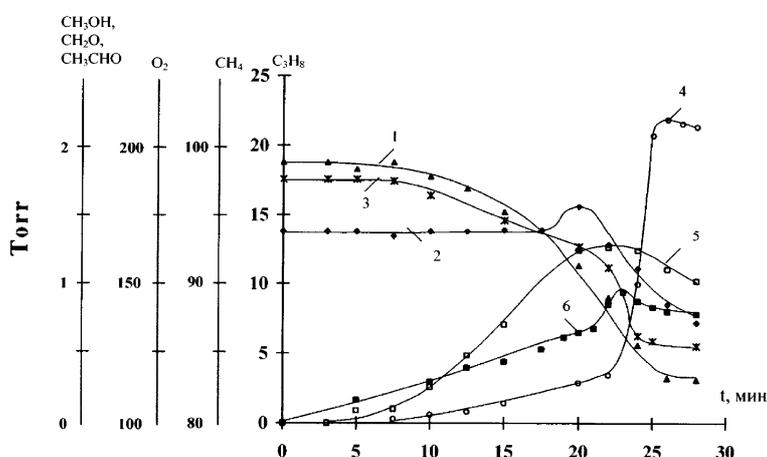


Рис. 1. Кинетика окисления смеси  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$  при  $P_{\text{исх}} = 300 \text{ Torr}$  и  $T = 350^\circ\text{C}$ : 1 –  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 2 –  $\text{CH}_4$ ; 3 –  $\text{O}_2$ ; 4 –  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 5 –  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ; 6 –  $\text{CH}_2\text{O}$ .

На рис. 1 и 2 приводятся экспериментальные данные по кинетике окисления метана с добавкой пропана при наиболее низкой, изученной нами температуре  $350^\circ\text{C}$  для смеси состава  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$  при исходном давлении реагирующей смеси  $P_{\text{исх}} = 300 \text{ Torr}$ . Следует отметить, что при этой температуре для смеси  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:2:0,2$ , в которой пропан заменен инертным газом – азотом, метан не окисляется (табл. 2). Как видно из рисунка, процесс начинается с окисления пропана, тогда как расхода метана еще не наблюдается. Его заметный расход наблюдается, когда израсходована большая доля пропана и концентрация ацетальдегида (промежуточного продукта окисления пропана) достигает максимума. По мере

вовлечения метана в окислительный процесс начинает интенсифицироваться рост концентрации метанола, резко возрастающая по ходу дальнейшего развития процесса.

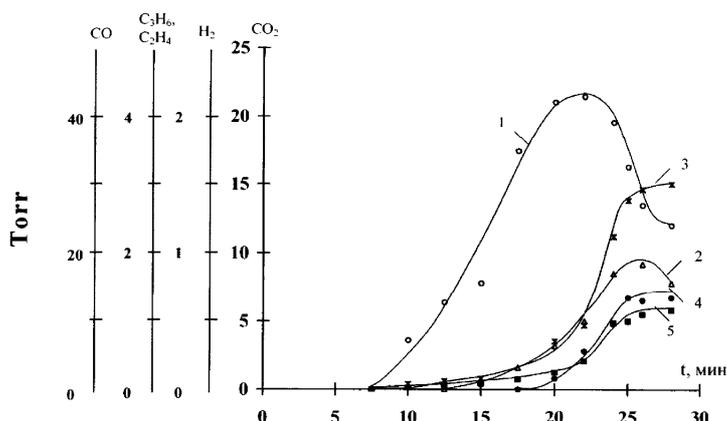


Рис. 2. Кинетика окисления смеси  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$  при  $P_{\text{исх}} = 300 \text{ Torr}$  и  $T = 350^\circ\text{C}$ : 1 –  $\text{C}_3\text{H}_6$ ; 2 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; 3 –  $\text{CO}$ ; 4 –  $\text{CO}_2$ ; 5 –  $\text{H}_2$ .

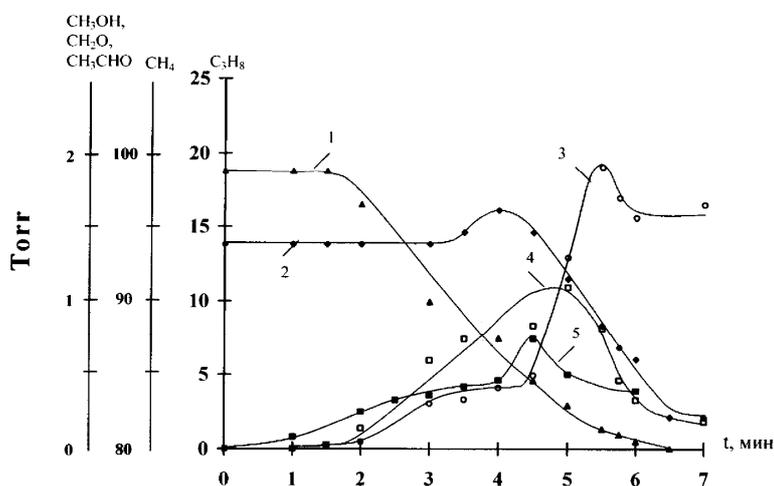


Рис. 3. Кинетика окисления смеси  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$  при  $P_{\text{исх}} = 300 \text{ Torr}$  и  $T = 400^\circ\text{C}$ : 1 –  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 2 –  $\text{CH}_4$ ; 3 –  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 4 –  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ; 5 –  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Аналогичные зависимости наблюдаются при повышении температуры. Результаты, полученные для той же реагирующей смеси  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$  при том же исходном давлении  $300 \text{ Torr}$  и при  $400^\circ\text{C}$ , приводятся на рис. 3 и 4. Интересными являются кинетические кривые расхода метана. Как видим, как при  $350$ , так и при  $400^\circ\text{C}$  по мере расхода пропана на определенной стадии наблюдается некоторое возрастание концентрации метана в конце периода индукции (кр. 2, рис.

1 и 3). Очевидно, это связано с тем, что в периоде индукции к исходному метану прибавляется метан, образующийся из пропана.

При  $T > 400^\circ\text{C}$  пропан расходуется практически полностью уже в периоде индукции (рис. 5). Во всех случаях окисление метана начинается после достижения максимальной концентрации ацетальдегида. Как видим, повышение температуры на  $50^\circ\text{C}$  привело к сокращению периода индукции по расходу метана от  $\sim 20$  до  $\sim 4$  мин. В этом случае более отчетливо видно, что кинетика накопления метанола претерпевает изменения с началом окисления метана.

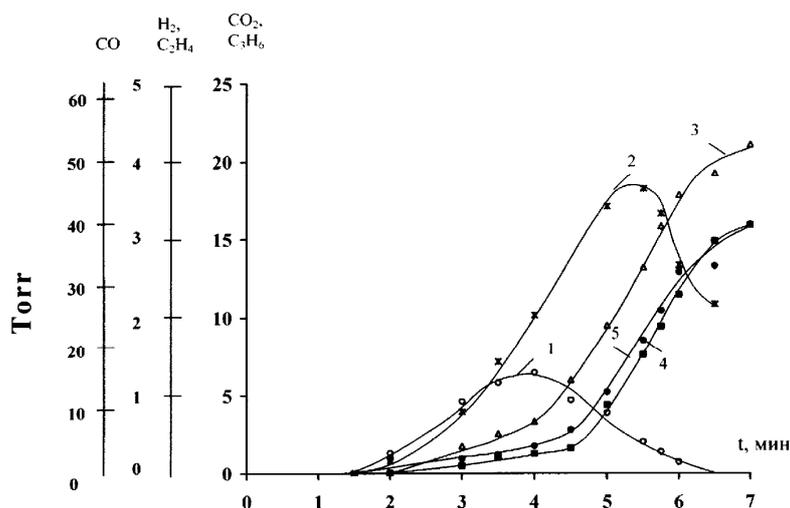


Рис. 4. Кинетика окисления смеси  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$  при  $P_{\text{исх}} = 300 \text{ Torr}$  и  $T = 400^\circ\text{C}$ : 1 –  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 2 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; 3 –  $\text{CO}$ ; 4 –  $\text{CO}_2$ ; 5 –  $\text{H}_2$ .

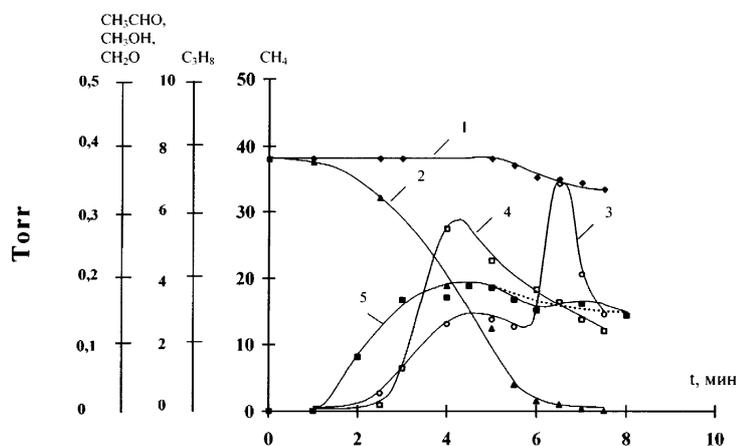


Рис. 5. Кинетика окисления смеси  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$  при  $P_{\text{исх}} = 120 \text{ Torr}$  и  $T = 450^\circ\text{C}$ : 1 –  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 2 –  $\text{CH}_4$ ; 3 –  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 4 –  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ; 5 –  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Кинетические особенности процесса более подчеркнуто проявляются при 450°C, когда процесс можно осуществлять даже при пониженных давлениях исходной смеси 120 Torr (рис. 5 и 6). Из приведенных данных более отчетливо видно, что метанол начинает образовываться до начала расхода метана (в периоде индукции), естественно, в результате окисления пропана. Как отмечалось выше, в периоде индукции максимальной концентрации достигает и ацетальдегид. С его расходом в процесс вовлекается метан и наблюдается резкий рост концентрации метанола, достигая второго максимума. В начале этого роста пропан практически полностью израсходован и, естественно, накапливающийся в дальнейшем метанол не может образоваться непосредственно из пропана. Следует отметить, что рост метанола сопровождается не только расходом метана, но и ацетальдегида, который играет важную роль в усилении окисления метана и, в частности, образования метанола. Вероятно, свободные радикалы, в частности, метоксильные радикалы, взаимодействуя с метаном и образуя метанол по реакции (4), взаимодействуют также с ацетальдегидом, с активным донором водорода, переводя его в ацетильные радикалы, ответственные за разветвление цепей.

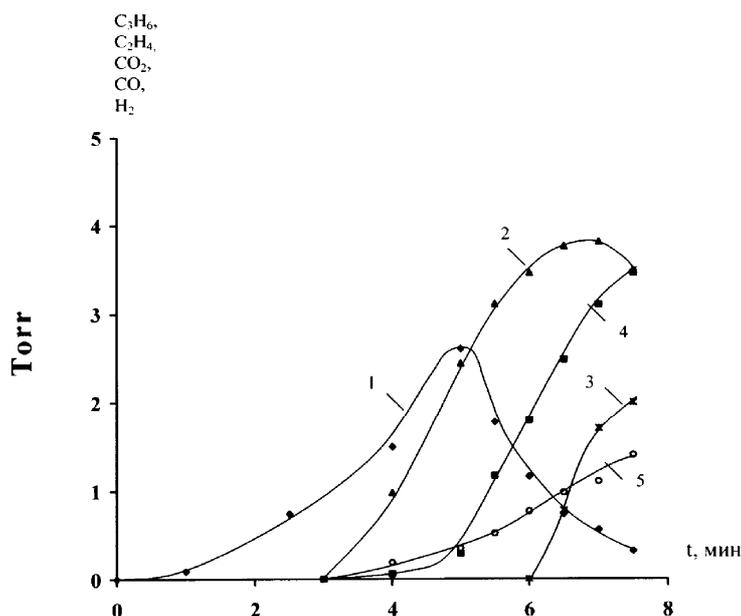
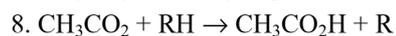
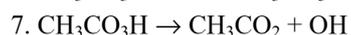
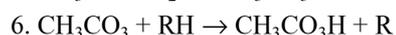
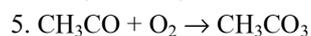
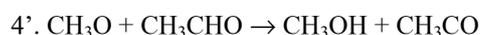


Рис. 6. Кинетика окисления смеси  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$  при  $P_{\text{исх}} = 120 \text{ Torr}$  и  $T = 450^\circ\text{C}$  (1 –  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 2 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; 3 –  $\text{CO}$ ; 4 –  $\text{CO}_2$ ; 5 –  $\text{H}_2$ ).

В результате реакция (4') будет способствовать как образованию метанола, так и усилению развития окислительного процесса в целом через реакции образующихся активных ацетильных радикалов, приводящих к разветвлениям (5) ÷ (8).

Аналогичную роль, конечно, играет и формальдегид, являясь однако менее активным, чем ацетальдегид. Из приведенных на рис. 1, 3, 5 данных видно, что максимальная концентрация формальдегида всегда достигается раньше максимальной концентрации метанола. Такая последовательность наблюдается и при окислении метана без добавок пропана.

Для выяснения вопроса о доле образования метанола и формальдегида непосредственно из пропана изучалась смесь состава  $N_2:O_2:C_3H_8 = 1:2:0,2$  при  $P_{исх} = 120 \text{ Torr}$  и  $T = 475^\circ \text{ C}$ , в которой метан заменен азотом (табл.1). Сравнение с данными метан-кислородной смеси, содержащей добавку пропана в том же количестве, при тех же параметрах ( $P$  и  $T$ ), показывает, что, если максимальная концентрация метанола в случае окисления пропана составляет  $0,043 \text{ Torr}$ , то в смеси с метаном достигает значения  $0,148 \text{ Torr}$  и, следовательно, превышает концентрацию метанола, образующегося непосредственно из пропана в 3,44 раза. Отметим, что при окислении метана без добавок пропана ( $CH_4:O_2:N_2 = 1:2:0,2$ ) эта концентрация также мала и не превышает величину  $0,066 \text{ Torr}$ , при той же концентрации метана, что и в смеси с добавкой пропана (табл.1). Вместе с тем максимальная концентрация формальдегида, образующегося при окислении пропана выше ( $0,205 \text{ Torr}$ ), чем максимальная концентрация формальдегида, образующегося при окислении метана без добавок пропана ( $0,112 \text{ Torr}$ ) (табл. 1). В результате формальдегид, образующийся за счет окисления метана в смесях с добавкой пропана, иногда проявляется в виде второго максимума на кинетической кривой, в целом замедляя расход формальдегида. В наших опытах два максимума отчетливо проявляются для смеси  $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1:0,2$  при  $400^\circ\text{C}$ ,  $P_{исх} = 300 \text{ Torr}$ .

Согласно рассмотренным выше элементарным реакциям (1)(5), которые должны играть определяющую роль в образовании основных продуктов реакции окисления метана – метанола и формальдегида, конкуренция элементарных реакций (2)÷(4) с участием метоксильных радикалов определяется не только температурой, но и составом реагирующей смеси. В частности, скорость реакции (3) мало зависит от температуры, т.к. имеет небольшую энергию активации по сравнению с реакцией (2). Вместе с тем скорость этой элементарной реакции зависит от концентрации кислорода в реагирующей смеси. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что с понижением температуры реакция (3) будет приобретать больший удельный вес в образовании формальдегида и может стать основным каналом.

С целью установления влияния концентрации кислорода на кинетику процесса и выход продуктов реакции изучались также смеси, бедные кислородом. При  $400^\circ\text{C}$  и  $P_{исх} = 300 \text{ Torr}$  изучалась кинетика окисления для смеси, в которой 50% кислорода

было заменено азотом ( $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1:1:0,2$ ). Как видно из данных (табл. 1), изменение соотношения углеводород-кислород в определенной степени повлияло на выход продуктов: уменьшилась концентрация формальдегида (с 0,74 до 0,62) и существенно возросла концентрация метанола (с 1,91 до 2,68).

Уменьшение концентрации кислорода в реагирующей смеси действительно повлияло на конкуренцию элементарных реакций с участием метоксильных радикалов  $\text{CH}_3\text{O}$  (2) и (4), уменьшая образование формальдегида по реакции (3) и, тем самым приводя к усилению канала образования метанола (4).

В табл. 2 приводятся сводные данные, характеризующие процесс окисления метана с добавками пропана, его кинетические особенности и феноменологию. Одним из основных результатов, полученных в данной работе, является установление факта, что понижение температуры процесса, действительно, в соответствии с кинетическими параметрами конкурирующих реакций (2) и (4) приводит к увеличению соотношения концентраций метанола и формальдегида в пользу метанола. Следует отметить, что наивысшее значение этого соотношения 8,48 получено при 400(С и  $P_{\text{исх}} = 300 \text{ Torr}$  для смеси состава  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1:0,2$ .

Кинетический анализ модели процесса методом математического моделирования показывает соответствие тенденции возрастания соотношения  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$  с понижением температуры экспериментальным результатам. Расчетные данные  $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$  для различных температур приводятся в табл. 3. Из этих данных следует, что понижение температуры от 500 до 400(С приводит к увеличению этого соотношения в 28 раз. Такое же изменение показывают экспериментальные значения (табл. 2). Для поиска оптимальных условий по этому показателю с практической точки зрения, очевидно, необходимы исследования в широком диапазоне изменения параметров процесса – давления, температуры, составов реагирующей смеси и др.

Данные табл. 2 отражают также другие параметры, характеризующие эффективность протекания процесса при тех или иных условиях. Этими параметрами являются: селективность превращения в метанол по израсходованному метану ( $Se_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ), конверсии метана и добавленного пропана ( $K_{\text{CH}_4}, K_{\text{C}_3\text{H}_8}$ ), период индукции превращения метана ( $t_{\text{инд}}$ ), время протекания процесса ( $t_{\text{проц}}$ ). Как видно, добавки пропана сильно сокращают как период индукции ( $t_{\text{инд}}$ ), так и время протекания процесса ( $t_{\text{проц}}$ ) в целом. На эти характеристики сильно влияет также давление. В опытах с добавками пропана, т.е. в условиях интенсификации процесса, возрастает селективность превращения метана в метанол. В определенных условиях селективность процесса по выходу метанола на израсходованный метан в смесях с добавкой пропана в 9 раз больше по сравнению с этим показателем для смеси без добавок пропана ( $P_{\text{исх}} = 120 \text{ Torr}$ ,  $T = 450(С$ ,  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$  и  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,2$ )

Таблица 3

Расчетные данные по соотношению  $(CH_3OH)_{max}/(CH_2O)_{max}$  при различных параметрах  
процесса  
(давление, температура, состав)

Состав	$CH_4 : O_2 : C_3H_8 = 1 : 2 : 0,2$					$CH_4 : O_2 : N_2 = 1 : 2 : 0,2$			$CH_4 : O_2 : C_3H_8 = 1 : 1 : 0,2$
$P_{исх}, \text{Торр}$	120			300		120			300
$T, ^\circ C$	500	475	450	400	350	500	475	450	400
$\frac{(CH_3OH)_{max}}{(CH_2O)_{max}}$	0,25	0,45	0,88	2,31	2,18	0,55	0,72	1,03	7,14

(табл.2). Максимальная селективность выхода метанола достигнута для смесей с низким содержанием кислорода для низких температур, при которых метан без добавок пропана не окисляется. Так, при 400°C,  $P_{исх} = 300 \text{ Torr}$  ( $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1:0,2$ ) селективность достигает значения 66,8%. При этом с понижением температуры уменьшается степень конверсии метана в момент достижения максимальной концентрации метанола.

Полученные результаты подтверждают справедливость механизма окисления метана, в котором за образование метанола и формальдегида ответственны реакции метоксильных радикалов  $\text{CH}_3\text{O}$ , конкуренцией которых определяется соотношение метанол-формальдегид. Показано, что в соответствии с этим понижение температуры и изменение других параметров процесса действительно способствует изменению этого соотношения в пользу метанола.

## **ՊՐՈՊԱՆԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐՈՎ ՀԱՐՈՒՅՎԱԾ ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

### **Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Է. Ռ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրված են մեթանի (բնական գազի) օքսիդացման կինետիկական առանձնահատկությունները պրոպանի հավելումների առկայության պայմաններում: Յույց է տրված, որ պրոպանի հավելումները թույլ են տալիս իրականացնել օքսիդացման պրոցեսը ցածր ջերմաստիճաններում, որոնց դեպքում մեթանը չի օքսիդանում: Այս պայմանները նպաստում են մեթանոլ-ֆորմալդեհիդի հարաբերակցության մեծացմանը: Ստացված արդյունքները հաստատում են մեթանի օքսիդացման մեխանիզմում մեթանոլի և ֆորմալդեհիդի առաջացումը մեթօքսի ռադիկալների հետևյալ ռեակցիաների հետևանքով`

1.  $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$
2.  $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$
3.  $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 (\text{RH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 (\text{R})$

Յույց է տրված, որ հավելացված պրոպանից անմիջականորեն առաջացած մեթանոլը կազմում է ստացված մեթանոլի քանակի միայն փոքր մասը:

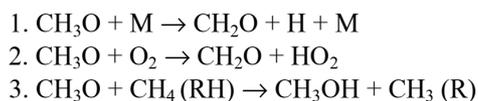
Որոշված է մեթանոլի առաջացման սելեկտիվությունը ըստ ծախսված մեթանի, որը որոշակի պայմաններում կարող է հասնել 60(70%):

Մաթեմատիկական մոդելավորման եղանակով իրականացվել են մեթանի օքսիդացման պրոցեսի կինետիկական առանձնահատկությունների գնահատողական վերլուծությունը պրոպանի հավելումների առկայության պայմաններում:

## KINETIC PECULIARITIES OF METHANE OXIDATION PROCESS INITIATED BY PROPANE ADDITIONS

A. A. MANTASHYAN and E. R. MARKARYAN

Kinetic peculiarities of methane (natural gas) oxidation in the presence of propane additions were studied. It was shown that propane additions allow realizing of the oxidation process at lower temperatures, which methane itself doesn't oxidize at. These conditions facilitate increasing of methanol-formaldehyde ratio. Obtained results confirm the formation of methanol and formaldehyde as a result of methoxy radicals' reactions in the methane oxidation mechanism:



It was shown that methanol obtained directly from added propane amounts to only small part of formed methanol.

It was determined the selectivity of methanol formation on consumed methane, which in certain conditions achieves 60÷70%.

Simultaneously to experiments evaluative analysis of the methane oxidation process in the presence of propane additions was realized by the method of mathematical simulation.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 1996, т.15, №4, с.75.
- [2] *Mantashyan A.A.* // Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №4, p.545.
- [3] *Mantashyan A.A., Sarkisyan L. A.* // Chem. Phys.Reports, 2000, v.19, №2, p.419.
- [4] *Манташян А.А., Саркисян Л.А.* // Химическая физика, 2000, т.19, №2, с.115.
- [5] *Pitz W.J., Westbrook C.K.* // Combust. Flame, 1986, v.63, p.113.