

**КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА В МЕТАНОЛ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ
УСЛОВИЯХ В ДВУХСЕКЦИОННОМ РЕАКТОРЕ.
МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ**

А. А. МАНТАШЯН и К. Г. НЕРКАРАРЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П.Севака, 5/2
E-mail: adolph@ichph.sci.am

Поступило 14 X 2014

Методом математического моделирования в сочетании с физическим экспериментом осуществлен кинетический анализ процесса окислительного превращения метана – природного газа, в метанол. Моделирование осуществлялось на базе химического механизма окисления метана, основанного на прямых экспериментальных данных по свободным радикалам. Получены экспериментальные данные, характеризующие кинетические особенности протекания процесса и подтверждающие результаты моделирования. Установлены параметрические характеристики, играющие ключевую роль в протекании процесса и определяющие направленность процесса.

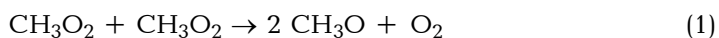
Рис. 3, табл. 7, библиографических ссылок 23.

Проблема прямого окислительного превращения метана – природного газа, в метанол – моторное топливо и сырье для химической промышленности, по-прежнему остается актуальной. Научно-обоснованное решение проблемы очевидным образом упирается в установление детального химического механизма этого сложного вырожденно-разветвленного цепного процесса. Следует отметить, что, основываясь на определенных представлениях о механизме окисления метана, в разные времена проводились работы по кинетическому моделированию и оптимизации процесса. Так, например, сравнительно недавно авторами [1] осуществлено моделирование кинетики окисления метана, и на этой основе сделаны шаги по оптимизации прямого окисления природного газа в жидкофазные соединения, включая метанол.

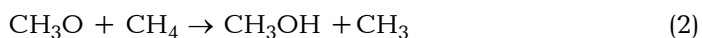
Ранее в работе [2] на основе совокупности экспериментальных данных ряда исследований был выполнен критический анализ по влиянию различных факторов (температура, давление, содержание кислорода, содержание примесей высших углеводородов и наличие каталитических примесей в реагирующей смеси) на процесс прямого окисления метана в метанол. Сделан вывод о том, что имеющиеся к тому времени результаты все еще не достаточны для реализации на их основе процесса на практике. Надо отметить, что продвижений в этом вопросе по-прежнему мало. Тем не менее, в литературе продолжают рассматриваться различные механизмы окисления метана или просто анализируется большой набор всех возможных элементарных реакций, и на их основе осуществляют моделирование процесса окисления метана.

В настоящей работе методом математического моделирования осуществлен кинетический анализ процесса окислительного превращения метана в метанол, базируясь на механизме, предложенном на основе прямых экспериментальных данных по свободным радикалам, полученных в работах [3-5]. Параллельно осуществлялся эксперимент, позволяющий проводить определенные сравнения по кинетическим показателям, полученным моделированием и наблюдаемыми на опыте.

Анализируемая модель реакции. В рассматриваемой модели в механизме окисления метана определяющей стадией является квадратичная реакция взаимодействия алкилпероксидных радикалов CH_3O_2 между собой с образованием двух более активных алкоксирадикалов CH_3O :

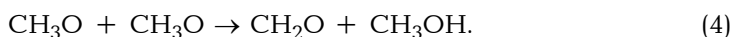


Реакции этих алкоксильных радикалов обеспечивают дальнейшее развитие цепей и образование основных промежуточных продуктов реакции — метанола и формальдегида:

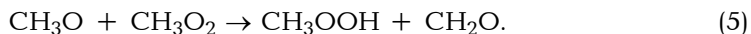


Рассмотренные ранее в литературе модели окисления метана [6-8] не предусматривали канал образования метилового спирта. Согласно тем представлениям, радикалы CH_3 , взаимодействуя с кислородом, переходят в пероксидные радикалы CH_3O_2 , которые при этих температурах изомеризуются и быстро распадаются с образованием формальдегида и радикалов OH . В результате этого, согласно [6], процесс образования формальдегида протекает в одну стадию: $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$. Поскольку предлагаемая и анализируемая в данной работе модель основана на прямых экспериментальных данных по свободным радикалам, она нам представляется более обоснованной. Так, уже в работе [9] по фотохимическому окислению метана, было установлено, что, начи-

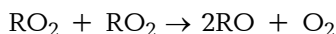
ная с комнатной температуры, наряду с ранее обнаруженными продуктами фотохимического окисления гидроперекисью метила и формальдегидом, образуется также метиловый спирт. Важно отметить при этом, что, согласно экспериментальным данным, скорость образования продуктов, как и расхода метана в этой реакции, пропорциональна интенсивности света I , тогда как стационарная концентрация метилпероксидных радикалов CH_3O_2 с изменением интенсивности света меняется пропорционально $\sqrt{I}$ [10]. Отсюда следовало, что пероксидные радикалы в реакции фотохимического окисления метана расходуются по квадратичному закону по реакции (1). В результате образующиеся алкоксильные радикалы CH_3O уже при комнатной температуре, взаимодействуя друг с другом, приводят к образованию таких продуктов фотохимического окисления, как формальдегид и метанол:



Другой продукт фотохимического окисления метана — гидроперекись метила, может образоваться, например, в результате взаимодействия пероксидных радикалов с метоксильными радикалами:



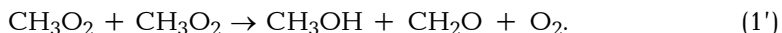
Одновременно в работе [10] был сделан вывод, что с повышением температуры алкоксильные радикалы должны вступать также в линейные реакции, приводя к образованию тех же продуктов, обеспечивая развитие цепного процесса окисления углеводорода по реакциям (2) и (3). В последующем, когда свободные радикалы были обнаружены также в реакциях термического окисления пропана [3] и метана [4], оказалось, что и в этих процессах накапливающиеся в наиболее высоких концентрациях алкилпероксидные радикалы также вступают в квадратичные реакции, взаимодействуя между собой. Было установлено, что эта стадия развития процесса играет определяющую роль в реакциях термического окисления углеводорода в целом [5]. Как было показано, экспериментально измеренные скорости реакции термического окисления углеводорода, а также скорости накопления продуктов реакции пропорциональны квадрату концентрации пероксидных радикалов — $W \sim k(\text{RO})^2$ [3-5]. При этом коэффициент пропорциональности k по величине совпадает с константой скорости элементарной реакции [11]:



Результаты подробных экспериментальных исследований по закономерностям накопления радикалов и их взаимосвязи со скоростью процесса обобщены в работах [5,12,13]. Основываясь на этих представлениях, в [14,15] было осуществлено моделирование цепного процесса окисления метана. Эта модель, включающая 43 реакции, описывала ос-

новые экспериментально наблюдаемые кинетические характеристики процесса, полученные в экспериментальных работах по окислению метана [4, 16].

Рассматривая представленную модель, особо следует отметить, что она включает две квадратичные реакции метилпероксидных радикалов, приводящие, однако, к разным результатам. Наряду с реакцией (1) образования двух алкоксильных радикалов включена также та же квадратичная реакция взаимодействия метилпероксидных радикалов, приводящая, однако, к образованию молекулярных продуктов — метанолу и формальдегиду:



Для этого канала превращения в литературе приводится такая же по значению константа скорости, что и для реакции (1). Надо отметить, что, если реакция (1) является реакцией продолжения цепи, в которой образуются более активные алкоксильные радикалы, чем исходные пероксидные радикалы, то реакция (1'), по существу, является реакцией рекомбинации активных центров, т.е. реакцией обрыва цепей в объеме.

Нам представляется протекание реакции (1') малообоснованной. Трудно представить, каким образом должны столкнуться два пероксидных радикала и как они должны перестраиваться, чтобы привести к образованию спирта и формальдегида в одном элементарном акте (1'). В связи с этим важно отметить также, что в базе данных NIST по константам скоростей элементарных реакций для этой реакции приводится лишь значение предэкспоненциального множителя $A = 6 \cdot 10^{-1} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [18], очевидно, в связи с отсутствием убедительных количественных данных. Вместе с тем при столкновении двух пероксидных радикалов по реакции (1), естественно, может происходить взаимодействие двух свободных валентностей кислорода с последующим спариванием их и образованием молекулярного кислорода и двух алкоксильных радикалов. Образовавшиеся в результате реакции (1) алкоксильные радикалы CH_3O при взаимодействии друг с другом по реакции (4) могут привести к образованию метанола и формальдегида. Если суммировать реакции (1) и (4), то суммарный процесс формально выразится уравнением реакции (1'). В случае фотохимического окисления метана формальдегид и метанол, как было отмечено выше, образуются именно в результате последовательно протекающих реакций (1) и (4). Другие реакции образования метанола и формальдегида, в частности, по реакциям (2) и (3) начинают протекать лишь по мере повышения температуры.

Таблица 1

**Основные элементарные реакции,
определяющие кинетические особенности модели**

Реакции	lg(A)	n	E (ккал/моль)
0. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	13.8	0.0	55.8
1. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	11.0	0.0	0.0
1'. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	11.0	0.0	0.0
2. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	11.8	0.0	10.9
2'. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{CH}_3\text{OH}$	11.8	0.0	3.6
2''. $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}$	12.3	0.0	9.9
3. $\text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	14.0	0.0	31.0
3'. $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	10.8	0.0	2.6
3''. $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} = \text{H} + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	14.8	0.0	22.0
4. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$	13.3	0.0	0.0
5. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_2\text{O}$	10.6	0.0	-2.6
6. $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{HO}_2$	13.4	0.0	38.2
7. $\text{CH}_3\text{OOH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	10.8	0.0	42.8
8. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	16.4	0.0	40.0
9. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	10.6	0.0	-2.6
10. $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	13.5	0.0	0.2
10'. $\text{HO}_2 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	11.2	0.0	21.3
11. $\text{OH} + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	6.9	1.9	2.7
12. $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2$	13.9	0.0	11.9
13. $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}_2$	11.5	0.0	0.0

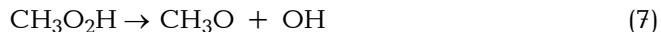
Константа скорости дана в аррениусовском выражении $K = A T^n \exp(-E/RT)$ в единицах $\text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для бимолекулярной реакции и с^{-1} для мономолекулярной реакции. Для параметров A, n и E здесь и в табл. 2 взяты значения, использованные в работах [14,15] и полученные в [17].

Основные реакции, определяющие кинетические особенности рассматриваемой модели, сведены в табл. 1. Надо отметить, что образование формальдегида в модели предусматривается по двум каналам, в том числе по бимолекулярной реакции метоксильных радикалов с молекулярным кислородом (3').

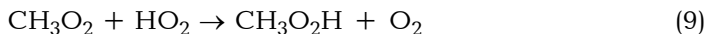
Эта реакция требует меньшей энергии активации (2.6 ккал/моль), чем реакция (3), и ее скорость соизмерима со скоростью мономолекулярной реакции (3) при соотношениях метана и кислорода в реагирующей смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$ и $1:1$.

Разветвления цепей в рассматриваемой модели связаны с реакцией формальдегида с молекулярным кислородом, а также с реакциями распада перекисей:

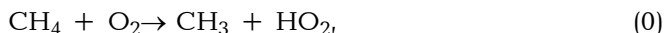




Перекиси, в свою очередь, образуются в реакциях:

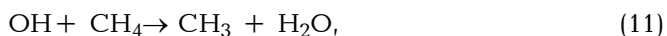


Зарождение цепей в модели формально представлено реакцией:



которая должна требовать энергию активации в ~ 56 ккал/моль, равную эндотермическому эффекту реакции $\Delta H_{298} = 56$ ккал/моль. Однако она с такой энергией активации при наших температурах не протекает с необходимой скоростью для эффективного инициирования процесса, поэтому представлена с уменьшенной энергией активации в $E = 47$ ккал/моль, формально имитируя гетерогенную реакцию зарождения цепей. Как было установлено в работах [19-21], в которых изучался процесс окисления углеводородов в "бесстеночном реакторе" с лазерным подогревом, при температурах окисления углеводородов ниже 450-500°C инициирование процесса имеет место лишь гетерогенным путем. Гомогенные реакции инициирования цепного процесса при этих температурах не являются эффективными.

Образующиеся в акте зарождения, а также в актах продолжения цепи (2) и по реакциям:



метильные радикалы CH_3 быстро переходят в метилпероксидные радикалы:



Согласно рассматриваемой модели процесса, определенный вклад в образование метанола, наряду с реакцией (2), могут внести и реакции взаимодействия метоксильных радикалов CH_3O с продуктами реакции окисления метана:

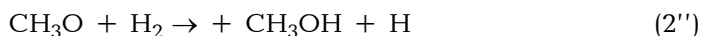
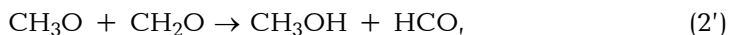


Таблица 2

Реакции, сопутствующие основным элементарным стадиям модели

Реакции	lg(A)	n	E (ккал/моль)
14. $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_4 + \text{HO}_2$	11.2	0.0	2.8
15. $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$	13.3	0.0	0.0
16. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	10.6	0.0	-2.6
17. $\text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{O}_2$	11.0	0.0	31.0
18. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{CH}_3\text{OH}$	11.8	0.0	3.6
19. $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	11.2	0.0	4.0
20. $\text{HCO} = \text{H} + \text{CO}$	10.5	0.0	14.0
21. $\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	14.4	0.0	16.9
22. $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$	13.5	-0.4	0.0
23. $\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	12.7	0.0	11.0
24. $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	11.1	0.0	-1.2
25. $\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{OH} + \text{CO}_2$	11.0	0.0	22.8
26. $\text{OH} + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	6.9	1.9	2.7
27. $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	13.2	0.0	3.3
28. $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}$	12.6	0.0	1.3
29. $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	12.1	0.0	0.0
30. $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	13.6	0.0	5.1
31. $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	13.5	0.0	0.2
32. $\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$	7.2	1.3	-0.8
33. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	16.1	0.0	-1.0
34. $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	13.0	0.0	5.0
35. $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{HCO}$	13.3	0.0	3.7
36. $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	13.3	0.0	5.3
37. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	6.0	0.0	0.0
38. $\text{CH}_3\text{O}_2 = \text{X}$	-0.1	0.0	0.0
39. $\text{HO}_2 = \text{Y}$	-0.3	0.0	2.03
40. $\text{CH}_3\text{O} = \text{Z}$	-1.6	0.0	0.0
41. $\text{CH}_3 = \text{W}$	1.3	0.0	0.0
42. $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{G}$	12.1	0.0	45.0
43. $\text{CH}_3\text{OOH} = \text{J}$	10.0	0.0	40.0

Наряду с основными реакциями, отражающими определяющие особенности и характеристики обсуждаемой модели окислительного превращения метана, в модель включен также ряд других, сопутствующих реакций (табл. 2). Обрыв цепей в рассматриваемой модели происходит в результате гетерогенной гибели таких активных центров, как CH_3O_2 , HO_2 , CH_3O , CH_3 , а также пероксидов H_2O_2 и $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$. Реакции гибели радикалов на поверхности в модели записаны в формальном виде в связи со спецификой программы. Для каждой из них подобраны разумные значения константы скорости гетерогенной гибели. В силу того, что такие активные центры, как H и OH , по активности значительно превосходят активности отмеченных выше радикалов, в модели рассмотрены

только их реакции в объеме с различными промежуточными продуктами и исходными реагентами.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на вакуумной проточной установке. Реагирующие метан-кислородные смеси готовились в стеклянных баллонах. Газы из металлических баллонов предварительно сжижались при температуре жидкого азота в стеклянных ловушках.

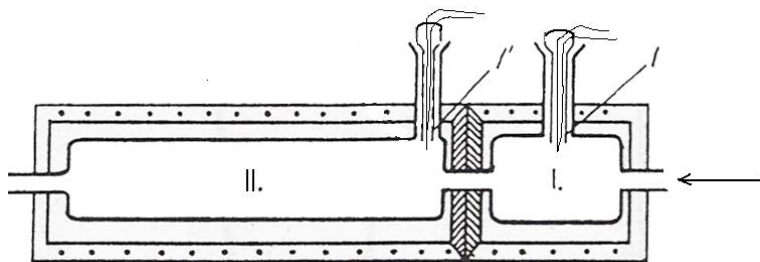


Рис. 1. Схема двухсекционного реактора: 1 и 1¹ – термопары.

Неконденсируемые газовые примеси откачивались вакуумным насосом и выбрасывались в атмосферу. Стеклянные баллоны с реагирующей смесью газов были присоединены к стеклянному коллектору. Каждый из них был снабжен индивидуальным вакуумным краном, позволяющим отключать и подключать баллон к коллектору. Процесс окисления метана осуществлялся в двухсекционном проточном реакторе, выполненном из кварцевого стекла $d = 6$ см. Секции отличались по длине ($l_1 = 15$ см, $l_2 = 30$ см) и были присоединены друг к другу посредством узкой ($d = 0.8$ см) короткой трубки. Секции были снабжены отдельным терморегулируемым электроподогревом. Реактор такой конструкции был впервые применен для стабилизации "холодных пламен" [22,23] (рис. 1). В первой секции реактора подготавливалось, а во второй стабилизировалось "холодное пламя". В нашем случае в более короткой по длине секции при относительно повышенной температуре T_1 процесс проходил стадию инициирования и продолжал развиваться при пониженной температуре T_2 во второй секции. Давление в реакторе, коммуникациях и стеклянных баллонах измерялось с помощью ртутных манометров. Реагирующая смесь из коллектора поступала в реактор. Поток газов регулировался с помощью стеклянных вентилях, установленных на входе в реактор и на выходе из реактора. Из реактора поток газов проходил через стеклянные ловушки, погруженные в жидкий азот. Конденсируемые продукты реакции анализировались на содержание формальдегида фотоколориметрическим методом с применением хромотроповой кислоты. Содержание газов на входе в реактор и на выходе из

него анализировалось хроматографически. Метан и метиловый спирт анализировались хроматографически на колонке, заполненной полисорбом ($l = 3,5 \text{ м}$). Газом-носителем служил гелий. Расход метана $\Delta[\text{CH}_4]$ определялся как при выходе из первой секции (когда вторая секция не нагревалась), так и на выходе из реактора, т.е. в конце второй секции. Опыты проводились при постоянной температуре в первой секции и различных температурах второй секции.

Результаты и обсуждение

Кинетический анализ модели окислительного превращения метана проводился для смесей состава $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$ при давлении $P = 300 \text{ Торр}$, а также при повышенных давлениях реагирующей смеси с высоким содержанием метана. Анализ проводился в области температур $623\text{--}773 \text{ К}$.

В реальном физическом эксперименте инициирование процесса во всех опытах реализовывалось в первой секции двухсекционного реактора при постоянной температуре $T_1 = 500^\circ\text{C}$. На выходе из первой секции процесс находился на определенной стадии развития и характеризовался определенным процентом превращения исходного метана ($\Delta[\text{CH}_4]$), а также определенным содержанием стабильных продуктов реакции и определенной концентрацией свободных радикалов. Такое инициирование процесса позволяло продолжить развитие процесса в проточном режиме во второй секции уже при пониженных температурах.

Экспериментальные результаты, полученные при разных температурах во второй секции, приводятся в табл. 3. В этих опытах время контакта в первой секции поддерживалось постоянным и равным $\tau_k = 30 \text{ с}$. В экспериментах, когда первая секция не подогревалась или имела такую же пониженную температуру, что и вторая, заметного превращения реагирующей смеси при этих временах контакта не наблюдалось. Из приведенных экспериментальных данных (табл. 3) видно, что при выходе из первой секции доля превращенного метана составляет $\Delta[\text{CH}_4] = 12.5\%$. При понижении температуры во второй секции до $T_2 = 350^\circ\text{C}$ превращение метана продолжается, и расход его в двух секциях, вместе взятых, увеличивается до $\Delta[\text{CH}_4] = 15\%$. При $T_2 = 400^\circ\text{C}$ общий расход достигает значения $\Delta[\text{CH}_4] = 18.5\%$, а при $T_2 = 450^\circ\text{C}$ — $\Delta[\text{CH}_4] = 22.3\%$. Когда обе секции нагреты и $T_1 = T_2 = 500^\circ\text{C}$, суммарное превращение, естественно, наибольшее и достигает значения $\Delta[\text{CH}_4] = 28\text{--}30\%$. Как видно из данных табл. 3, с понижением температуры во второй секции выход метанола в целом возрастает по сравнению с данными, полученными при $T_1 = T_2 = 500^\circ\text{C}$, вероятно, из-за торможения образования формальдегида по реакции (3) в силу значительно большей энергии активации этой реакции. В результате с понижением температуры боль-

шая доля радикалов CH_3O , очевидно, будет расходоваться по каналу (2) с образованием метанола. Понижение температуры, естественно, будет оказывать тормозящее воздействие также на реакцию образования метанола (2), однако в меньшей мере, т.к. энергия активации этой реакции существенно меньше энергии активации реакции (3).

Таблица 3

Экспериментальные данные по выходу метанола при пониженных температурах во второй секции реактора. Состав реагирующей смеси: $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:1$; $P_{\text{кисл.}} = 150 \text{ Torr}$; $P_{\text{метана}} = 150 \text{ Torr}$; общее давление в реакторе $P_{\text{общ}}=300 \text{ Torr}$

$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$[\text{CH}_4], \%$	$[\text{CH}_3\text{OH}], \text{ Torr}$
500	Комнатная температура	12.5	0.42
500	350	15	0.41
500	400	18.5	0.8
500	450	22.3	0.51
500	500	28	0.2

Таблица 4

Выход продуктов при различных температурах для $\tau_k = 30$ и 90 с . Состав реагирующей смеси: $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:1$; $P_{\text{кисл.}} = 150 \text{ Torr}$; $P_{\text{метана}} = 150 \text{ Torr}$; $P_{\text{общ}} = 300 \text{ Torr}$

Температура процесса, $^\circ\text{C}$	$\tau = 30 \text{ с}$						$\tau = 90 \text{ с}$					
	$\Delta[\text{CH}_4], \%$	$[\text{CH}_2\text{O}], \text{ Torr}$	$[\text{CH}_3\text{OH}], \text{ Torr}$	$[\text{CH}_3\text{O}_2], \text{ см}^{-3} \cdot 10^{14}$	$[\text{CH}_3\text{O}], \text{ см}^{-3} \cdot 10^{14}$	α	$[\text{CH}_4], \%$	$[\text{CH}_2\text{O}], \text{ Torr}$	$[\text{CH}_3\text{OH}], \text{ Torr}$	$[\text{CH}_3\text{O}_2], \text{ см}^{-3} \cdot 10^{14}$	$[\text{CH}_3\text{O}], \text{ см}^{-3} \cdot 10^{14}$	α
500	12	0.7	0.1	1.5	4.7	0.12	46	0.52	0.1	1.1	3	0.15
450	12	0.7	0.2	1.3	8.4	0.31	37	0.54	0.2	1	7.8	0.42
400	12	0.8	0.4	1.1	11	0.54	33	0.52	0.9	0.9	12	1.6
350	12	1.7	0.6	1	11	0.33	28	0.85	2	0.8	9	2.1

Опыты по реализации процесса при пониженных температурах можно имитировать также при математическом моделировании процесса путем увеличения константы скорости реакции зарождения цепей (0) по мере понижения температуры. При этом для каждой отдельно взятой пониженной температуры производилось снижение энергии активации акта зарождения так, чтобы процент превращения CH_4 за $\tau_k = 30 \text{ с}$ соответствовал бы значению $\Delta[\text{CH}_4] = 12,5\%$ израсходованного метана, которое фиксируется в реальном физическом эксперименте в первой секции при $T_1 = 500^\circ\text{C}$. Можно полагать, что такой численный эксперимент должен адекватно имитировать физический эксперимент.

Полученные результаты приводятся в табл. 4 для двух времен контакта $\tau_k = 30$ и 90 с, т.е. двух времен продолжительности протекания процесса. Время контакта $\tau_k = 30$ с соответствует времени пребывания реагирующей смеси в первой секции реактора, в которой в реальном физическом эксперименте во всех опытах поддерживалась постоянная температура $T_1 = 500^\circ\text{C}$. В этих условиях осуществлялась стадия инициирования цепной реакции, которая продолжала развиваться во второй секции. Время контакта во второй секции реактора практически вдвое больше, чем в первой, поскольку по длине и объему вторая секция реактора вдвое больше первой. В силу этого при $\tau_k = 30$ с в первой секции, во второй секции время контакта будет составлять $\tau_k = 60$ с, а в двух секциях, вместе взятых, $\tau_k = 90$ с. Приведенные в табл. 4 данные при $\tau_k = 90$ с получены в предположении, что скорость инициирования при всех температурах на протяжении всего процесса, т.е. за все 90 с остается постоянной, равной той, которая обеспечивает 12% расхода метана за первые 30 с.

Данные для разных температур при $\tau_k = 30$ с получены также путем увеличения скорости зарождения с тем, чтобы при всех температурах за это время расходовалось бы одинаковое количество исходного метана — $\Delta[\text{CH}_4] = 12\%$. Это осуществлялось в предположении, что если при всех температурах процесс иницируется с одинаковой постоянной скоростью, изменения концентрации стабильных промежуточных продуктов должны быть результатом развития динамики цепного процесса окислительного превращения метана.

Как показывают полученные результаты по моделированию с учетом всех отмеченных обстоятельств, максимальные концентрации пероксидных радикалов CH_3O_2 и алкоксильных радикалов CH_3O для всех времен контакта меняются с уменьшением температуры: концентрации пероксидных радикалов уменьшаются, а метоксильных радикалов возрастают. Этот результат согласуется с выводом о том, что торможение реакции (3) при понижении температуры может усилить превращение по каналу (2) из-за уменьшения расхода CH_3O радикалов по каналу (3). В результате увеличится доля метанола в продуктах, образующихся из этих же радикалов CH_3O . Отметим, что концентрации пероксидных радикалов CH_3O_2 в расчетах в области температур $350\text{--}500^\circ\text{C}$ и временах контакта 30 и 90 с меняются в пределах значений $0.8\text{--}1.5 \cdot 10^{14} \text{ мол} \cdot \text{см}^{-3}$ (табл. 4), что в целом согласуется с экспериментально измеренными значениями [3-5].

При решении проблемы прямого окислительного превращения метана в метанол, очевидно, необходимо учесть такую важную характеристику процесса, как степень направленности его по образованию метанола. Таким показателем можно считать отношение содержания метанола в продуктах реакции к формальдегиду $\alpha = [\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{CH}_2\text{O}]$. В табл. 4 для каждого времени контакта приводится это соотношение при

всех рассмотренных температурах. Как видим, снижение температуры процесса окислительного превращения метана усиливает направленность процесса в сторону возрастания метанола в смеси продуктов реакции. Показатель α при всех трех температурах (450, 400 и 350°C) выше, чем при $T_1 = 500^\circ\text{C}$. По этим данным для $\tau_k = 90$ с α закономерно увеличивается с понижением температуры, возрастая от значения $\alpha = 0.15$ при 500°C до $\alpha = 2.1$ при наиболее низкой температуре 350°C. Данные табл. 4 одновременно показывают, что оптимальное значение α и его изменения в силу кинетических особенностей накопления продуктов реакции зависят не только от температуры, но и от времени нахождения реагирующей смеси в реакторе, т.е. от времени контакта. Как известно, кинетические кривые накопления продуктов реакции при изменении этих параметров меняются не по линейному закону, что и может быть причиной определенных отклонений при сравнении данных для фиксированных времен контакта. Очевидно, для каждой температуры время контакта, при котором α имеет максимальное значение, должно быть установлено в результате подробного кинетического анализа процесса при данной температуре.

В рассматриваемой модели образование формальдегида имеет место не только по реакции (3), но также по реакции (3'), в которой метоксильные радикалы превращаются в формальдегид, взаимодействуя с молекулярным кислородом. Эта реакция, в отличие от реакции (3), протекает с небольшой энергией активации ($E_3 = 2.6$ ккал/моль) и понижение температуры не должно оказывать существенного тормозящего воздействия на ее протекание. В данном случае более определяющую роль для понижения ее скорости должна играть концентрация кислорода в реагирующей смеси. По этой причине для уменьшения вклада реакции (3) в образование формальдегида более эффективными могут быть исходные метан-кислородные смеси с меньшим содержанием кислорода. С целью определения вклада реакции (3') в образование формальдегида проводились расчеты при разных содержаниях кислорода в метан-кислородной смеси. Расчеты проводились для смесей $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2; 1:1; 1:0.5$ при 500, 450, 400 и 350°C. Результаты представлены в табл. 5, в которой приводятся также данные без учета реакции (3') для наиболее бедной кислородом смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0.5$. Приведенные результаты показывают, что с увеличением содержания кислорода в исходной смеси при всех температурах возрастает расход метана как при $\tau_k = 30$ с, так и при временах контакта $\tau_k = 90$ с, охватывая время превращения метан-кислородной смеси от начала процесса до выхода реагирующей смеси из двухсекционного реактора. При наиболее низкой температуре 350°C при выходе из реактора ($\tau_k = 90$ с) расход метана достигает $\Delta[\text{CH}_4] = 14.5\%$ для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0.5$, увеличиваясь до $\Delta[\text{CH}_4] = 27.5\%$ для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$ и, достигая значений $\Delta[\text{CH}_4] = 47.5\%$ в наиболее богатой кислородом смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$.

Таблица 5

Выход продуктов реакции и изменение показателя α для реагирующих смесей с различным содержанием кислорода: $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:0.5$; $1:1$; $1:2$ с учетом реакции (3') и без учета (3') для смеси с минимальным содержанием кислорода: $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:0.5$

T, °C	τ_k , с	[CH ₄]:[O ₂]=1:0.5								[CH ₄]:[O ₂]=1:1				[CH ₄]:[O ₂]=1:2			
		полная модель				без реакции 3'				полная модель				полная модель			
		$\Delta[\text{CH}_4]$, %	[CH ₂ O], Torr	[CH ₃ OH], Torr	α	$\Delta[\text{CH}_4]$, %	[CH ₂ O], Torr	[CH ₃ OH], Torr	α	$\Delta[\text{CH}_4]$, %	[CH ₂ O], Torr	[CH ₃ OH], Torr	α	$\Delta[\text{CH}_4]$, %	[CH ₂ O], Torr	[CH ₃ OH], Torr	α
500	30	7.8	0.8	0.08	0.1	8	0.8	0.09	0.1	12.5	0.7	0.09	0.13	21.8	0.7	0.1	0.14
	90	39.3	1.17	0.13	0.1	39.6	1.18	0.14	0.1	46	0.5	0.08	0.15	70.6	0.32	0.03	0.09
450	30	6.5	0.62	0.15	0.2	6.5	0.63	0.2	0.3	11.4	0.65	0.2	0.31	25.7	0.64	0.2	0.3
	90	20.2	0.62	0.27	0.4	20.2	0.63	0.33	0.5	37	0.54	0.23	0.42	64	0.37	0.09	0.24
400	30	5.9	0.7	0.27	0.4	5.9	0.65	0.66	1	10.8	0.77	0.42	0.54	24.3	0.77	0.51	0.66
	90	16.7	0.56	0.8	1.4	16.7	0.57	1.5	2.6	32	0.53	0.85	1.6	60	0.35	0.36	1
350	30	6	1.2	0.36	0.3	6.2	0.57	1.8	3	12.5	1.74	0.58	0.33	22.5	0.22	0.09	0.4
	90	15	0.8	1.34	1.7	14.5	0.48	5	10	27.5	0.96	1.98	2	47.5	0.09	0.22	2.4

Важно отметить при этом, что, как следует из приведенных данных, одновременно уменьшается также доля образовавшегося метанола в расчете на израсходованный метан. Однако во всех случаях показатель α увеличивается с понижением температуры, возрастая при переходе от бедных кислородом смесей к более богатым.

Влияние реакции (3') на процесс в целом и показатель α видно при исключении ее из модели на примере реагирующей смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0.5$. Расчетные данные для этой смеси с участием и без участия реакции (3') в табл. 5 приводятся рядом друг с другом. Как видно из этих данных, при высоких температурах исключение реакции (3') из модели не приводит к существенным изменениям показателя α , а также концентраций альдегида и метанола, взятых в отдельности. Влияние реакции (3') становится существенным, начиная с 400°C и ниже, очевидно, из-за того, что при понижении температуры заметно понижается образование альдегида по реакции (3) и реакция (3') становится основным источником образования формальдегида. При исключении из модели реакции (3') при $T = 350^\circ\text{C}$ и $\tau_k = 90$ с показатель α резко меняется от величины $\alpha = 1.7$ до $\alpha = 10$.

Таким образом, при пониженных температурах в процессе окислительного превращения метана реакция (3') играет определяющую роль в образовании формальдегида. В этих условиях только она конкурирует с реакцией (2) образования метанола. Обе эти реакции бимолекулярные. Однако константа скорости реакции (2) при пониженных температурах существенно меньше константы реакции (3') из-за более высокой энергии активации $E_2 = 10.9$ ккал/моль по сравнению с $E_3 = 2.6$ ккал/моль. По этой причине, чем ниже температура, тем более значимой становится это отличие в скоростях в пользу реакции (3'). Однако отличие в скоростях этих реакций определяется не только энергиями активации, но также и соотношением концентраций реагентов — $\text{CH}_4:\text{O}_2$, в реагирующей смеси.

Исходя из этих соображений, проводились расчеты для смесей с повышенной концентрацией метана. Данные для разных исходных смесей при 350°C и разных соотношениях реагентов $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1; 2:1; 10:1; 20:1$ при постоянном давлении кислорода во всех смесях $P_{\text{кисл.}} = 100$ Торр приводятся в табл. 6. Расчеты проводились для двух случаев: полной модели, включающей все реакции и модели с исключением реакции (3').

Как видим, с повышением содержания метана в реагирующей смеси, т.е. при повышении давления CH_4 и, следовательно, общего давления реагирующей смеси при постоянном давлении кислорода 150 Торр, показатель α возрастает от 2.1 до 45. При исключении реакции (3') значения α более высокие и при $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 20:1$ достигают величины $\alpha = 67$.

Таблица 6

Выход продуктов реакции и изменение показателя α при постоянном давлении кислорода $P_{\text{кисл.}} = 150 \text{ Torr}$ и различных давлениях метана $P_{\text{метана}}$.

$P_{\text{общ.}}, \text{ Torr}$	$\text{CH}_4:\text{O}_2$	$T, ^\circ\text{C}$	Время контакта, $\tau_k, \text{ c}$	полная модель					без реакции (3')				
				$[\text{CH}_2\text{O}], \text{ Torr}$	$[\text{CH}_3\text{OH}], \text{ Torr}$	$[\text{CH}_3\text{O}_2], \text{ cm}^{-3} \cdot 10^{14}$	$[\text{CH}_3\text{O}], \text{ cm}^{-3} \cdot 10^{11}$	α	$[\text{CH}_2\text{O}], \text{ Torr}$	$[\text{CH}_3\text{OH}], \text{ Torr}$	$[\text{CH}_3\text{O}_2], \text{ cm}^{-3} \cdot 10^{14}$	$[\text{CH}_3\text{O}], \text{ cm}^{-3} \cdot 10^{11}$	α
300	1:1	350	30	1.76	0.56	1	1.08	0.32	0.63	4.1	1.1	1.1	6.5
			90	0.94	2	0.78	0.9	2.1	0.52	10.1	0.84	0.56	19.4
450	2:1	350	30	2.1	1.8	1.32	2.04	0.9	0.71	9.4	1.44	1.5	13
			90	0.9	5.25	0.96	1.7	5.8	0.64	55	20.6	0.66	32
1650	10:1	350	30	1.7	17	1.9	0.7	10	1.1	47	2.04	1.56	43
			90	0.8	22.5	0.4	0.12	28	1.5	55	0.96	0.06	34
3150	20:1	350	30	1.4	32	1.32	0.43	23	1.7	71	1.38	0.56	42
			90	0.71	32	0.21	0.03	45	1	67	$0.5 \cdot 10^{-4}$	0.01	67

На рис. 2 приводятся кинетические кривые расхода исходных реагентов и накопления продуктов реакции, а также радикалов при повышенном давлении метана: ($P_{\text{общ}} = 1650 \text{ Torr}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 10:1$, $T = 350^\circ\text{C}$), полученные путем численного анализа модели. Эти данные наглядно показывают, что на протяжении всего процесса концентрация метанола во времени непрерывно растет, а формальдегида проходит через максимум.

Очевидно, рассмотренная в модели совокупность элементарных реакций расхода метанола при взаимодействии со свободными радикалами и атомами проигрывает реакции его образования по каналу (2). Обращает на себя внимание также то обстоятельство, что концентрация кислорода резко падает по ходу процесса при относительно малых расходах в процентном отношении исходного метана. Процесс завершается в результате практически полного расхода кислорода. Представляло интерес установление влияния условий проведения процесса (P , T и $\text{CH}_4:\text{O}_2$) на отдельные элементарные реакции, приводящие к образованию метанола.

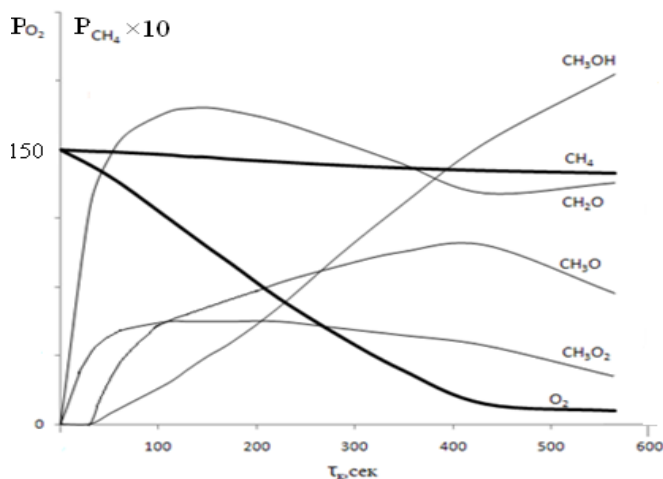


Рис. 2. Кинетика накопления продуктов реакции, свободных радикалов и расхода исходных реагентов по данным моделирования для смесей: $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 10:1$, $P_{\text{общ.}} = 1650 \text{ Torr}$; $P_{\text{кисл.}} = 150 \text{ Torr}$; $P_{\text{метана}} = 1500 \text{ Torr}$. $T = 350^\circ\text{C}$. Концентрация продуктов и свободных радикалов в конце реакции ($t = 565 \text{ с}$): $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0.31 \cdot 10^{18}$, $[\text{CH}_2\text{O}] = 0.22 \cdot 10^{17}$, $[\text{CH}_3\text{O}_2] = 0.5 \cdot 10^{13}$, $[\text{CH}_3\text{O}] = 0.12 \cdot 10^{12} \text{ мол./см}^3$.

В табл. 7 приводятся данные по относительному вкладу в образование метанола представленных в модели отдельных элементарных реакций радикалов CH_3O с водородсодержащими молекулами продуктов реакции и исходным CH_4 . Данные получены для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$ при $T = 500$ и 350°C , а также для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 10:1$ при $T = 350^\circ\text{C}$.

Как следует из приведенных данных, при наиболее высокой температуре 500°C основным каналом образования метанола является реакция отрыва водорода радикалами CH_3O от метана (57% от общего количества). Вторым по значимости каналом является реакция отрыва водорода от формальдегида — 32%, и затем реакция отрыва водорода от пероксида водорода (4.4%). Реакция квадратичного взаимодействия CH_3O радикалов между собой с образованием метанола и формальдегида не вносит заметного вклада в образование метанола при всех рассмотренных условиях. При понижении температуры до 350°C взаимодействие радикалов с формальдегидом, с соединением с менее прочной C-H связью, вносит наибольший вклад (42.4%). В этих условиях увеличивает вклад в образование метанола, вносимый реакцией радикалов CH_3O с пероксидом водорода (22.2%). Вклад реакции (2) — взаимодействия радикалов CH_3O с метаном, при этой температуре уменьшается ввиду того, что образование метанола по этому каналу требует наибольшую энергию активации по сравнению с другими, рассмотренными в модели элементарными реакциями образования метанола. Однако при повышении давления метана образование метанола по каналу взаимодействия радикалов CH_3O с метаном вновь играет доминирующую роль.

Специально поставленные эксперименты по влиянию содержания метана в исходной реагирующей смеси показывают согласие с закономерностями, полученными расчетным путем. Эти опыты показали, что с повышением давления метана в исходной реагирующей смеси при постоянном давлении кислорода выход метанола действительно увеличивается, и α возрастает по линейному закону.

Таблица 7

Относительный выход метанола по отдельным элементарным реакциям в различных условиях в расчете на 10% израсходованного метана

$T, ^\circ\text{C}$	Состав $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2]$	$P_{\text{общ.}},$ <i>Торр</i>	Реакции образования CH_3OH	Относительный выход $\text{CH}_3\text{OH}, \%$
500	1:1	300	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$	57.0
			$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	8.5
			$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	0.0
			$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	32.0
			$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	4.4
350	1:1	300	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$	35.3
			$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	0.04
			$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	0.0
			$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	42.4
			$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	22.2
350	10:1	1650	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$	56.0
			$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	0.1
			$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	0.4
			$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	22.3
			$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	22.0

На рис. 3 приводятся графики зависимости α от состава и давления реагирующей смеси, построенные на основе расчетных данных (табл. 6). Наблюдаемый рост α с повышением давления метана, естественно, связан с реакцией (2), по которой метоксильные радикалы отрывают атом водорода у метана, образуя метанол и метильный радикал, обеспечивая развитие цепей. При этом с повышением давления, естественно, растет длина ординарной цепи, достигая предельного значения. В результате возрастает вклад реакции (2) в образование метанола. Согласно рассматриваемой модели, метоксильные радикалы отрывают атомы водорода также, взаимодействуя с промежуточными соединениями реакции — формальдегидом по реакции (2') и молекулярным водородом по реакции (2'').

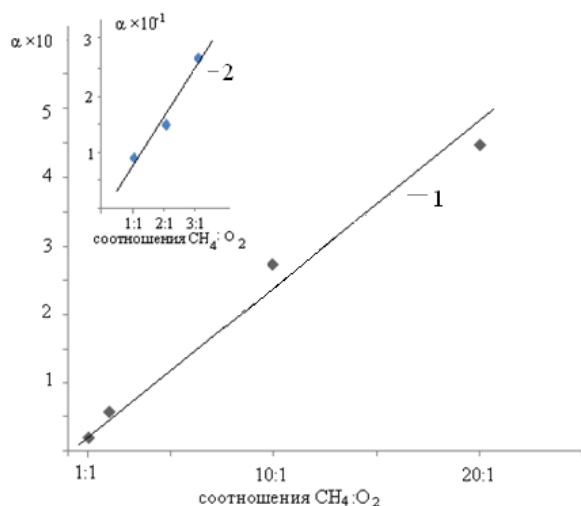


Рис. 3. Зависимость α от содержания CH_4 в реагирующей смеси: (1) – по данным моделирования для смесей состава $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:1; 2:1; 10:1; 20:1$ при давлении $P_{\text{кисл.}}=150 \text{ Torr}$ и $P_{\text{метана}}=150; 300; 1500; 3000 \text{ Torr}$ и $T=350^\circ\text{C}$; (2) – по экспериментальным данным при $P_{\text{кисл.}} = 100 \text{ Torr}$ и $T=400^\circ\text{C}$.

Зависимость параметра α , полученная на основе численного анализа модели процесса окислительного превращения метана при высоких соотношениях $\text{CH}_4:\text{O}_2$ и высоких давлениях общей реагирующей смеси, подтверждается и данными, полученными в физическом эксперименте при низких давлениях. К сожалению, на экспериментальной вакуумной установке осуществить эксперименты можно было лишь при давлениях ниже атмосферного. Смеси составов $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1; 2:1; 3:1$ при постоянном давлении кислорода $P_{\text{кисл.}} = 100 \text{ Torr}$ во всех смесях и давлениях CH_4 соответственно $P_{\text{метан}} = 100, 200$ и 300 Torr , а, следовательно, и низких давлениях общей реагирующей смеси в реакторе $P_{\text{общ.}} = 200, 300$ и 400 Torr , показывают ту же линейную зависимость α от давления (концентрации), что и при высоких давлениях. На рис. 3 приводятся экспериментальные данные, полученные при 400°C во второй секции и расчетные данные при более низкой температуре. В экспериментах при 350°C процесс протекает с заметной скоростью лишь для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 3:1$, при общем давлении смеси в реакторе $P_{\text{общ.}} = 400 \text{ Torr}$.

Совокупность приведенных и обсуждаемых результатов подтверждает главное положение, лежащее в основе анализируемой модели, что метанол в реакции окисления метана образуется в результате элементарного акта взаимодействия метоксильных радикалов с метаном. Метоксильные же радикалы CH_3O , в свою очередь, образуются из метилпероксидных радикалов CH_3O_2 в результате их квадратичного взаимодействия друг с другом по реакции (1) [3-5,10].

Таким образом, кинетический анализ процесса окислительного превращения метана в метанол на основе данных по математическому моделированию и экспериментальных результатов позволяет подойти к научно-обоснованным выводам относительно подбора условий направленного осуществления процесса окислительного превращения метана в

метанол. В рассмотренной модели химического механизма радикалами, ответственными за образование основных промежуточных продуктов окисления метана — метанола и формальдегида, являются метоксильные радикалы. Повышению избирательности процесса — повышению показателя α , способствуют понижение температуры и повышение концентрации метана, т.е. повышение давления реагирующей смеси за счет повышения концентрации метана при возможно минимальных концентрациях кислорода, при которых можно реализовать процесс. При пониженных содержаниях кислорода в реагирующей смеси уменьшается вклад реакции (3') в образование формальдегида. Конкуренцией бимолекулярных реакций (2) и (3') взаимодействия этих радикалов с исходными реагентами и мономолекулярной реакцией распада радикалов CH_3O (3) определяется показатель направленного превращения исходного углеводорода в метанол.

**ՈՉ ԻԶՈԹԵՐՄ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿՍԵԿՅԻՈՆ
ՈՒՍԿՏՈՐՈՒՄ ՄԵԹԱՆԻՅ ՄԵԹԱՆՈԼԻ ՕՔՍԻԴԱՏԻՎ
ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ:
ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՈՒՄ ԵՎ ԷՔՍԴԵՐԻՄԵՆՏ
Ա.Ն. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ և Կ.Ն. ՆԵՐԿԱՐԱՐՅԱՆ**

Իրականացվել է մեթանի՝ բնական գազի, մեթանոլի օքսիդատիվ փոխարկման պրոցեսի կինետիկական վերլուծում՝ զուգակցելով մաթեմատիկական մոդելավորումը ֆիզիկական էքսպերիմենտի հետ: Մաթեմատիկական մոդելավորումը կատարվել է մեթանի օքսիդացման մեխանիզմի հիման վրա, որը կառուցված է ըստ ազատ ռադիկալների անմիջական էքսպերիմենտալ տվյալների: Ստացվել են էքսպերիմենտալ տվյալներ, որոնք բնութագրում են պրոցեսի կինետիկական առանձնահատկությունները և հաստատում են մոդելավորման արդյունքները: Ի հայտ են բերվել պրոցեսը բնութագրող հիմնական ցուցանիշներ, որոնք ունեն հիմնական դերակատարում և որոնցով պայմանավորված է պրոցեսի նպատակային ուղղվածությունը:

**KINETIC ANALYSIS OF OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO
METHANOL AT NON-ISOTHERMAL CONDITIONS IN TWO-SECTIONAL
FLOW REACTOR. MODELING AND EXPERIMENT**

A. A. MANTASHYAN and K. G. NERKARARYAN

A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics of NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: adolph@ichph.sci.am

Methane oxidation conversion at non-isothermal condition in two-sectional flow reactor, with separate heating of each section, has been experimentally studied.

In the first section the initiation step of oxidation processes at relatively high temperature and short residence time takes place. Then reactive gases continuously pass to the second section of the reactor. In this section oxidation process proceeds already at

lower temperature. At that it becomes possible to study the oxidation processes at lower temperature. The results of experiments show that the methanol/formaldehyde ratio rises with temperature decrease in the second section of the reactor.

The modeling of the chemical mechanism of methane oxidation based on direct experimental data on free radicals, which was developed previously, has been used for kinetic analysis. The results of modeling are in agreement with experimental data.

They also allow to conclude that temperature decrease leads to methanol/formaldehyde ratio increase.

The major parametric characteristics that can play a key role in the course of the process have been established. Conclusion is drawn – methane oxidative conversion to methanol has to be realized at high pressure of methane for less oxygen content in reaction mixtures.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Christian Lund Rasmussen, Peter Geaborg.* // Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, v. 47(17), p. 6579.
- [2] *Gesser H.D., Nutzer N.* // Chemical Reviews, 1985, v. 85(4), p. 235.
- [3] *Поладян Е.Ф., Григорян Г.Л., Хачатрян Л.А., Манташян А.А.* // Кинетика и катализ, 1976, т. 17, №2, с. 304.
- [4] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Нуазян О.М.* // Журнал физической химии, 1977, т. 51, №2, с. 341.
- [5] *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentev S.D.* // Combustion and Flame, 1981, v. 43, p. 221.
- [6] *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958.
- [7] *Штерн В.Я.* Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд. АН СССР, 1960.
- [8] *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. М., Мир, 1968.
- [9] *Мусеридзе М.Д., Манташян А.А., Налбандян А.Б.* // Арм. хим. ж., 1966, т. 19, с. 21.
- [10] *Манташян А.А., Бейбутян М.А., Саакян А.С., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1972, т. 202, №1, с. 120.
- [11] *Parkes D.* // Intern. J. Chem. Kinet., 1997, v. 9, p. 451.
- [12] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 1996, т. 15, №4, с. 75.
- [13] *Mantashyan A.A.* // Chem.Phys.Rep., 1996, v.15, №4, p. 545.
- [14] *Манташян А.А., Саркисян Л.А.* // Химическая физика, 2000, т. 19, №2, с. 115.
- [15] *Mantashyan A.A., Sarkisyan L.S.* // Chem.Phys.Rep., 2000, v.19, №2, p. 419.
- [16] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Нуазян О.М.* // Арм. хим. ж., 1978, т. 31, с. 49.
- [17] *Tyndall G.S., Wallington T.S., Ball S.C.* // J. Phys. Chem. A, 1998, v. 102, p. 2547.
- [18] *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1989, v. 18, №3, p. 881, 1997, v. 26, p. 521.
- [19] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Сукиасян А.А.* // Кинетика и катализ, 1989, т. 30, №2, с. 272.
- [20] *Сукиасян А.А., Хачатрян Л.А., Манташян А.А.* // Кинетика и катализ, 1989, т. 30, №2, с. 277.
- [21] *Mantashyan A.A.* // Combustion and Flame, 1998, v. 112, №1/2, p. 261.
- [22] *Гукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А.* // Физика горения и взрыва, 1976, т. 12, №5, с. 789.
- [23] *Mantashyan A.A.* Twenty Fifth Symposium (Intern.) on Combustion. Pitsburg, Pensilvania, Combustion Institute, 1994, p. 927.