

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 541.124.7:518.5

**НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА В
МЕТАНОЛ В ДВУХСЕКЦИОННОМ ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ. КИНЕТИЧЕСКИЕ
ОСОБЕННОСТИ**

Н. Р. ХАЧАТУРЯН

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

Поступило 20 III 2008

Изучены кинетические особенности окислительного превращения метана в метанол в неизотермических условиях в проточном двухсекционном реакторе, который позволяет осуществить термическое инициирование процесса окисления метана в проточных условиях при повышенной температуре в первой секции $T_1=500^\circ\text{C}$ и продолжить его дальнейшее развитие при пониженной температуре во второй секции $T_2=350^\circ\text{C}$, при которой в несколько раз возрастает избирательность процесса по образованию метанола α . Показано, что α - соотношение метанол/формальдегид при постоянных прочих параметрах процесса зависит от скорости потока реагирующих газов через реактор.

Рис. 2, табл. 3, библи. ссылок 11.

Недавно в работах по окислительному превращению метана в метанол был применен новый подход для осуществления процесса, который позволил повысить избирательность по образованию метанола [1-3].

Окисление метана осуществлялось в неизотермических условиях в двухсекционном проточном реакторе с разными температурами секций. В первой секции при повышенной температуре T_1 реализовывалась начальная стадия процесса. Затем поток реагирующих газов через узкую трубку, соединяющую секции, поступал во вторую секцию, где процесс, вышедший из периода индукции, продолжал развиваться при пониженной температуре T_2 , благоприятствующей протеканию этой сложной цепной реакции в направлении образования метанола. Подход базируется на механизме окисления метана, согласно которому, метанол и формальдегид образуются в конкурирующих реакциях метоксильных радикалов [4-7]. Согласно этому механизму, понижение температуры оказывает более сильное замедляющее воздействие на элементарную реакцию образования формальдегида 1) $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$,

чем на конкурирующую с ней реакцию образования метанола $2) \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4(\text{RH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3(\text{R})$ в силу существенно более высокой энергии активации первой (25428 ккал/моль [8-11]) по сравнению со второй (~11 ккал/моль [8-11]). Однако с понижением температуры процесс из-за тяжелой стадии инициирования замедляется в целом и становится неэффективным. Разработанный подход позволяет вывести процесс из периода индукции, проинициировав его при повышенной температуре. Так, удалось достигнуть хороших показателей. Исследования, проведенные при различных температурах, показали, что избирательность действительно повышается с понижением температуры во второй секции и наилучшие результаты по избирательности получаются при $T_2 = 350^\circ\text{C}$ [2].

Однако в работах [1-3] все эксперименты проводились при постоянных скоростях потока реагирующих газов, т.е. постоянных временах контакта в первой и второй секциях реактора.

В данной работе изучалось влияние кинетических факторов на избирательность процесса по образованию метанола. Опыты проводились при различных временах контакта и различных составах реагирующей смеси. Процесс изучался на вакуумной установке. Реагирующие смеси готовились в стеклянных емкостях, соединенных стеклянным коллектором, откуда они поступали в проточный двухсекционный цилиндрический кварцевый реактор с $d = 3 \text{ см}$ и разными длинами секций: $l = 15$ и $l = 30 \text{ см}$. Потоки газов регулировались стеклянными игольчатыми вентилями, установленными на входе и выходе реактора. За давлением в реакторе и во всей системе следили с помощью ртутных манометров. Секции реактора обогревались отдельно с помощью терморегулируемых электропечей. Температура измерялась с помощью тонких хромель-алюмелевых термопар, помещенных в тонкостенные кварцевые чехлы и расположенных внутри в центре каждой из секций. Продукты реакции анализировались хроматографически и фотоколориметрически.

Анализ CH_3OH проводился хроматографически на колонке, заполненной йолисорб-I ($l = 3,5 \text{ м}$, $d = 4 \text{ мм}$, $T = 80^\circ\text{C}$) с использованием гелия в качестве газа-носителя ($Q = 60 \text{ см}^3/\text{мин}$). В качестве анализатора использовался детектор ионизации в пламени.

Для разделения CO_2 использовалась колонка, заполненная йолисорб-I ($l = 4,5 \text{ м}$, $d = 4 \text{ мм}$, $T = 80^\circ\text{C}$) с гелием в качестве газа-носителя ($Q = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$).

Разделение H_2 , CH_4 , CO проводилось на колонке с молекулярными ситами $5\text{\AA}$ ($l = 2,5 \text{ м}$, $d = 4 \text{ мм}$, $T = 80^\circ\text{C}$) с аргоном в качестве газа носителя ($Q = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$). В обоих случаях в качестве детектора использовался катарометр.

Формальдегид анализировался фотоколориметрически (желтый фильтр с $\lambda = 590 \text{ нм}$) с использованием хромотроповой кислоты.

Опыты проводились при постоянных температурах: в первой секции 500 и во второй 350°C . Исследовались смеси трех составов: $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5$; $1:1$ и $1:2$; при трех временах контакта в первой секции $\tau_1 = 15, 30$ и 45 с . При этих временах контакта в соответствии с размерами второй секции и пропорционально изменению температуры T_1/T_2 изменялось время контакта во второй секции $\tau_2 = 37, 74$ и 111 с .

Результаты экспериментов для изученных смесей трех составов приводятся в табл. 1-3. Данные таблиц показывают, что с повышением времени контакта во всех случаях (для смесей различного состава) возрастают выходы практически всех продуктов. Возрастает и расход

метана. На рис. 1 приводится зависимость расхода метана во второй секции от времени контакта в этой секции для смесей различного состава.

Таблица 1

**Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$; $P = 550 \text{ Torr}$,
 $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$ при разных временах контакта**

$\tau_1, \text{с}$	$\tau_2, \text{с}$	Парциальные давления продуктов реакции, <i>Torr</i>					Расход метана $[\text{CH}_4]$, %	α
		CH_3OH	CH_2O	H_2	CO	CO_2		
15	37	0,18	0,12	0,06	7,5	4,5	6,8	1,5
30	74	0,27	0,135	0,08	9,5	5	15	2
45	111	0,29	0,11	0,12	19,3	14	20	2,63

Таблица 2

**Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$; $P = 550 \text{ Torr}$,
 $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$ при разных временах контакта**

$\tau_1, \text{с}$	$\tau_2, \text{с}$	Парциальные давления продуктов реакции, <i>Torr</i>					Расход метана $[\text{CH}_4]$, %	α
		CH_3OH	CH_2O	H_2	CO	CO_2		
15	37	0,22	0,1	0,06	3,2	2,2	2,3	2,2
30	74	0,28	0,12	0,15	6	4	4,2	2,3
45	111	0,3	0,11	0,19	9,2	7	6,2	2,72

Таблица 3

**Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5$; $P = 550 \text{ Torr}$,
 $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$ при разных временах контакта**

τ_1, c	τ_2, c	Парциальные давления продуктов реакции, Torr					Расход метана $[\text{CH}_4], \%$	α
		CH_3OH	CH_2O	H_2	CO	CO_2		
15	37	0,12	0,05	0,02	2,5	1,5	1,3	2,4
30	74	0,3	0,11	0,045	5,2	3,5	2,8	2,72
45	111	0,32	0,11	0,1	8	5,4	4,2	2,9

В таблицах приведен суммарный процент превращенного метана в первой и второй секциях вместе. На рис. 1 представлены данные по расходу метана только во второй секции. Как видим, во всех случаях расход метана возрастает с увеличением времени контакта и затем мало меняется при наиболее высоком времени контакта $\tau_2 = 111 \text{ c}$. Вместе с тем расход метана при всех временах контакта тем выше, чем больше содержание кислорода в реагирующей смеси. С повышением времени контакта во всех случаях заметно увеличивается отношение выхода метанола к выходу формальдегида α , т.е. избирательность процесса по метанолу возрастает. Однако, если избирательность процесса с повышением времени контакта возрастает лишь на проценты, то расход метана и выход таких продуктов, как CO и CO_2 , возрастает практически в 3 раза, что, естественно, уменьшает селективность процесса по метанолу. Более существенно со временем контакта увеличивается выход водорода H_2 : от 2 до 5 раз при переходе от богатых к бедным по кислороду смесям.

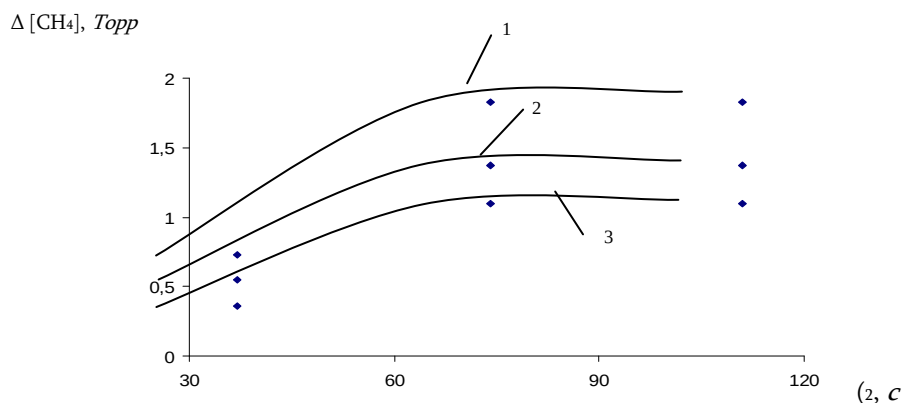


Рис. 1. Зависимость расхода метана во второй секции от времени контакта для смесей: 1 — $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$; 2 — $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$; 3 — $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5$ при $P_{\text{исх}} = 550 \text{ Torr}$, $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$.

Сравнение данных таблиц показывает, что наиболее высокие показатели по максимальной избирательности процесса по метанолу получаются для наиболее бедной кислородом смеси: $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:0,5$. Очевидно, в этом случае замедлена элементарная реакция 3) $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$, приводящая к образованию формальдегида и тем самым уменьшающая избирательность процесса по метанолу. Она протекает с константой скорости $K_3=10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [9], практически без энергии активации, и поэтому понижение температуры должно мало влиять на скорость этой элементарной реакции. Между тем, ее скорость будет снижаться пропорционально уменьшению концентрации кислорода в реагирующей смеси. Поэтому, начиная с определенных значений T_2 и ниже, образование формальдегида будет в основном определяться протеканием реакции (3), т.е. будет определяться содержанием кислорода в реагирующей смеси.

Следует обратить внимание также на то, что с уменьшением содержания кислорода в реагирующей смеси уменьшается выход таких продуктов, как CO и CO_2 (табл. 1-3), что будет приводить к повышению селективности процесса по метанолу.

Обобщая анализ полученных экспериментальных данных, отметим, что аналогичные зависимости получаются также при других температурах. На рис. 2 приводятся зависимости α от времени контакта при разных температурах во второй секции для реагирующей смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5$. Эти данные наглядно показывают, что закономерности, наблюдаемые при $T_2=350^\circ\text{C}$ (данные табл.1-3), справедливы для всех температур во второй секции T_2 . Отсюда следует, что, действительно, наибольшая избирательность достигается при наиболее низкой температуре и зависит от времени контакта в секциях τ_1 и τ_2 .

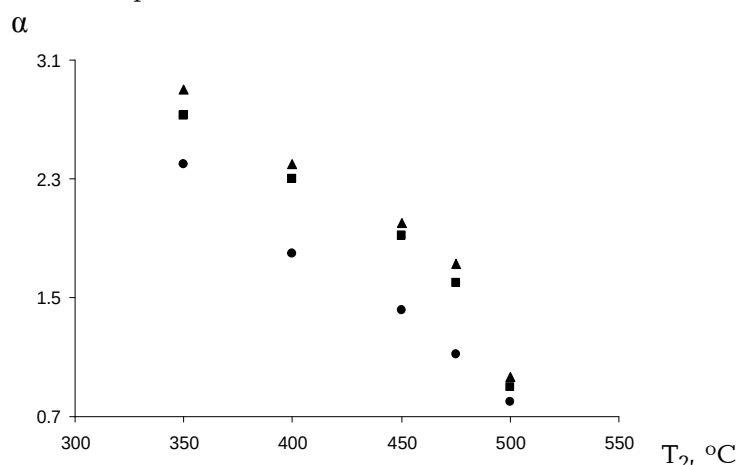


Рис. 2. Зависимость соотношения метанол / формальдегид от температуры во второй секции T_2 , для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1 : 0,5$, $\tau_1 = 15 \text{ с}$, $\tau_2 = 37 \text{ с}$ (●); $\tau_1 = 30 \text{ с}$, $\tau_2 = 74 \text{ с}$ (■); $\tau_1 = 45 \text{ с}$, $\tau_2 = 111 \text{ с}$ (▲) при давлении $P_{\text{исх}} = 550 \text{ Торр}$ и постоянной температуре в первой секции $T_1=500^\circ\text{C}$.

Таким образом, разработанный в работах [1-3] и основанный на механизме окисления метана подход может оказаться эффективным для осуществления процесса получения метанола на практике. Вместе с тем, полученные данные выдвигают необходимость изучения кинетических закономерностей такого процесса в более широком диапазоне изменения параметров для подбора оптимальных условий при осуществлении его на практике.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՄԵԹԱՆՈԼԻ ՈՉ ԻԶՈԹԵՐՄ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ, ԵՐԿՍԵԿՑԻՈՆ ՌԵԱԿՏՈՐՈՒՄ:

ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ԱՌԱՆՁԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ն. Ռ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Հետազոտվել է մեթանի օքսիդացման կինետիկական առանձնահատկությունները ոչ իզոթերմ պայմաններում՝ հոսքային երկսեկցիոն ռեակտորում, որը թույլ է տալիս առաջին սեկցիայում՝ բարձր ջերմաստիճանում (500°C), իրականացնել մեթանի օքսիդացման պրոցեսի թերմիկ հարուցումը և շարունակել պրոցեսի հետագա ընթացքը երկրորդ սեկցիայում՝ ավելի ցածր ջերմաստիճանում (350°C), այդ պայմաններում աճում է մեթանոլ / ֆորմալդեհիդ հարաբերությունը ի օգուտ մեթանոլի: Սույն աշխատանքում նպատակ է դրվել ուսումնասիրել մեթանի օքսիդացման պրոցեսը տարբեր կոնտակտի տևողությունների դեպքում՝ $\tau_1 = 15, 30$ և 45 վրկ, $\tau_2 = 37, 74$ և 111 վրկ, $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$, $P = 550$ Տորրի պայմաններում:

NON ISOTHERMAL OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO METHANOL IN THE TWO SECTION REACTOR. KINETIC PECULIARITIES

N. R. KHACHATURYAN

Kinetic peculiarities of methane oxidation to methanol under non isothermal conditions in the two section flow reactor has been studied.

It was shown, that thermal initiation of methane oxidation process can be realized in the first section at the high temperature $T=500^\circ\text{C}$ then continue the process at the low temperature in the second section $T=350^\circ\text{C}$. In these conditions selectivity of the methanol formation rises. The process has been studied at the different resident times - $\tau_1 = 15, 30$ and 45 sec, $\tau_2 = 37, 74$ and 111 sec, under conditions $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$, $P = 550$ conditions.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манташян А.А., Хачатурян Н.Р. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №4, с.852.
- [2] Манташян А.А., Хачатурян Н.Р. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №5, с.887.
- [3] Манташян А.А., Хачатурян Н.Р. // Горение и плазмохимия, 2007, т.5, №3, с.168.
- [4] Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М. // Журнал физической химии, 1977, т. 51, №2, с. 341.
- [5] Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M, Arsentyew S.D. // Combustion and Flame, 1981, v. 43, p. 221.
- [6] Манташян А.А. // Химическая физика, 1996, т. 15, №4, с. 75.
- [7] Mantashyan A.A. // Chem. Phys. Rep., 1996, v. 15, №4, p. 545.
- [8] Веденеев В.И., Карнаух А.А., Манташян А.А., Тейтельбойм М.А. // Кинетика и катализ, 1990, т. 31, №1, с. 8.
- [9] William J. Pitz, Charles.K. Westbrook // Combustion and Flame, 1986, v. 63, №1-2, p.113.
- [10] Кандратев В.Н. // В справ. "Константы скорости газозафазных реакций". М., Наука, 1971.
- [11] Batt L.L., McGulloch R.D. // Int. J. Chem. Kin., 1976, №8, p.491.