

**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. ВЛИЯНИЕ
ДОБАВОК ПРОПАНА**

Н. Р. ХАЧАТУРЯН и А. А. МАНТАШЯН

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

Поступило 20 III 2008

Осуществлен процесс окислительного превращения метана в метанол в неизомерическом режиме. Процесс осуществлялся в проточном двухсекционном реакторе в присутствии добавок пропана. Показано, что добавки пропана в реагирующую смесь увеличивают избирательность процесса по образованию метанола. Установлено, что, когда при повышенной температуре в первой секции ($T_1=500^{\circ}\text{C}$) реализуется стадия инициирования процесса, а во второй – дальнейшее развитие процесса при пониженной температуре ($T_2=350^{\circ}\text{C}$), соотношение метанол/формальдегид достигает значения $\alpha = 3,5$.

Рис. 2, табл. 4, библи. ссылок 8.

Осуществление окислительного превращения метана в метанол в неизомерическом режиме в двухсекционном проточном реакторе позволило повысить избирательность процесса по образованию метанола, изменив соотношение метанол/формальдегид в пользу метанола [1-3]. Полученные в этих работах результаты находятся в хорошем согласии с механизмом окисления метана, согласно которому, метанол и формальдегид образуются в конкурирующих элементарных реакциях метоксильных радикалов CH_3O . Проведенный в этих работах сопоставительный анализ экспериментально установленных параметрических зависимостей и основных кинетических характеристик механизма, отражающих особенности конкуренции этих элементарных реакций, взаимосогласуются. Суть предложенного в работах [1-3] подхода заключается в том, что осуществление процесса в неизомерическом режиме позволяет инициировать его при повышенных температурах и в проточном режиме, после выхода из периода индукции продолжить дальнейшее развитие процесса при пониженных температурах, т.е. в условиях, благоприятствующих повышению избирательности по отношению к образованию метанола. Подход позволяет реализовывать процесс при

таких пониженных температурах, при которых окисление метана в обычных изотермических условиях не протекает со сколь-нибудь заметными скоростями. Так, при $T_1=500^\circ\text{C}$ и $\tau_k=30$ с в первой секции, даже при давлениях реагирующей смеси ниже атмосферного ($P=550$ Торр), удастся понизить температуру во второй секции до $T_2=350^\circ\text{C}$ ($\tau_k=74$ с) и в этих условиях обеспечить развитие процесса с высокой избирательностью по отношению к образованию метанола. При этом соотношение метанол/формальдегид достигает величины $\alpha = 2,7$, тогда как при повышенных температурах это соотношение не превышает единицу ($\alpha \leq 1$). Понижение температуры сильнее тормозит одну из основных элементарных реакций метоксильных радикалов, ответственную за образование формальдегида: $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$, энергия активации которой ($25 \div 28$ ккал/моль [4-6]) существенно выше энергии активации основной реакции образования метанола — $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 (\text{RH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 (\text{R})$ (11 ккал/моль [4-6]).

Следует отметить, что, как показано в [1, 3], понижению температуры процесса способствуют также добавки относительно небольших количеств пропана в реагирующую метан-кислородную смесь, оказывая иницилирующее, а также активизирующее воздействие на развивающийся окислительный процесс.

Исходя из этого в настоящей работе предпринята попытка комбинировать эти два подхода и изучить процесс окисления метана в неизотермическом режиме с добавками пропана при различных условиях, учитывая, что в [1] было отмечено положительное влияние добавок пропана.

Методика эксперимента

Методика эксперимента подробно описана в предыдущих работах [1,2]. Опыты проводились в том же двухсекционном цилиндрическом проточном реакторе, выполненном из кварцевого стекла. Размеры секций, соединенных последовательно через короткую трубку небольшого диаметра ($d = 0,8$ см, $l = 1$ см) следующие: первая секция ($d_1 = 3$ см, $h = 15$ см), вторая секция ($d_2 = 3$ см, $h = 30$ см). Секции были снабжены независимыми терморегулируемыми электроподогревами. Реагирующие смеси готовились в стеклянных баллонах на вакуумной установке и подавались в реактор при различных давлениях (ниже атмосферного). Скорости потоков регулировались с помощью стеклянных игольчатых вентилей, установленных на входе и выходе реактора.

Продукты реакции, в основном, анализировались хроматографически, а формальдегид — фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты (желтый фильтр с $\lambda=590$ нм).

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 5E ($l = 2,5$ м, $d = 4$ мм, $T = 80^\circ C$) с аргоном в качестве газа-носителя ($Q = 30$ см³/мин). В обоих случаях в качестве детектора использовался катарометр.

Изучались смеси различного состава $CH_4:O_2:C_3H_8=1:0,5:0,1$; $1:0,5:0,15$; $1:0,5:0,2$ при различных временах контакта и при температурах в первой и второй секциях реактора соответственно 500 и $350^\circ C$.

Результаты и их обсуждение

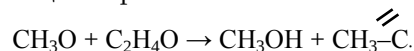
Как было показано в работе [2], соотношение метанол/формальдегид в продуктах реакции (α) возрастает с понижением температуры во второй секции, и наиболее высокие значения $\alpha = 2,7$ были получены при $CH_4:O_2=1:0,5$, $P=550$ Торр и $T_1=500^\circ C$, $T_2=350^\circ C$. При других соотношениях – $CH_4:O_2=1:1$ и $1:2$ – в тех же условиях (P и T) α уменьшается соответственно до значений $\alpha=2,3$ и 2. В то же время (при постоянных значениях параметров реакции зависит от скорости прохождения реагирующей смеси через реактор, т.е. от времени контакта τ_k в секциях [7].

Исходя из этих результатов исследования с добавками пропана проводились с метан-кислородными смесями $CH_4:O_2=1:0,5$, но с разным содержанием пропана: $CH_4:O_2:C_3H_8=1:0,5:0,1$; $1:0,5:0,15$; $1:0,5:0,2$ при общем давлении реагирующей смеси $P=550$ Торр, температуре в первой секции 500, а во второй – $350^\circ C$. Опыты проводились при трех скоростях прохождения реагирующей смеси через реактор, т.е. трех временах контакта (τ_k в первой и второй секциях τ_1 и τ_2). При этом процесс изучался при трех значениях (τ_k в первой секции – $\tau_1=15, 30$ и 45 с. Времена контакта во второй секции были $\tau_2 = 37, 74, 111$ с, соответственно, с учетом длины второй секции h и соотношения T_1/T_2 .

В табл. 1 приводятся данные по превращению метан-кислородных смесей $CH_4 : O_2 = 1 : 0,5$ при $P_{общ} = 550$ Торр без добавок пропана при трех различных временах контакта τ_1 и τ_2 , когда температура в первой секции 500, а во второй – $350^\circ C$.

В табл. 2 представлены данные для смеси с минимальной добавкой пропана ($CH_4:O_2:C_3H_8=1:0,5:0,1$). Как видим, добавки пропана приводят к увеличению выхода метанола и формальдегида при всех временах контакта не менее, чем в 2,5 раза. Однако их соотношение с добавкой и без добавки пропана практически одинаково при каждом данном времени контакта. И в том, и в другом случае они возрастают с повышением времени контакта и достигают своих максимальных значений $\alpha = 2,9$ при $\tau_1= 45$ и $\tau_2 = 111$ с. Вместе с тем не возрастает выход таких продуктов, как CO и CO_2 . Они практически совпадают в смесях с добавкой и без добавки пропана. Сильно возрастает выход водорода: от 4 до ~20 раз в зависимости от времени контакта. Уменьшается расход метана, очевидно, в силу того, что он образуется также из пропана и тем самым компенсируется его истинный расход. Это обстоятельство отмечено также в [1] в связи с аналогичным эффектом при добавках пропана в метан-кислородные смеси. Так, если при $\tau_1= 45$ и $\tau_2 = 111$ с в смеси без добавок пропана расход метана составляет 4,2%, то с добавкой пропана расход CH_4 уменьшается до 2,2%. С повышением времени контакта увеличивается расход пропана (от 14 до 25%). Он расходуется

в основном в первой секции при повышенной температуре (500°C). Очевидно, во вторую секцию поступают продукты его окисления. Надо отметить, что именно они и оказывают активизирующее воздействие на процесс окисления во второй секции. Основным активным продуктом, усиливающим интенсивность превращения, является ацетальдегид [8]. Он более активно осуществляет разветвление цепей, чем формальдегид и участвует в процессе также в качестве донора водорода в реакции образования метанола:



В качестве донора водорода в образовании метанола будет участвовать также пропан в силу того, что и в ацетальдегиде, и в пропане С-Н связи слабее, чем в метане. Еще на одно обстоятельство следует обратить внимание. Формальдегид в основном образуется из пропана в первой секции. Его выход при переходе из первой секции во вторую практически не меняется, в то время как выход метанола увеличивается не менее, чем в 3 раза (табл. 2).

Увеличение добавки пропана в реагирующую метан-кислородную смесь до 15% начинает оказывать более существенное влияние на интенсификацию процесса. В табл. 3 приводятся результаты опытов для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:0,5:0,15$. В этом случае возрастают не только выходы таких продуктов, как метанол и формальдегид, но и их соотношения, т.е. возрастает избирательность процесса. Она увеличивается с повышением времени контакта и при $\tau_1=45$ и $\tau_2=111$ с достигает значения $\alpha=3,4$ против $\alpha=2,9$ при тех же условиях для смеси с добавкой пропана 10% (табл. 2 и 3). Дальнейшее увеличение содержания пропана приводит к некоторому увеличению выхода метанола и формальдегида и относительно незначительному возрастанию избирательности. Данные для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:0,5:0,2$ приводятся в табл. 4. Сравнение данных табл. 3 и 4 показывает, что изменение содержания добавки пропана от 15 до 20% (от метана) практически мало влияет на показатели процесса. Избирательность достигает величины $\alpha=3,5$.

Таблица 1

Выход продуктов окисления метана без добавок пропана при различных временах контакта в первой (τ_1), и во второй секциях (τ_2). $T_1=500^\circ\text{C}$; $T_2=350^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5$; $P = 550 \text{ Torr}$

Температура	Время контакта, с	Парциальные давления продуктов реакции, <i>Torr</i>					Расход метана $\Delta[\text{CH}_4],\%$	α
		CH_3OH	CH_2O	CO	CO_2	H_2		
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1=15$	0,03	0,04	2,2	2	0,02	1,2	0,75
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1=15$; $\tau_2=37$	0,12	0,05	2,5	1,5	0,02	1,3	2,4
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1=30$	0,07	0,09	4,5	2,5	0,045	2,5	0,77
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1=30$; $\tau_2=74$	0,3	0,11	5,2	3,5	0,045	2,8	2,72
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1=45$	0,095	0,12	7,8	5,2	0,09	3,9	0,79
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1=45$; $\tau_2=111$	0,32	0,11	8	5,4	0,1	4,2	2,9

Таблица 2

Выход продуктов окисления метана с добавками пропана при различных временах контакта в первой (τ_1) и во второй секциях (τ_2), $T_1=500^\circ\text{C}$; $T_2=350^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:0,5:0,1$; $P=550\text{ Torr}$

Температура	Время контакта, с	Парциальные давления продуктов реакции, Torr								Расход пропана $\Delta[\text{C}_3\text{H}_8]$, %	Расход метана $\Delta[\text{CH}_4]$, %	α
		CH_3OH	CH_2O	CH_3CHO	C_3H_6	C_2H_4	CO	CO_2	H_2			
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1=15$	0,1	0,13	0,18	0,8	0,5	2,4	2,1	0,6	12	1,1	0,76
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1=15$; $\tau_2=37$	0,4	0,16	0,21	0,82	0,7	2,6	2,4	0,8	14	1,2	2,5
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1=30$	0,19	0,22	0,3	1,2	0,9	5,4	3,4	1,5	16	1,7	0,8
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1=30$; $\tau_2=74$	0,56	0,2	0,32	1,4	1,1	5,6	3,6	1,6	19	1,9	2,8
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1=45$	0,21	0,28	0,32	1,3	1,2	8,2	5	1,7	22	2	0,75
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1=45$; $\tau_2=111$	0,75	0,26	0,4	1,6	1,3	8,4	5,2	2	25	2,2	2,9

Таблица 3

Выход продуктов окисления метана с добавками пропана при различных временах контакта в первой (τ_1) и во второй секциях (τ_2). $T_1=500^\circ\text{C}$; $T_2=350^\circ\text{C}$, смесь состава $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:0,5:0,15$;
 $P = 550 \text{ Торр}$

Температура	Время контакта, с	Парциальные давления продуктов реакции, Торр								Расход пропана $\Delta[\text{C}_3\text{H}_8]$, %	Расход метана $\Delta[\text{CH}_4]$, %	α
		CH_3OH	CH_2O	CH_3CHO	C_3H_6	C_2H_4	CO	CO_2	H_2			
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1 = 15$	0,18	0,2	0,21	1	0,8	2,6	2,3	0,8	14	1,2	0,9
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1 = 15$; $\tau_2 = 37$	0,9	0,29	0,25	1,1	0,9	2,8	2,5	1	16	1,3	3,1
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1 = 30$	0,37	0,4	0,5	2,1	1,5	5,6	3,6	2,6	18	2,8	0,92
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1 = 30$; $\tau_2 = 74$	1,2	0,37	0,55	2,3	1,7	5,8	3,8	2,7	21	3	3,24
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=\text{комн.}$	$\tau_1 = 45$	0,4	0,5	0,72	3	2,2	8,5	6	3	26	3,8	0,8
$T_1=500^\circ\text{C}$ $T_2=350^\circ\text{C}$	$\tau_1 = 45$; $\tau_2 = 111$	1,4	0,41	0,75	3,1	2,6	8,8	6,2	3,2	29	4	3,4

На рис. 1 приводятся зависимости α от содержания добавок пропана при трех временах контакта $\tau_1 = 15$ и $\tau_2 = 37$ с; $\tau_1 = 30$ и $\tau_2 = 74$ с; $\tau_1 = 45$ и $\tau_2 = 111$ с, построенные на основании данных табл.1-4, а на рис. 2 – зависимость α от времени контакта τ_2 для смесей $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:0,5$ с различными добавками пропана. Эти графики наглядно показывают влияние добавок на избирательность процесса по образованию метанола.

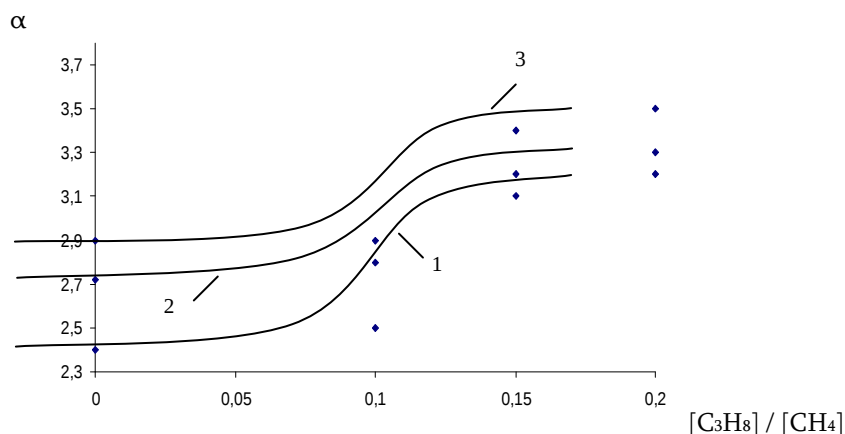


Рис. 1. Зависимость α от содержания пропана при окислении метан-пропановых смесей. $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$; $P_{\text{общ}} = 550 \text{ Torr}$, 1 – $\tau_1 = 15$ с и $\tau_2 = 37$ с, 2 – $\tau_1 = 30$ с и $\tau_2 = 74$ с, 3 – $\tau_1 = 45$ с и $\tau_2 = 111$ с.

Таким образом, полученные результаты показывают, что добавки пропана оказывают существенное влияние на выход продуктов превращения и, в частности, на выход метанола и формальдегида и значительно меняют избирательность процесса, увеличивая α от 2,7 (для смеси без добавок) до 3,5 (для смеси с добавкой пропана). Судить на основании этих данных об оптимальных условиях нельзя, т.к. результаты получены лишь при ограниченном изменении параметров. Более того, в реакторе с определенными размерами первой и второй секций невозможно изменять независимо времена контакта в этих секциях. Они меняются только в определенной постоянной пропорции. Очевидно, для независимого изменения этих параметров необходимы другие конструктивные решения. При более гибком изменении параметров процесса могут быть достигнуты другие, более высокие показатели, и решение задачи подбора оптимальных условий будет более обоснованное.

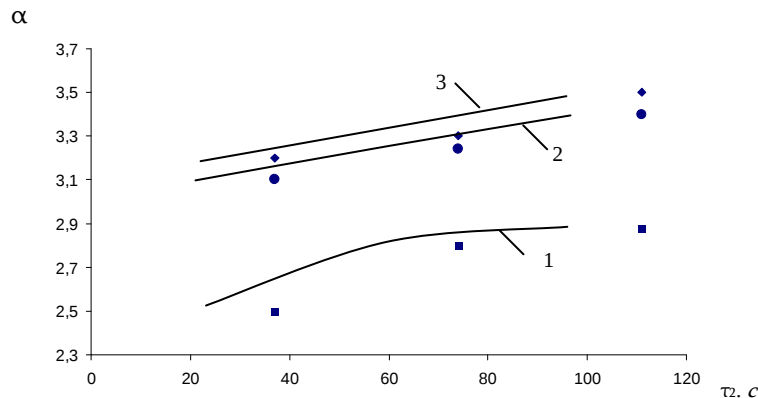


Рис. 2. Зависимость α от времени контакта во второй секции реактора τ_2 при окислении метан-пропановых смесей $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 350^\circ\text{C}$; $P_{\text{общ}} = 550 \text{ Torr}$ $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5$, 1 – $\text{C}_3\text{H}_8 = 10\%$, 2 – 15% , 3 – 20% .

Тем не менее, полученные результаты показывают, что осуществление процесса окислительного превращения метана в метанол в неизотермических условиях в двухсекционном проточном реакторе с добавками пропана обеспечивает повышение избирательности процесса по метанолу и открывает новые возможности на пути решения этой практически важной проблемы.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՄԵԹԱՆՈԼԻ ՈՉ ԻԶՈԹԵՐՄ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ, ԵՐԿՍԵԿՑԻՈՆ ՀՈՍՔԱՅԻՆ ՌԵԱԿՏՈՐՈՒՄ: ՊՐՈՊԱՆԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն. Ռ. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆՈՒՇՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մեթանի օքսիդացումը մեթանոլի ոչ իզոթերմ պայմաններում, երկսեկցիոն հոսքային ռեակտորում, պրոպանի հավելումների առկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ ելային խառնուրդում պրոպանի հավելումները նպաստում են պրոցեսի ընտրողականության բարձրացմանը դեպի մեթանոլ: Հաստատվել է, որ երբ, առաջին սեկցիայում՝ բարձր ջերմաստիճանում 500°C իրականացվում է պրոցեսի հարուցման փուլը, իսկ երկրորդ սեկցիայում՝ ցածր ջերմաստիճանում 350°C , շարունակվում է պրոցեսի հետագա ընթացքը, ֆորմալդեհիդ / մեթանոլ հարաբերությունը աճում է մինչև 3,5:

**NON ISOTHERMAL OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE
TO METHANOL IN THE TWO SECTION FLOW REACTOR.
INFLUENCE OF PROPANE ADDITIONS**

N. R. KHACHATURYAN and A. A. MANTASHYAN

Non isothermal oxidative conversion of methane to methanol in the two section flow reactor with propane additions into the initial mixture of reagents has been studied. It was shown that propane additions assist rising of methanol selectivity. It was established when in the first section the temperature as high as $T_1=500^\circ\text{C}$ and in the second section the temperature is low and equals $T_2=350^\circ\text{C}$ the methanol / formaldehyde ratio rises more than in propane less mixture from $\alpha = 2.9$ up to $\alpha = 3.5$.

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] *William J. Pitz, Charles.K. Westbrook* // Combustion and Flame, 1986, v. 63, №1-2, p.113.
- [5] *Кондратьев В.Н.* // В справ. "Константы скорости газофазных реакций". М.,1971.
- [6] *Batt L.L., McGulloch R.D.* // Int. J. Chem. Kin., 1976, №8, p.491.
- [7] *Хачатурян Н.Р.* // Хим. ж. Армении, 2008, т.61, №2, с. 153.
- [8] *Штерн В.Я.* // Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., 1960, с.495.

NON ISOTHERMAL OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO METHANOL IN THE TWO SECTION FLOW REACTOR. INFLUENCE OF PROPANE ADDITIONS

N. R. KHACHATURYAN and A. A. MANTASHYAN

Non isothermal oxidative conversion of methane to methanol in the two section flow reactor with propane additions into the initial mixture of reagents has been studied. It was shown that propane additions assist rising of methanol selectivity. It was established when in the first section the temperature as high as $T_1=500^\circ\text{C}$ and in the second section the temperature is low and equals $T_2=350^\circ\text{C}$ the methanol / formaldehyde ratio rises more than in propane less mixture from $\alpha = 2.9$ up to $\alpha = 3.5$.

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] William J. Pitz, Charles.K. Westbrook // Combustion and Flame, 1986, v. 63, №1-2, p.113.
- [5] Кондратьев В.Н. // В справ. "Константы скорости газозфазных реакций". М., 1971.
- [6] Batt L.L., McGulloch R.D. // Int. J. Chem. Kin., 1976, №8, p.491.
- [7] Хачатурян Н.Р. // Хим. ж. Армении, 2008, т.61, №2, с. 153.
- [8] Штерн В.Я. // Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., 1960, с.495.