

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА С ДОБАВКАМИ
ПРОПАНА. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НА СООТНОШЕНИЕ МЕТАНОЛ-
ФОРМАЛЬДЕГИД**

Յ. Ր. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

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

Поступило 11 X 2004

Методом математического моделирования изучена кинетика сопряженного процесса окисления метан-кислород-пропановых смесей в широком диапазоне температур и других параметров, определяющих протекание процесса, с целью прогнозирования выхода целевых продуктов и, в частности, соотношения максимальных концентраций метанола и формальдегида $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$.

Показано, что добавки пропана позволяют снизить температуру сопряженного процесса до значений, при которых сам метан не окисляется, сокращают период индукции окисления метана и время процесса в целом. Процесс изучался в диапазоне температур от 350 до 500(С и давлениях от 120 *Torr* до 15 *атм*.

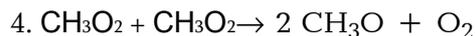
Показано, что понижение температуры приводит к увеличению выхода метанола и соотношения $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$. Установлено, что в присутствии добавок пропана эффект роста более значителен, чем при окислении метана без добавок.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Получение метанола прямым окислением природного газа является важной задачей для химической промышленности. Однако ее решение сопряжено с пониманием детального механизма процесса окисления углеводородов. В работах в этом направлении [1,2] на основе данных, полученных при изучении процесса окисления метана на радикальном уровне, были выявлены элементарные реакции, отвечающие за образование основных промежуточных продуктов – метанола и формальдегида:

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. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 (\text{RH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 (\text{R})$

Таким образом, выход метанола должен быть обусловлен конкуренцией реакций (1)-(3) с участием метоксильных радикалов CH_3O , образующихся в результате квадратичной реакции CH_3O_2 радикалов [1, 2]:



Из значений энергий активации реакций (1) и (3) (25-30 и ≈ 11 ккал/моль, соответственно) следует, что понижение температуры должно способствовать смещению их конкуренции в сторону образования метанола. Роль реакции (2) с низкой энергией активации (2,6 ккал/моль) должна проявляться при пониженных температурах.

Целью данной работы является изучение кинетики процесса окисления метана с добавками пропана методом математического моделирования в широком диапазоне температур и других параметров, определяющих протекание процесса, для прогнозирования выхода метанола и соотношения максимальных концентраций метанола и формальдегида $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ в зависимости от различных параметров (P, T, состав реагирующей смеси). Несмотря на то, что исследования в этом направлении являются, в основном, экспериментальной задачей, кинетический анализ методом математического моделирования, очевидно, может способствовать постановке более целенаправленных экспериментов.

В основу кинетической модели были взяты 43 элементарные реакции, описывающие основные закономерности процесса окисления метана (табл.1) [3]. Для понижения температуры процесса использованы добавки более легкоокисляющегося пропана в качестве инициатора. В связи с этим к вышеуказанным 43 реакциям были добавлены 63 реакции (табл.2), приносимые участием пропана в сопряженном процессе окисления. Моделирование проводилось с помощью программы Chemkin 3.6.1 и других программ.

Как показали расчеты, добавки пропана способствуют сокращению периода индукции окисления метана и времени процесса в целом, позволяя тем самым снизить температуру сопряженного процесса до значений, при которых сам метан не окисляется (за обозримые времена). Процесс изучался в диапазоне температур от 350 до 500°C и давлениях от 120 Торр до 15 атм, т.е. в условиях, близких к реальному эксперименту [4, 5].

Расчеты показывают, что понижение температуры при постоянных других параметрах (P, состав смеси), действительно, приводит к увеличению выхода метанола и соотношения $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ как в присутствии, так и в отсутствие добавок пропана. При этом в присутствии добавок пропана этот эффект более значителен. Так, при $P_{\text{исх}} = 120$ Торр, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0.2$ с понижением температуры уже с 500 до 450°C соотношение $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ растет в 3,52 раза, тогда как для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:2:0,2$ – в 1,87. Следует отметить, что при

Модель окисления метана

| Реакция | lg(A) | n | E, ккал/моль |
|---|-------|------|-----------------|
| $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$ | 13,8 | 0,0 | 46,5 |
| $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$ | 11,5 | 0,0 | 0,0 |
| $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HO}_2$ | 11,2 | 0,0 | 2,8 |
| $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ | 13,3 | 0,0 | 0,0 |
| $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$ | 10,7 | 0,0 | -2,6 |
| $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ | 11,0 | 0,0 | 0,0 |
| $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ | 10,3 | 0,0 | 0,0 |
| $\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{O}_2$ | 11,0 | 0,0 | 31,0 |
| $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ | 10,7 | 0,0 | 2,6 |
| $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{CH}_3\text{OH}$ | 11,8 | 0,0 | 3,6 |
| $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ | 11,2 | 0,0 | 4,0 |
| $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ | 14,0 | 0,0 | 31,0 |
| $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}$ | 12,4 | 0,0 | 9,9 |
| $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ | 13,3 | 0,0 | 0,0 |
| $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$ | 14,8 | 0,0 | 22,0 |
| $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$ | 11,8 | 0,0 | 10,9 |
| $\text{HCO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}$ | 10,7 | 0,0 | 14,0 |
| $\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ | 14,4 | 0,0 | 16,9 |
| $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$ | 13,5 | -0,4 | 0,0 |
| $\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$ | 12,1 | 0,0 | 11,0 |
| $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ | 11,1 | 0,0 | -1,2 |
| $\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{OH} + \text{CO}_2$ | 11,0 | 0,0 | 22,8 |
| $\text{HO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ | 11,2 | 0,0 | 21,3 |
| $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$ | 6,9 | 1,9 | 2,7 |
| $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ | 12,5 | 0,0 | 3,3 |
| $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}$ | 12,3 | 0,0 | 1,3 |
| $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ | 12,1 | 0,0 | 0,0 |
| $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ | 13,3 | 2,0 | 5,1 |
| $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ | 12,9 | 0,0 | 0,2 |
| $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ | 7,2 | 1,3 | -0,8 |
| $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ | 15,6 | 0,0 | -1,0 |
| $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ | 13,9 | 0,0 | 11,9 |
| $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$ | 13,0 | 0,0 | 6,3 |
| $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$ | 13,3 | 0,0 | 3,7 |
| $\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ | 14,8 | 0,0 | 42,8 |
| $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$ | 13,4 | 0,0 | 38,1 |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$ | 17,1 | 0,0 | 40,0 |
| $\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{X}$ | -0,3 | 0,0 | 0,0 |
| $\text{HO}_2 \rightarrow \text{Y}$ | -0,3 | 0,0 | 2,0 |
| $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{Z}$ | -1,6 | 0,0 | 0,0 |
| $\text{CH}_3 \rightarrow \text{W}$ | -0,3 | 0,0 | 0,0 |
| $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{G}$ | -1,6 | 0,0 | 0,0 |
| $\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{J}$ | -1,3 | 0,0 | 0,0 |

* Константы скоростей взяты из работы [3].

Таблица 2

Модель окисления пропана

| Реакция | lg(A) | n | E, ккал/моль |
|---|-------|------|-----------------|
| $C_3H_8 + H = C_3H_7 + H_2$ | 6,1 | 2,5 | 6,8 |
| $C_3H_8 + OH = C_3H_7 + H_2O$ | 7,5 | 1,8 | 0,9 |
| $C_3H_8 + HO_2 = C_3H_7 + H_2O_2$ | 4,7 | 2,6 | 16,5 |
| $C_3H_8 + CH_3O = C_3H_7 + CH_3OH$ | 11,6 | 0,0 | 6,5 |
| $C_3H_8 + C_2H_5O = C_3H_7 + C_2H_5OH$ | 11,6 | 0,0 | 6,5 |
| $C_3H_8 + C_3H_7O = C_3H_7 + C_3H_7OH$ | 11,6 | 0,0 | 6,5 |
| $C_3H_8 + CH_3 = C_3H_7 + CH_4$ | 0,0 | 3,6 | 7,2 |
| $C_3H_8 + C_2H_5 = C_3H_7 + C_2H_6$ | 0,0 | 3,6 | 9,1 |
| $C_3H_8 + CH_3CO_3 = C_3H_7 + CH_3CO_3H$ | 11,2 | ,0 | 20,5 |
| $C_2H_6 + OH = C_2H_5 + H_2O$ | 6,9 | 2,0 | 0,9 |
| $C_2H_6 + H = C_2H_5 + H_2$ | 9,1 | 1,5 | 7,4 |
| $C_2H_6 + HO_2 = C_2H_5 + H_2O_2$ | 13,1 | 0,0 | 20,5 |
| $C_2H_6 + CH_3CO = C_2H_5 + CH_3CHO$ | 4,3 | 2,8 | -8,8 |
| $C_2H_6 + CH_3 = C_2H_5 + CH_4$ | -0,3 | 4,0 | 8,3 |
| $C_2H_6 + CH_3CO_3 = C_2H_5 + CH_3CO_3H$ | 13,2 | 0,0 | 20,5 |
| $C_2H_6 + CH_3O = C_2H_5 + CH_3OH$ | 11,5 | 0,0 | 7,0 |
| $C_2H_6 + C_2H_5O = C_2H_5 + C_2H_5OH$ | 11,5 | 0,0 | 7,0 |
| $C_2H_6 + C_3H_7O = C_2H_5 + C_3H_7OH$ | 11,5 | 0,0 | 7,0 |
| $C_3H_7 + O_2 = C_3H_7O_2$ | 12,5 | 0,0 | 0,0 |
| $C_3H_7O_2 + HO_2 = C_3H_7O_2H + O_2$ | 10,7 | 0,0 | -2,6 |
| $C_3H_7O_2 + HO_2 = C_3H_7O + OH + O_2$ | 12,0 | 0,0 | 0,0 |
| $C_3H_7O = C_2H_5 + CH_2O$ | 15,0 | 0,0 | 21,6 |
| $C_2H_5CHO + O_2 = HO_2 + C_2H_5CO$ | 13,3 | 0,5 | 42,2 |
| $C_2H_5CHO + H = H_2 + C_2H_5CO$ | 13,6 | 0,0 | 4,2 |
| $C_2H_5CHO + OH = H_2O + C_2H_5CO$ | 13,0 | 0,0 | 2,0 |
| $C_2H_5CHO + CH_3O = CH_3OH + C_2H_5CO$ | 12,0 | 0,0 | 3,3 |
| $C_2H_5CHO + C_2H_5O = C_2H_5OH + C_2H_5CO$ | 11,8 | 0,0 | 3,3 |
| $C_2H_5CHO + HO_2 = H_2O_2 + C_2H_5CO$ | 12,3 | 0,0 | 10,0 |
| $C_2H_5 + O_2 = C_2H_5O_2$ | 12,0 | 0,0 | 0,0 |
| $C_2H_5O_2 = O_2 + C_2H_5$ | 18,6 | -1,0 | 37,0 |
| $C_2H_5O_2 + C_2H_5O_2 = C_2H_5O + C_2H_5O + O_2$ | 10,6 | 0,0 | 0,2 |
| $C_2H_5O_2 + HO_2 = C_2H_5O_2H + O_2$ | 11,5 | 0,0 | -1,3 |
| $C_2H_5O_2 + HO_2 = C_2H_5O + OH + O_2$ | 12,0 | 0,0 | 0,0 |
| $C_2H_5O = CH_2O + CH_3$ | 15,0 | 0,0 | 21,6 |
| $C_2H_5O = H + CH_3CHO$ | 14,3 | 0,0 | 23,3 |
| $CH_3CHO + O_2 = CH_3CO + HO_2$ | 13,5 | 0,0 | 39,2 |
| $CH_3CHO + H = CH_3CO + H_2$ | 9,6 | 1,2 | 2,4 |
| $CH_3CHO + OH = CH_3CO + H_2O$ | 10,4 | 0,7 | -1,1 |
| $CH_3CHO + CH_3O = CH_3CO + CH_3OH$ | 12,7 | 0,0 | 0,0 |
| $CH_3CHO + C_2H_5O = CH_3CO + C_2H_5OH$ | 12,7 | 0,0 | 0,0 |
| $CH_3CHO + C_3H_7O = CH_3CO + C_3H_7OH$ | 12,7 | 0,0 | 0,0 |
| $CH_3CHO + HO_2 = CH_3CO + H_2O_2$ | 12,5 | 0,0 | 12,0 |
| $CH_3CHO + CH_3CO_3 = CH_3CO + CH_3CO_3H$ | 11,1 | 0,0 | 4,9 |

| | | | |
|--|------|-----|------|
| $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO}_3$ | 10,0 | 0,0 | -2,7 |
| $\text{CH}_3\text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}$ | 13,4 | 0,0 | 17,1 |

Продолжение таблицы 2

| | | | |
|--|------|-----|------|
| $\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{CH}_3$ | 13,1 | 0,0 | 20,5 |
| $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} = \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{OH}$ | 13,1 | 0,0 | 32,6 |
| $\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_3 = \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$ | 12,2 | 0,0 | -1,1 |
| $\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ | 15,0 | 0,0 | 3,6 |
| $\text{CH}_3\text{CO}_2 = \text{CH}_3 + \text{CO}_2$ | 15,6 | 0,0 | 10,5 |
| $\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{HCO}$ | 12,0 | 0,0 | 10,6 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} = \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5$ | 13,2 | 0,0 | 17,2 |
| $\text{C}_3\text{H}_7 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$ | 13,1 | 0,0 | 30,4 |
| $\text{C}_3\text{H}_7 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$ | 14,0 | 0,0 | 37,3 |
| $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_7 + \text{HO}_2$ | 13,6 | 0,0 | 40,0 |
| $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2$ | 13,8 | 0,0 | 42,0 |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} = \text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{OH}$ | 16,0 | 0,0 | 43,4 |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{O}_2$ | 11,0 | 0,0 | 0,0 |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2$ | 11,0 | 0,0 | 0,0 |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ | 11,0 | 0,0 | 0,0 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ | 11,0 | 0,0 | 0,0 |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{HO}_2$ | 10,7 | 0,0 | 2,6 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$ | 10,7 | 0,0 | 2,6 |

* Константы скоростей взяты из работы [6].

низких давлениях нижний порог температуры высокий, что сужает интервал температур, охватываемых в проводимых расчетах.

Для исследования процесса в более широком диапазоне температур было выбрано давление 300 Торр. Варьировались также составы метан-кислород-пропановых смесей (рис.1).

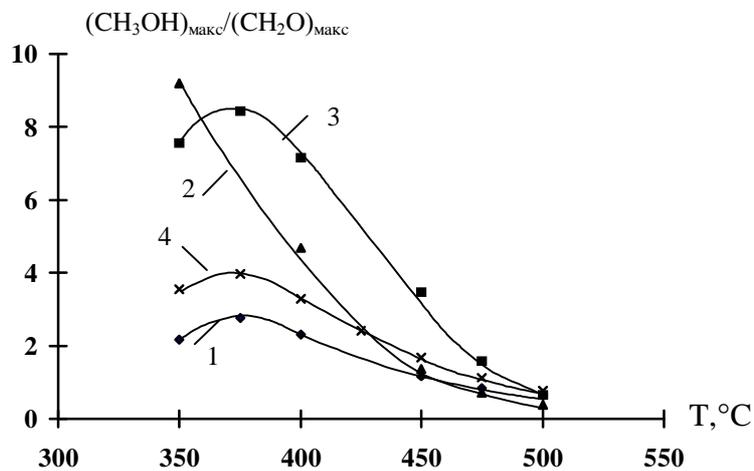


Рис. Результаты моделирования по изменению соотношения $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ в зависимости от температуры при $P_{\text{исх}} = 300 \text{ Torr}$ для разных метан-кислород-пропановых смесей: 1– $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$; 2– $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:1:0,2$; 3– $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:0,5:0,2$; 4– $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$ ($P_{\text{исх}} = 760 \text{ Torr}$).

Как видно из рисунка, в области низких температур соотношение $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ проходит через максимум (кр. 1 и 2). При этом максимальные значения для $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ растут с уменьшением кислорода в исходной реагирующей смеси. Так, для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$ оно составляет 2,77, тогда как для $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1:0,2$ – уже 8,43. Прохождение через максимум связано с возрастающей ролью реакции (2) в образовании формальдегида. На то указывает и увеличение максимального значения соотношения $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ с понижением содержания кислорода в исходной реагирующей смеси.

Аналогичная зависимость наблюдается при более высоком давлении 760 Torr (кр. 4). Однако в этом случае соотношение $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ во всем диапазоне исследованных температур выше, по сравнению с данными при 300 Torr (кр. 1) и достигает значения 3,97.

Для выявления влияния давления исходной метан-кислород-пропановой смеси на $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ были проведены расчеты для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$ при 450°C. Так, при $P_{\text{исх}} = 1,5 \text{ атм}$ это соотношение составляет 4,3; при 5,7 атм – 6,74, а при 11,4 атм достигает 7,3.

Аналогичный численный эксперимент был проведен для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1:0,2$ при температуре, когда соотношение $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ проходит через максимум. В этом случае при $P_{\text{исх}} \approx 4 \text{ атм}$ это соотношение достигает значения 14,1 а при $P_{\text{исх}} \approx 8 \text{ атм}$ – 14,77. Как можно заметить, в обоих случаях с повышением давления соотношение $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{макс}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ замедляет свой рост и доходит до некоторого предельного значения. Однако в смеси, бедной кислородом, этот рост более эффективный.

Таким образом, расчетным путем показана принципиальная возможность изменения направленности процесса в сторону образования метанола путем варьирования состава смеси, давления и температуры. При этом понижение температуры достигается введением добавок пропана в исходную метан-кислородную смесь. Указанные закономерности согласуются с экспериментальными результатами [4].

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՍՈՂԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ ՊՐԱՊՈՆԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ: ՊՐՈՑԵՍԻ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԱՆՈՒ-ՖՈՐՄԱԼԴԵԶԻՆԻ ՀԱՐԱԲԵՐԱԿՑՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Է. Ռ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Աշխատանքի նպատակն է ուսումնասիրել մեթան-թթվածին-պրոպան խառնուրդի զուգորդված օքսիդացման պրոցեսի կինետիկան, ջերմաստիճանների և պրոցեսի իրականացման այլ պարամետրերի լայն տիրույթում, մաթեմատիկական մոդելավորման մեթոդով, բացահայտելու մեթանոլի ելքի և մեթանոլ-ֆորմալդեհիդ առավելագույն կոնցենտրացիաների հարաբերության $((\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}})$ փոփոխության օրինաչափությունները:

Հաշվարկները ցույց են տալիս, որ պրոպանի հավելումները նպաստում են մեթանի օքսիդացման ինդուկցիոն տիրույթի և ընդհանուր առմամբ պրոցեսի ժամանակի

կրճատմանը, ինչը հնարավորություն է տալիս նվազեցնել զուգորդված պրոցեսի ջերմաստիճանը մինչև այնպիսի արժեքներ, որոնց դեպքում մեթանը դիտարկված ժամանակներում չի օքսիդանում: Պրոցեսը ուսումնասիրվել է 350-500°C ջերմաստիճանային տիրույթում և 120 մմ.ս.ս –ից մինչև 15 մթն ճնշման պայմաններում:

Ցույց է տրված, որ միայն ջերմաստիճանի իջեցումը բերում է մեթանոլի ելքի և $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$ հարաբերության մեծացմանը, ինչպես պրոպանի հավելումների առկայության, այնպես էլ բացակայության պայմաններում: Սակայն պրոպանի հավելումների առկայությամբ այդ էֆեկտը ավելի մեծ է:

Դիտարկված օրինաչափությունները պահպանվում են ճնշման բոլոր արժեքների դեպքում:

SIMULATION OF METHANE OXIDATION PROCESS IN THE PRESENCE OF PROPANE ADDITIONS. INFLUENCE OF PARAMETERS ON METHANOL-FORMALDEHYDE RATIO

E. R. MARKARYAN

The goal of this work is studying of kinetics of conjugated oxidation process of methane-oxygen-propane mixtures in wide range of temperatures and other parameters by the method of mathematical simulation for forecasting of methanol yield and $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$ ratio.

Calculations showed that propane additions facilitate reduction of induction period of methane consumption and process occurring time as a whole, so allowing decreasing of conjugated process temperature up to values which methane itself doesn't oxidize at (during foreseeable times). The process was studied in temperature range from 350°C to 500°C and under pressures from 120 Torr to 15 atm.

The calculations have also showed that temperature decreasing leads to increasing of methanol yields and $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}/(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$ ratio both in presence and in absence of propane additions. But in the presence of propane additions this effect is more significant, because it's possible to realize the process at less temperature.

Observed regularities take place under all studied pressures, but pressure increasing facilitates both methanol yield and methanol-formaldehyde ratio increasing.

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., Маркарян Э.Р.* // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №4, с. 7.
- [5] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №4, с.112.
- [6] *Kojima S.H.* // Comd. Ant. Plam., 1994, v. 99, №1, p. 87.