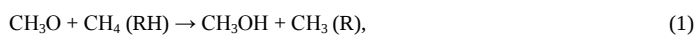


ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА В МЕТАНОЛ
В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ В ДВУХСЕКЦИОННОМ РЕАКТОРЕ

А. А. МАНТАШЯН и Н. Р. ХАЧАТУРЯН

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

Предложен подход осуществления окисления метана в неизотермических условиях в проточном двухсекционном реакторе, позволяющий инициировать окислительный процесс при повышенных температурах в первой секции и продолжить его развитие во второй секции при пониженных температурах, при которых возрастает избирательность процесса по образованию метанола. Показано, что добавки пропана в метан-кислородную смесь в этих условиях способствуют снижению температуры осуществления основного процесса и еще большему повышению селективности процесса в пользу метанола. Полученные данные объясняются механизмом окисления метана, согласно которому, конкуренция элементарных реакций метоксильных радикалов ответственна за образование метанола и формальдегида:



в результате которой с понижением температуры выигрывает реакция (1), т. к. ее энергия активации значительно ниже энергии активации реакции (2).

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 11.

Проблема прямой, некаталитической окислительной переработки природного газа в метанол (важное сырье для химической промышленности и перспективное моторное топливо) остается актуальной. Для ее решения необходимо не только знание детального механизма вырожденно-разветвленной цепной реакции окисления метана, но и разработка способов управления этим сложным химическим процессом.

Относительно механизма окисления углеводов и, в частности метана, сложились определенные представления, основанные на прямых экспериментальных данных по свободным радикалам (1-5). Было установлено, что в этих процессах в наиболее высоких концентрациях накапливаются алкилперекисные радикалы RO_2 ($10^{13} \div 10^{14}$ *част/см³*), которые в квадратичных реакциях переходят в алкоксильные радикалы RO . Образование таких

продуктов, как альдегиды и спирты, связано с реакциями этих радикалов. При окислении метана это реакции:



В выполненных в дальнейшем работах по моделированию процесса окисления метана практически учитываются все эти реакции (6, 7) в совокупности с другими элементарными реакциями. В работе (8) также проводилось моделирование окисления метана на основе 43 элементарных актов. Была показана адекватность расчетных данных с экспериментально наблюдаемыми кинетическими закономерностями накопления радикалов, основных промежуточных продуктов реакции, а также расхода реагентов.

Данный механизм предсказывает – понижение температуры процесса должно изменить соотношение метанол-формальдегид в продуктах реакции в пользу метанола, т.к. энергия активации элементарного акта (2) больше ($E_2 = 25 \div 30$ ккал/моль (9)), чем (1) ($E_1 = 11$ ккал/моль(9)). В результате понижение температуры должно существенно сказаться на замедлении элементарной реакции (2). Однако в то же время понижение температуры должно замедлять процесс в целом, т.к. наиболее высокую энергию активации в реакции окисления метана требует акт зарождения цепей $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$ ($E = 56 \div 58$ ккал/моль), что будет лимитировать начальную стадию процесса. Исходя из этого в (10, 11) изучалось окисление метана с добавками пропана, который должен легче инициировать процесс, чем метан в силу более низкой энергии C-H связи. Действительно, как известно, пропан окисляется при существенно пониженных температурах в сравнении с окислением метана. Результаты этих работ показывают, что добавки пропана реально снижают температуру процесса и меняют соотношение метанол-формальдегид в пользу метанола.

В настоящей работе предпринята другая попытка – осуществить окислительный процесс при пониженных температурах, способствующих изменению метанол-формальдегид в пользу метанола, реализуя его в неизотермических условиях. Подход позволяет инициировать окисление при повышенных температурах, т.е. вывести реакцию из периода индукции и продолжить ее протекание при пониженных температурах. Процесс осуществляется в едином проточном режиме с разными зонами температуры и разными временами пребывания потока реагирующей смеси в этих зонах (разные времена контакта), что обеспечивает непрерывное поступление активированной смеси из зоны с высокой температурой в зону с пониженной температурой.

Экспериментальная часть

Неизотермический режим осуществлялся в двухсекционном проточном реакторе, состоящем из двух цилиндрических кварцевых сосудов ($d_1 = 3$ см, $l_1 = 15$ см, $d_2 = 3$ см, $h = 30$ см), соединенных узкой кварцевой трубкой ($d = 0,8$ см, $l = 1$ см). Каждая секция подогревалась отдельно терморегулируемой электропечью, что позволяло иметь разные температуры в секциях. Температура измерялась с точностью $\pm 1^\circ$ С хромель-алюмелевыми термопарами, помещенными в тонкостенные кварцевые чехлы, регулировалась терморегуляторами и записывалась на самописцах.

Опыты проводились на вакуумной установке, обеспечивающей проточный режим в реакторе при давлениях ниже атмосферного. Реагирующие смеси готовились в заранее откаченных стеклянных баллонах, откуда подавались в реактор в непрерывном потоке. Давление и скорость потока регулировались с помощью игольчатых стеклянных вентилях. За давлением в реакторе и перепадом давления в стеклянных объемах по ходу процесса следили с помощью ртутных манометров.

В качестве метана использовался природный газ, не содержащий адранты. Проводилось очищение метана от тяжелых углеводородов путем его сжижения на вакуумной установке в ловушке при температуре жидкого азота с откачкой неконденсирующихся газов и последующим испарением метана в стеклянные объемы для приготовления реагирующей смеси. Остаток ловушки с более тяжелыми углеводородами испарялся в атмосферу. Хроматографический анализ очищенного таким путем метана не показывал наличия других компонент в пределах чувствительности анализа. Кислород брался из баллона и набирался в стеклянные емкости таким же путем, как готовилась реагирующая смесь. Пропан, очищенный в заводских условиях и заполненный в металлический баллон, набирался в стеклянные емкости тем же путем конденсации при температуре жидкого азота и последующего испарения в емкости для приготовления реагирующей смеси.

Изучались смеси состава $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$. В отдельной серии опытов изучались смеси с добавкой пропана – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$. Основные опыты проводились при давлении реагирующей смеси в реакторе $P = 120$ Торр, т.к. опыты с добавками пропана в (10, 11) проводились при этом давлении, что позволит сравнивать результаты, полученные при этих двух подходах. Во всех опытах температура в первой секции была постоянной (T_1) – 500°C . Варьировалась температура во второй секции (T_2). При постоянном расходе газового потока во всех опытах время контакта в первой секции оставалось постоянным ($\tau_1=30$ с) и менялось во второй секции из-за изменения температуры T_2 на величину T_1/T_2 .

Продукты реакции анализировались хроматографически и фотоколориметрически. Анализ CH_3OH , CH_3CHO проводился хроматографически на колонке, заполненной полисорб-I ($l = 3,5$ м, $d = 4$ мм, $T = 80^\circ\text{C}$) с использованием гелия в качестве газа-носителя ($Q = 60$ см³/мин). В качестве газа-анализатора использовался детектор ионизационного пламени.

Для разделения CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 использовалась колонка, заполненная полисорб-I ($l = 4,5$ м, $d = 4$ мм, $T = 80^\circ\text{C}$) с гелием в качестве газа-носителя ($Q = 30$ см³/мин). Разделение H_2 , CH_4 , O_2 , CO проводилось на колонке с молекулярными ситами $5\text{\AA}$ ($l = 2,5$ м, d

$= 4 \text{ мм}$, $T = 80^\circ\text{C}$) с аргоном в качестве газа-носителя ($Q = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$). В обоих случаях в качестве детектора использовался катарометр.

Анализ CH_2O проводился фотоколориметрически. Для этого продукты реакции при выходе из реактора газового потока вымораживались и накапливались в ловушке при температуре жидкого азота. По окончании опыта содержимое ловушки растворялось в дистиллированной воде. К полученной пробе добавлялось 0,5 мл 2% свежеприготовленной хромотроповой кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты. Аналогично готовилась и холостая проба. Обе пробы кипятили 20 мин на водяной бане, затем добавляли дистиллированную воду до метки (50 мл). При наличии формальдегида рабочий раствор окрашивается в фиолетовый цвет. При анализе на ФЭК использовался желтый фильтр ($\lambda=590 \text{ нм}$).

Проводились две серии экспериментов. В первой серии опыты осуществлялись по окислению метана в неизотермических условиях без добавок, а во второй – в тех же условиях, но с добавками пропана в исходную реакционную смесь. Вторая серия опытов сочетала эффекты неизотермического режима и дополнительного иницирующего и активирующего воздействия добавок пропана на процесс в тех же неизотермических условиях. Изучались смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$ и $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$ при давлении в реакторе 120 Торр.

Отдельно проводились опыты со смесью $\text{N}_2:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$ при $P = 120 \text{ Торр}$ с целью установления доли продуктов, образующихся непосредственно при окислении пропана.

Результаты и их обсуждение

Проведенные эксперименты по окислению метана условно можно разделить на две серии: опыты с добавками и без добавок пропана в метан-кислородную смесь. Результаты экспериментов без добавок пропана приводятся в табл. 1. Как уже отмечалось выше, во всех опытах температура в первой секции поддерживалась постоянной и равной $T_1 = 500^\circ\text{C}$. Так как все эксперименты проводились при одном и том же постоянном объеме подаваемой в реактор реагирующей смеси, то время контакта в этой секции оставалось постоянным $\tau_1 = 30$ с. Во второй секции в отдельных опытах температура понижалась, начиная с $T_2 = 500^\circ\text{C}$, в интервале $T_2 = 500\div 350^\circ\text{C}$. Время контакта во второй секции (τ_2 при этом изменялось из-за изменения температуры, пропорционально T_1/T_2).

Таблица 1

Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$; $P = 120$ Torr при постоянном времени контакта $\tau_1 = 30$ с, температуре 500°C в первой секции и различных температурах во второй секции

	Температура во второй секции, T_2 , $^\circ\text{C}$	Парциальные давления продуктов реакции, Torr					Расход метана, % $\Delta[\text{CH}_4]$	Время контакта во второй секции, с τ_2
		CH_2O	CH_3OH	H_2	CO	CO_2		
1	комн.	0,05	0,038	0,013	2,2	0,4	7,5	—
2	500	0,12	0,052	0,024	5,7	1,5	18,7	60
3	475	0,075	0,0825	0,014	4	0,6	12,5	62
4	450	0,052	0,063	0,014	3,6	0,5	10	64
5	400	0,051	0,05	0,014	2,9	0,4	8,75	68
6	350	0,05	0,04	0,013	2,03	0,38	8	74

Как видим из приведенных данных (табл. 1, строка 1), при $P = 120$ Torr, когда вторая секция не обогревалась и находилась при комнатной температуре, в первой секции превращению подвергается ~7,5% исходного метана, а когда температура в обеих секциях максимальная ($T_1 = T_2 = 500^\circ\text{C}$), то превращение метана достигает 18,7% (табл. 1, строка 2). Общее время пребывания реагирующей смеси в двух секциях вместе теперь составляет $\tau_{\text{общ.}} = 90$ с (табл. 1, строка 2). И в первом, и во втором случаях в продуктах обнаруживаются метанол и формальдегид, а также такие продукты, как H_2 , CO и CO_2 . Когда нагреты обе секции, то естественно, наряду с возрастанием степени превращения метана возрастают и выходы всех

продуктов. Важно отметить, что и в первом, и во втором случаях выход формальдегида превышает выход метанола, возрастая до ~2,4 раза, когда обе секции находятся при максимальной температуре – 500°C.

Из данных табл. 1 видно, что при всех температурах во второй секции (T_2) метан расходуется больше, чем в первой секции, когда нагрета только первая секция (табл.1, строка 1). Однако с понижением температуры во второй секции расход метана уменьшается, оставаясь при этом во всех случаях выше, чем в случае, когда нагрета только первая секция.

Вместе с тем, с понижением температуры во второй секции соотношение метанол/формальдегид меняется в пользу метанола за счет того, что выход метанола во второй секции возрастает по сравнению с выходом в первой секции. Эти результаты свидетельствуют о том, что во второй секции процесс развивается в условиях, благоприятствующих образованию метанола.

Следует отметить, что при пониженных температурах, если в первой секции температура такая же, что и во второй, при тех же временах контакта процесс сильно замедляется (450÷475°C), либо вообще не протекает (400°C). Экспериментальные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$, $P = 120 \text{ Torr}$
при постоянных временах контакта $\tau_1=30$ с и $\tau_2=90$ с и при различных температурах в
первой и второй секциях**

	Температура, $T, ^\circ\text{C}$	Парциальные давления продуктов реакции, <i>Torr</i>					Расход метана, %
		CH_2O	CH_3OH	H_2	CO	CO_2	$\Delta [\text{CH}_4]$
1	$T_1 = T_2 = 475$	0,023	0,015	—	—	—	0,5
2	$T_1 = T_2 = 450$	0,014	0,012	—	—	—	0,25
3	$T_1 = T_2 = 400$	—	—	—	—	—	—

Обобщая полученные данные по окислению метана в неизотермических условиях в двухсекционном реакторе, можно наглядно увидеть воздействие неизотермического режима проведения процесса на его направленность в сторону образования метанола и увеличения соотношения метанол/формальдегид в пользу метанола. В изученном диапазоне параметров при $P = 120 \text{ Torr}$ наиболее благоприятными можно считать условия, когда температура во второй секции составляет 400 ÷ 450°C. При более низких температурах во второй секции ($T_2 = 350^\circ\text{C}$) превращение метан-кислородной смеси не получает дальнейшего развития при $P_{\text{исх}} = 120 \text{ Torr}$, небольших временах контакта ($\tau_2 \sim 60 \text{ с}$) во второй секции. Выход метанола и других продуктов превращения в этом случае практически такой же, что и в первой секции при 500°C, когда вторая секция не обогревается. Тем не менее, при соответствующем подборе таких параметров, как τ_k , P и состав реагирующей смеси, можно ожидать, что при столь низкой температуре тоже можно будет осуществить протекание процесса и, следовательно,

могут быть получены положительные результаты – более высокая избирательность по метанолу. В данной работе не ставилась цель подробного изучения кинетики процесса в неизотермических условиях в более широком диапазоне других параметров (τ_k , P) для установления оптимальных условий протекания процесса. Полученные в этих опытах данные показывают справедливость примененного подхода – проводить инициирование процесса при повышенных температурах и осуществлять его дальнейшее развитие при пониженных температурах, т.е. в условиях, благоприятствующих изменению соотношения метанол/формальдегид в пользу метанола. Важно отметить при этом, что полученные результаты согласуются с механизмом окисления метана, предложенным в [3], и еще раз подтверждают его справедливость.

Вторая серия экспериментов осуществлена тоже в неизотермическом режиме, однако реагирующая смесь в этом случае содержала добавки пропана. Изучалась смесь состава $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{C}_3\text{H}_8 = 1 : 2 : 0,2$ при $P = 120 \text{ Торр}$ в реакторе и при тех же временах контакта в первой ($\tau_1 = 30 \text{ с}$) и во второй (τ_2) секциях, что и в первой серии. Это позволяет сравнивать результаты опытов с добавками и без добавок пропана. В данной серии экспериментов сочетаются два подхода – термическое инициирование в неизотермическом режиме осуществления процесса и инициирование и воздействие на процесс добавками пропана [10, 11]. Последний, окисляясь, образует ацетальдегид, который активизирует разветвление цепей, тем самым еще больше способствуя понижению температуры протекания процесса. Результаты экспериментов приводятся в табл. 3.

Как видим, при наличии пропана (20% от количества CH_4 в исходной смеси), когда в первой секции $T_1 = 500^\circ\text{C}$, а вторая не нагрета, происходит более интенсивное превращение реагирующей смеси, чем в случае без добавок (табл. 3 и 1, строки 1). Однако метана расходуется меньше (5,2%), чем в случае без добавок пропана (7,5%). Очевидно, это связано с тем, что определенное количество метана образуется при окислении добавленного пропана, увеличивая его содержание в общей реагирующей смеси. В результате расход метана компенсируется образовавшимся из пропана. Следует обратить внимание на то, что расход добавленного пропана в этих условиях большой и достигает 57% (табл. 3, строка 1). В условиях, когда в обеих секциях максимальная температура 500°C , пропан расходуется полностью, и при этом выход формальдегида выше выхода метанола примерно вдвое. Однако с понижением температуры во второй секции выход формальдегида практически не меняется, а выход метанола возрастает, причем существенно, чем при окислении метана без добавок пропана (табл. 1 и 3). Выход метанола при этом в несколько раз выше, чем выход при окислении без добавок. Исходя из того, что выход формальдегида практически не меняется при всех температурах, можно предположить, что он в основном образуется непосредственно вследствие окисления пропана, а метанол является главным образом продуктом окисления метана.

При этом пропан и продукты, образующиеся в результате его превращения, в частности ацетальдегид, не только активизируют окислительный процесс, усиливая свое воздействие на развитие процесса также во второй секции, но и являются более эффективным донором атомов водорода в реакциях отрыва водорода метоксильными радикалами по реакции (1).

Для того, чтобы установить, какое количество метанола и формальдегида могло образоваться, если бы окислялся только пропан, добавленный в исходную метан-кислородную смесь, были поставлены опыты по окислению смеси $N_2 : O_2 : C_3H_8 = 1 : 2 : 0,2$ при $P=120 \text{ Торр}$, в которой метан заменен на азот. Результаты приводятся в табл. 4. Интересно, что при $T_1 = 500^\circ\text{C}$ и ненагретой второй секции метанол не образуется, а выход формальдегида существенно ниже, чем в тех же условиях в смеси с метаном (табл. 3 и 4, строка 1). Очевидно, смеси $CH_4 : O_2 : C_3H_8$ окисляются более эффективно, чем пропан, отдельно взятый. Расход пропана при этом тоже ниже, чем в метан-пропановых смесях (табл.4). Даже в условиях, когда обе секции находятся при наиболее высоких температурах (500°C), расход пропана не превышает $\sim 70\%$, в то время как в смеси с метаном при этих температурах пропан расходуется полностью (табл. 3). Очевиден эффект по взаимному усилению процесса превращения этих углеводородов в смеси, по сравнению с их окислением каждого в отдельности. Этот эффект виден и по образованию продукта окисления – метанола (сравнение данных табл. 1, 3 и 4).

На рисунке приводятся зависимости соотношения метанол/формальдегид от температуры во второй секции, построенные по данным табл. 1 и 3, при постоянной температуре в первой секции 500°C . Они демонстрируют влияние неизотермического режима с добавками (рис., кр. 1) и без добавок пропана (рис., кр. 2). Эти зависимости наглядно показывают, как понижение температуры меняет соотношение

Таблица 3

Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0.2$; $P = 120$ Торр при постоянном времени контакта $\tau_1 = 30$ с и температуре $T_1 = 500^\circ\text{C}$ в первой секции и различных температурах T_2 во второй секции

№	Температура во второй секции, T_2 , $^\circ\text{C}$	Парциальные давления продуктов реакции, Торр								Расход метана, %	Расход пропана, %	Время контакта во второй секции, с
		CH_2O	CH_3OH	CH_3CHO	C_3H_6	C_2H_4	CO	CO_2	H_2	$\Delta[\text{CH}_4]$	$\Delta[\text{C}_3\text{H}_8]$	τ_2
1	комн.	0,15	0,09	0,3	2	0,8	3,2	1,7	1,8	5,2	57	–
2	500	0,21	0,11	0,8	3,8	1,8	6,6	4	3,6	16	100	60
3	475	0,18	0,18	0,6	3,4	1,4	6	3,5	3,3	11	94	62
4	450	0,18	0,26	0,5	3	1,2	5,2	2,7	2,8	9,3	76	64
5	400	0,16	0,28	0,4	2,2	1	4	2,2	2,2	7,5	71	68
6	350	0,15	0,09	0,3	2	0,8	3,2	1,7	1,8	5,2	57	74

Таблица 4

Выход продуктов окисления смеси $N_2:O_2:C_3H_8 = 1:2:0.2$; $P = 120$ Торр при постоянном времени контакта

$\tau_1 = 30$ с и температуре $500^\circ C$ в первой секции и различных температурах во второй секции

№	Температура во второй секции, $T_2, ^\circ C$	Парциальные давления продуктов реакции, Торр									Расход пропана, %	Время контакта во второй секции, с
		CH_2O	CH_3OH	CH_3CHO	C_3H_6	C_2H_4	CO	CO_2	H_2	CH_4	$\Delta[C_3H_8]$	
1	комн.	0,06	—	0,06	1,4	0,6	—	—	0,13	0,35	26,6	—
2	500	0,18	0,022	0,4	1,9	1,4	0,5	2,5	0,3	0,6	66,6	60
3	400	0,17	0,032	0,3	1,4	1,2	0,2	1,8	0,15	0,4	53,3	68

метанол/формальдегид в обоих случаях. При этом максимальные значения по этому показателю в случае с добавками пропана смещены в сторону более низких температур и достигают наибольших значений при $T_2 = 400^\circ\text{C}$.

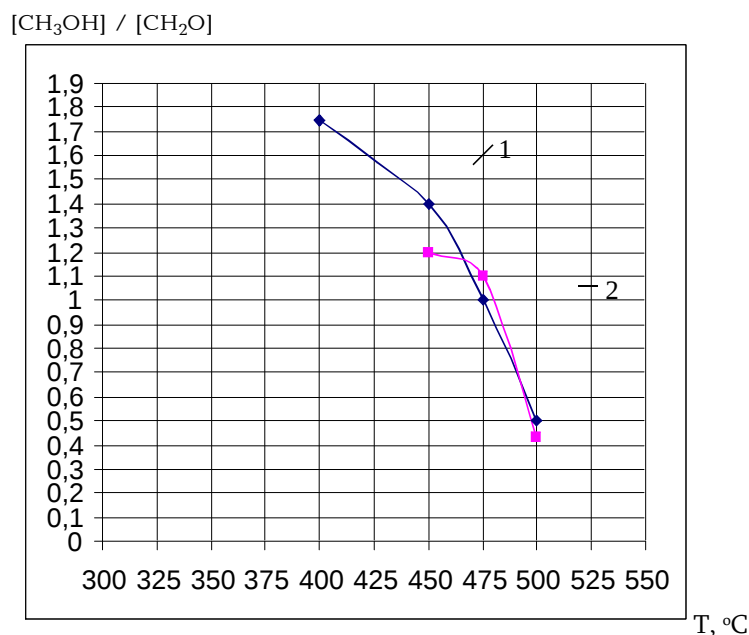


Рис. Изменение соотношения $\text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_2\text{O}$ при постоянной температуре в первой секции 500°C и различных температурах во второй секции, по данным табл. 1 и 3: 1 – для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8$, 2 – для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2$.

В работах [10, 11] при исследовании смесей метан-кислород-пропан в статических условиях в закрытом реакторе при тех же соотношениях реагентов и при тех же температурах (400°C), $P = 120 \text{ Torr}$ выход метанола превышает выход формальдегида лишь при более высоких временах контакта, т. е. на более глубоких стадиях процесса. На начальных же стадиях превалирует образование формальдегида. Образование метанола в этом случае активизируется по мере накопления и расхода ацетальдегида, который является более эффективным разветвляющим агентом и лучшим донором атомов водорода.

В нашем случае (в неизотермических условиях) в первой секции при 500°C уже образуются значительные концентрации ацетальдегида, которые продолжают свое воздействие во второй секции при пониженных температурах. Очевидно, это обстоятельство является причиной более эффективного воздействия добавок пропана в неизотермических условиях даже при малых временах контакта.

Таким образом, полученные результаты показывают, что проведение процесса окисления метана в неизотермическом режиме в проточных условиях позволяет обеспечить непрерывное инициирование процесса при повышенных температурах и продолжить его превращение при пониженных температурах, при которых без такого инициирующего воздействия процесс не протекает. Установлено, что с понижением температуры процесса усиливается избирательность по образованию метанола. В этих условиях добавка в

реагирующую смесь пропана, более легко окисляющегося углеводорода, неадитивно увеличивает наблюдаемый эффект.

Авторы выражают благодарность Э.М. Макарян и А.М.Аветисян за помощь в выполнении работы, С.Д.Арсентьеву и П.С.Гукасяну за советы при выполнении работы.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՄԵԹԱՆՈԼԻ ՈՉ ԻԶՈԹԵՐՄ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿՍԵՎՑԻՈՆ ՌԵԱԿՏՈՐՈՒՄ

Ա. Հ. ՄԱՆՏԱՇՅԱՆ և Ն. Ռ. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ

Առաջարկվել է մեթանի օքսիդացման նոր մոտեցում ոչ իզոթերմ պայմաններում երկսեկցիոն հոսքային ռեակտորում: Մոտեցումը թույլ է տալիս հարուցել պրոցեսը բարձր ջերմաստիճանում՝ առաջին սեկցիայում, և շարունակել պրոցեսը երկրորդ սեկցիայում՝ ավելի ցածր ջերմաստիճաններում: Այս դեպքում աճում է պրոցեսի ուղղվածությունը դեպի մեթանոլի առաջացումը: Ցույց է տրված նաև, որ պրոպանի հավելումները թույլ են տալիս իջեցնել օքսիդացման պրոցեսի ջերմաստիճանը և բարձրացնել պրոցեսի ուղղվածությունը դեպի մեթանոլի առաջացումը: Ստացված տվյալները բացատրվում են մեթանի օքսիդացման մեխանիզմով, համաձայն որի՝



մեթանոլի և ֆորմալդեհիդի առաջացման համար պատասխանատու են (1) և (2) ռեակցիաները և ջերմաստիճանի իջեցումը բերում է երկրորդ ռեակցիայի դանդաղեցմանը, վերջինիս ակտիվացման էներգիան առաջինից բարձր լինելու պատճառով:

OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO METHANOL UNDER NON ISOTHERMAL CONDITIONS IN THE TWO SECTION REACTOR

A. A. MANTASHYAN and N. R. KHACHATURYAN

Methane oxidation process in the two section reactor has been studied. The thermal initiation of the process at the high temperatures ($T_1=500^\circ\text{C}$, $\tau_1=30 \text{ sec}$) in the first section are carry out and then continue the process at the low temperatures ($T_2=350\div 475^\circ\text{C}$) in the second section, while without such initiation at the low temperatures process doesn't occur. Experiments were done for $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$ mixture. This approach of methane oxidation under non isothermal conditions allows realizing conversion of methane – oxygen mixture at the short resident times and with high methanol selectivity. Established that propane additions into methane – oxygen mixture allows to realize oxidative process at the low temperatures and to have more effective results for methanol selectivity. Experimentally was observed that in these conditions different intermediates such as CH_2O , CH_3OH , CH_3CHO , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO , CO_2 , H_2 are formed as well. The ratio of methane – formaldehyde raises up to 1,75 at $T_2=400^\circ\text{C}$. Obtained results are in good agreement with the previously suggested methane oxidation mechanism.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* // ДАН СССР, 1969, т. 186, №5, с. 1114.
- [2] *Манташян А.А.* // Автореф. дисс. "Исследование кинетики и механизма окисления углеводородов в газовой фазе методом вымораживания радикалов" доктора хим. наук. М., ИХФ РАН, 1974.
- [3] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // Журнал физической химии, 1977, т. 51, №2, с. 341.
- [4] *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O. M., Arsentev S.D.* // Combustion and Flame, 1981, v. 43, p. 221.
- [5] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 1996, т. 15, №4, с. 75.
- [6] *Веденеев В.И., Карнаух А.А., Манташян А.А., Тейтельбойм М.А.* // Кинетика и катализ, 1990, т. 31, №1, с. 8.
- [7] *Арутюнов В.С., Басевич В. Я., Веденеев В.И.* // Химическая промышленность, 1992, №11, с. 640
- [8] *Манташян А.А., Саркисян Л.А., Арсентьев С.Д.* // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, №3-4, с. 7.
- [9] *William.J. Pitz, Charles.K. Westbrook* // Combustion Flame, 1986, v. 63, №63, p. 113.
- [10] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №4, с. 7.
- [11] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Химическая физика, 2005, т. 24, № 8, с. 61.