

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №5, 2007 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА В МЕТАНОЛ В
ДВУХСЕКЦИОННОМ РЕАКТОРЕ. ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ

А. А. МАНТАШЯН и Н. Р. ХАЧАТУРЯН

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

Поступило 15 XI 2007

Изучена избирательность окислительного превращения метана в метанол при различных параметрах (CH_4/O_2 ; P , T) в неизотермическом режиме осуществления процесса в проточном двухсекционном реакторе. Показано, что при повышенной температуре в первой секции $T_1=500^\circ\text{C}$ и пониженных температурах T_2 во второй секции избирательность процесса по метанолу возрастает с понижением температуры во второй секции и повышением давления реагирующей смеси. Установлено, что подход позволяет осуществлять процесс даже при $T_2=350^\circ\text{C}$ уже при давлении реагирующей смеси 550 *Torr*. В этих условиях соотношение метанол - формальдегид максимально и превышает в 2,7 раз значения при $T_1= T_2 = 500^\circ\text{C}$. Показано, что уменьшение содержания кислорода в исходной реагирующей смеси также способствует увеличению избирательности по метанолу. Полученные экспериментальные результаты находятся в полном согласии с механизмом окисления метана, согласно которому, метанол и формальдегид образуются в конкурирующих реакциях метоксильных (CH_3O) радикалов.

Рис. 7, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Недавно были проведены исследования по окислительному превращению метана (природного газа) в метанол в двухсекционном проточном реакторе, позволяющем осуществлять процесс в непрерывном неизотермическом режиме – с различными температурами секций [1-2]. В первой секции при повышенной температуре осуществлялась стадия инициирования процесса (реализация периода индукции), и реагирующая смесь через узкую соединительную трубку поступала во вторую секцию с пониженной температурой, где имело место дальнейшее развитие процесса. В результате процесс в целом протекал непрерывно в неизотермическом режиме, что позволяло реализовать окисление метана в условиях, благоприятствующих изменению

соотношения метанол-формальдегид в пользу метанола, т. е. в условиях повышенной избирательности процесса по метанолу. Таким образом, в [1] было установлено, что подход позволяет осуществлять процесс при существенно пониженных температурах и малых временах контакта, при которых процесс в обычном изотермическом режиме практически не протекает. Однако в этой работе опыты проводились при низком давлении реагирующей смеси (120 *Torr*) и лишь одном соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$.

В настоящей работе ставилась задача изучения процесса в более широком диапазоне изменения параметров: состава реагирующей смеси, давления и температуры ($\text{CH}_4:\text{O}_2$; P , T), т.е. поиска наиболее благоприятных условий по избирательности процесса и направленности его на образование метанола.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились на вакуумной проточной установке. Двухсекционный реактор был выполнен из кварцевого стекла и состоял из двух цилиндров с одинаковым диаметром, но разной длиной ($d_1 = d_2 = 3 \text{ см}$; $l_1 = 15 \text{ см}$; $l_2 = 30 \text{ см}$), что позволяло иметь разные времена контакта в секциях. Секции были присоединены последовательно посредством трубки малого диаметра ($d = 0,8 \text{ см}$), обеспечивающей быстрое поступление реагирующей смеси из первой секции с более высокой температурой во вторую с пониженной температурой. Секции подогревались отдельно терморегулируемой электропечью. Температура секций поддерживалась постоянной на протяжении всего эксперимента. Температура в реакторе (в каждой секции в отдельности) измерялась с помощью тонких хромель-алюмелевых термопар, помещенных в реактор в тонкостенных кварцевых чехлах. Основные продукты реакции и исходные реагенты анализировались хроматографически. Формальдегид анализировался фотоколориметрически с использованием хроматроповой кислоты. Методика эксперимента более подробно описана в [1].

Во всех опытах температура в первой секции поддерживалась постоянной – $T_1 = 500^\circ\text{C}$. Процесс во второй секции реализовывался при $T_2 = 500, 475, 450, 400$ и 350°C . Скорость поступления реагирующей смеси в реактор во всех опытах была постоянной, поэтому время контакта в первой секции также было постоянным и составляло $\tau_1 = 30 \text{ с}$. Во второй секции при $T_2 = T_1 = 500^\circ\text{C}$ оно составляло $\tau_2 = 60 \text{ с}$ и менялось с изменением температуры пропорционально $\frac{T_1}{T_2}$, что составляло при $T_2 = 475^\circ\text{C}$ – $\tau_2 = 62 \text{ с}$; 450°C – $\tau_2 = 64 \text{ с}$; $T_2 = 400^\circ\text{C}$ – $\tau_2 = 68 \text{ с}$; $T_2 = 350^\circ\text{C}$ – $\tau_2 = 74 \text{ с}$.

Изучались метан-кислородные смеси трех составов – $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5; 1:1; 1:2$ при пяти различных давлениях $P = 120, 250, 350, 450, 550 \text{ Torr}$.

Реагирующая смесь готовилась и хранилась в стеклянных колбах. Оттуда она поступала в реактор при более низких давлениях. Скорость газового потока и давление в реакторе регулировались с помощью стеклянных игольчатых вентилях. Давление во всех

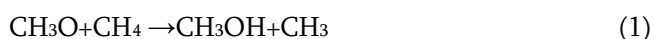
узлах установки – в реакторе, коммуникациях и коллекторе, измерялось с помощью ртутных манометров.

В опытах использовался природный газ – метан, в металлических баллонах, не содержащий добавки адорантов. Перед набором в стеклянные емкости установки газ сжижался в стеклянной ловушке при температуре жидкого азота. Парообразная фракция откачивалась несколько раз, и содержимое ловушки испарялось в емкости. Остаток в ловушке откачивался. Таким образом, в емкости набирался газ – метан, практически не содержащий примеси. Хроматографический анализ очищенного таким путем газа – метана, не показывал наличие примесей других углеводородов.

Кислород также брался из металлических баллонов и очищался тем же способом. Исходный кислород в баллонах содержал примеси азота, которые с легкостью удавалось испарять и откачивать при сжижении кислорода в ловушках при температуре жидкого азота.

Результаты и их обсуждение

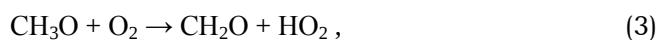
Необходимость осуществления окислительного превращения метана в метанол при пониженных температурах с целью повышения избирательности процесса диктуется механизмом реакции окисления метана, согласно которому, метанол и формальдегид образуются в конкурирующих реакциях метоксильных радикалов [4-7] с существенно отличающимися энергиями активации. В силу этого понижение температуры должно сильнее тормозить протекание элементарной реакции с большей энергией активации. Согласно механизму [4-7], метанол образуется по реакции



с энергией активации $E_1 = 11 \text{ ккал/моль}$ [8-11], а формальдегид – по реакции



со значительно более высокой энергией активации $E_2 = 25 \div 28 \text{ ккал/моль}$ [8-11]. Такое сильное отличие в энергиях активации должно заметно изменить соотношение метанол-формальдегид с изменением температуры. Это изменение будет пропорционально $\exp(\Delta E/RT)$, где $\Delta E = E_1 - E_2$. При значении, например $\Delta E = 10 \text{ ккал/моль}$, понижение температуры от 500 до 350°C, т.е. на 150°C, может привести к изменению соотношения метанол-формальдегид в 3,16 раз. Однако следует отметить, что формальдегид образуется из тех же метоксильных радикалов также и по другой реакции:



которая протекает с константой скорости 10^{-13} см^3 [9], практически без энергии активации. Этот канал образования формальдегида будет слабо зависеть от температуры и зависит от содержания кислорода в реагирующей смеси. С учетом всех каналов превращения радикалов CH_3O отношение скоростей образования метанола и формальдегида – α , представится выражением:

$$\alpha = \frac{V_1}{V_2 + V_3} = \frac{K_1[CH_3O][CH_4]}{K_2[CH_3O] + K_3[O_2][CH_3O]} = \frac{K_1[CH_4]}{K_2 + K_3[O_2]} \quad (a)$$

Это выражение, отражая основные каналы образования метанола и формальдегида, может предсказать влияние различных параметров на избирательность процесса по метанолу α , таких, как температура, состав реагирующей смеси ($CH_4 : O_2$), давление ($P_{исх}$). Конечно, для полноты необходимо учесть и другие возможные каналы превращения с участием радикалов CH_3O , а также формальдегида и метанола: реакцию $CH_3O + CH_2O \rightarrow CH_3OH + HCO$, которая будет способствовать накоплению метанола и снижению концентрации формальдегида; другие реакции расхода формальдегида, например, $CH_2O + H$ (или OH) $\rightarrow HCO + H_2$ (или H_2O) и т.д. Конечно, учет всех этих каналов внесет некоторую корректуру в оценку α . Однако определяющим зависимость α от основных параметрических факторов (P , T , $CH_4:O_2$) будет выражение (а).

Эксперименты показывают, что с повышением давления реагирующей смеси окислительный процесс удается осуществлять при более низких температурах T_2 во второй секции, а с понижением температуры возрастает соотношение метанол-формальдегид α . Если при $P = 120 \text{ Torr}$ и температуре ниже $T_2 = 450^\circ C$ процесс не протекает с заметной скоростью, как это было отмечено также в [1, 2], то с повышением давления реагирующей смеси процесс удается осуществлять при более низких температурах. Так, при $P = 550 \text{ Torr}$ и $T_2 = 350^\circ C$ процесс протекает при всех изученных составах реагирующей смеси $CH_4:O_2 = 1:2; 1:1; 1:0,5$, и наблюдаются наиболее высокие значения α .

Построенные на основе экспериментальных данных зависимости α от температуры во второй секции T_2 при постоянной температуре в первой секции $T_1 = 500^\circ C$ и различных давлений в реакторе для трех различных составов реагирующей смеси приводятся на рис. 1-3. Как видно из приведенных данных, действительно, во всех случаях при повышенных температурах, в частности, когда во второй секции температура максимальная и $T_1 = T_2 = 500^\circ C$, α минимальная ($\alpha < 1$), а с понижением температуры во второй секции α возрастает, достигая максимального значения при наиболее низкой температуре во второй секции. Важно отметить, что с повышением давления превращения наблюдаются при более низких температурах.

Если сравнивать результаты при этих параметрах для трех смесей, то наиболее высокие значения α получены для бедной кислородом смеси. Так, если в этом случае $\alpha = 2,73$, то для более богатой кислородом смеси $CH_4:O_2 = 1:1 - \alpha = 2,3$, а при $CH_4:O_2 = 1:2 - \alpha = 2$.

Интересно, что при $T_1=T_2=500^\circ\text{C}$ отличия α для смесей разного состава минимальны и возрастают с понижением температуры во второй секции T_2 . Кривые для разных составов как бы расходятся. Эта картина наблюдается во всех случаях, при всех давлениях. При этом более высоко проходят кривые для смесей с минимальным содержанием кислорода $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:0,5$ (кр. 1, рис. 1-3), наиболее низкие значения (α при всех температурах получены для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$ (кр. 3, рис. 1-3).

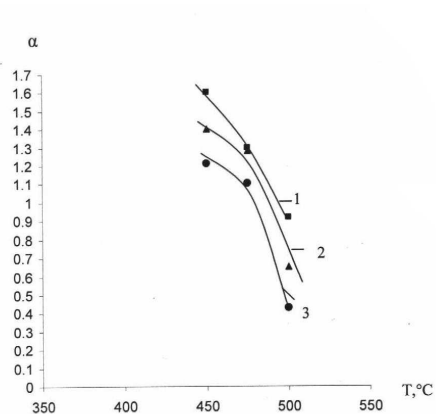


Рис. 1. Зависимость α от температуры для смесей $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$ – (1); $1 : 1$ – (2); $1 : 2$ – (3) при давлении $P_{\text{исх}} = 120 \text{ Torr}$.

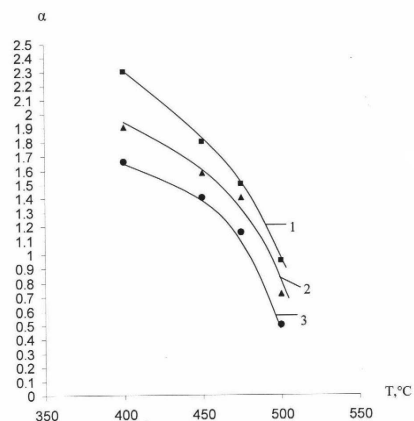


Рис. 2. Зависимость α от температуры для смесей $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$ – (1); $1 : 1$ – (2); $1 : 2$ – (3) при давлении $P_{\text{исх}} = 350 \text{ Torr}$.

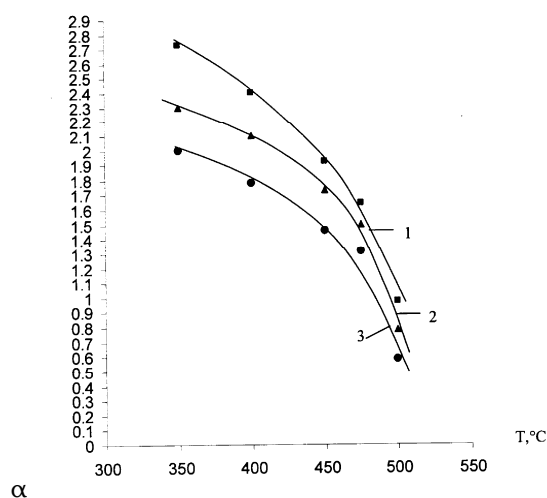


Рис. 3. Зависимость α от температуры для смесей $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$ – (1); $1 : 1$ – (2); $1 : 2$ – (3) при давлении $P_{\text{нск}} = 550 \text{ Torr}$.

Как видим из представленных на рис. 1-3 данных, температурные зависимости α при всех давлениях и составах реагирующей смеси имеют одинаковый характер. Эта зависимость не описывается обычной экспоненциальной функцией и имеет более сложную природу. Очевидно, это связано с тем, что выражение (а) в знаменателе имеет два слагаемых, т.е. представляет сумму двух экспонент, поэтому α в целом не может описываться простой экспонентой. При условии, когда $K_2 > K_3[\text{O}_2]$, т.е. когда членом $K_3[\text{O}_2]$ можно пренебречь по сравнению с K_2 , уравнение (а) примет вид:

$$\alpha = \frac{K_1[\text{CH}_4]}{K_2}, \quad (\text{b})$$

и тогда проявит определенную экспоненциальную зависимость от температуры

$$\alpha' = \frac{K_1^0 \exp(-E_1/RT)[\text{CH}_4]}{K_2^0 \exp(-E_1/RT)} = \frac{K_1^0[\text{CH}_4]}{K_2^0} \exp(\Delta E/RT), \quad (\text{b})$$

где $\Delta E = E_2 - E_1$. Такая зависимость может наблюдаться при повышенных температурах, когда K_2 возрастает больше, чем K_3 в силу отличия энергий активации ($E_2 \gg E_3$), принимает высокие значения, и скорость образования формальдегида по этому каналу превосходит скорость образования по реакции (3). С понижением температуры скорости каналов (2) и (3) будут сравниваться и станут соизмеримы. Тогда знаменатель дроби в выражении (а) будет в виде слагаемых и в целом α не будет описываться единой экспоненциальной функцией. Лишь при очень низких температурах, если K_2 станет пренебрежимо малой величиной по сравнению с $K_3[\text{O}_2]$, т.е. основным каналом

образования формальдегида будет реакция (3), α вновь может описываться экспоненциальной функцией. Действительно, при $K_2 > K_3[O_2]$ уравнение (а) примет вид:

$$\alpha'' = \frac{K_1[CH_4]}{K_3[O_2]}, \quad (c)$$

и будет иметь экспоненциальную зависимость от температуры:

$$\alpha'' = \frac{K_1^0 \exp(-E_1/RT)[CH_4]}{K_3^0 \exp(-E_3/RT)[O_2]} = \frac{K_1^0[CH_4]}{K_3^0[O_2]} \exp(-\Delta E/RT), \quad (c')$$

где $\Delta E = E_1 - E_3$. Так как энергия активации реакции (3) очень мала ($E_3 \ll E_1$) или равна нулю, то температурная зависимость α практически будет определяться температурной зависимостью константы скорости реакции (1) – образования метанола, т.е. $\Delta E \approx E_1$.

Таким образом, температурная зависимость α не может описываться единой экспоненциальной функцией типа $\exp(-E/RT)$ во всем интервале температур. Отметим также, что знаменатель дроби в выражении (а) зависит не только от температуры, но и от концентрации кислорода, что будет, в свою очередь, влиять на соотношение $K_2 + K_3[O_2]$ и определять область температур, при которой $K_3[O_2] \geq K_2$ или наоборот $K_2 \geq K_3[O_2]$. Поэтому с увеличением содержания кислорода в реагирующей смеси, т.е. с усилением канала (3) (образования формальдегида) α при постоянной температуре будет уменьшаться. Действительно, как видно из данных рис. 1-3, во всех случаях, при всех температурах и давлениях, α тем выше, чем меньше содержание кислорода в реагирующей смеси.

Трансформация экспериментальных данных (рис.1-3) в координатах Аррениуса ($\lg \alpha - \frac{1}{T}$) для $P = 550 \text{ Torr}$ для смеси $CH_4:O_2 = 1:0,5$ приводится на рис. 4. Как видим,

экспериментальные данные в этих координатах не могут описываться единой прямой, как и следовало ожидать, согласно выводам, сделанным на основании уравнения (а). Тем не менее, их можно условно разделить на две области, в каждой из которых соблюдается линейная зависимость, и точки коррелируются прямыми с разными наклонами. В области высоких температур (450°C и выше) угловой коэффициент прямой существенно выше, чем в области низких температур, и приводит соответственно к двум разным значениям энергии активации: $E \sim 11,5$ и $\sim 2,3 \text{ ккал/моль}$. В области высоких температур, когда $K_2 \gg K_3[O_2]$ и α будет определяться выражением (b), разность энергии активации $\Delta E = E_1 - E_2$ в экспоненте будет иметь положительный знак и величину не менее 10 ккал/моль. Наклон прямой экспериментальных данных в координатах Аррениуса при всех составах и давлениях приводят примерно к такой величине.

Однако видно, что можно провести и другие прямые с другими наклонами и получать разные значения энергии активации. В целом данные рис. 4 показывают, что в изученной области температур α не описывается единой экспоненциальной функцией.

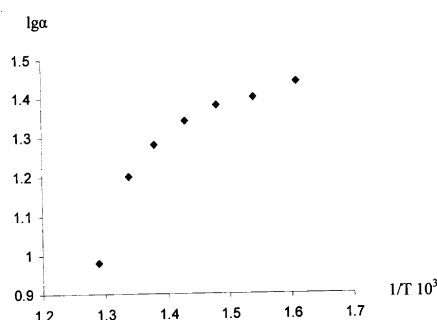


Рис. 4. Логарифмическая анаморфоза α в координатах $\lg \alpha - \frac{1}{T}$ для смесей $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$ при $P_{\text{исх}} = 550 \text{ Torr}$.

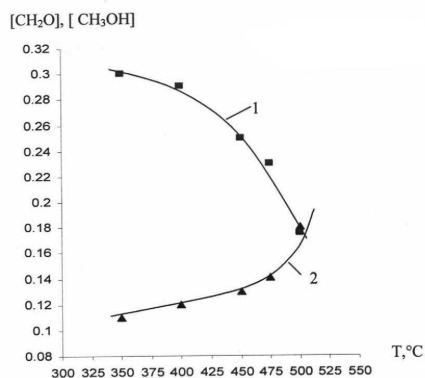


Рис. 5. Температурная зависимость выхода продуктов реакции для смеси $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$ при $P_{\text{исх}} = 550 \text{ Torr}$: 1 – метанола; 2 – формальдегида.

На рис. 5 приводится температурная зависимость выхода метанола и формальдегида при $P = 550 \text{ Torr}$ для реагирующего состава $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$. Как видим, выход метанола возрастает с понижением температуры, а формальдегида, наоборот, с повышением температуры. Строго говоря, эти данные получены не только при разных температурах в реакторе (T_2), но и несколько отличающихся временах контакта, которые меняются во второй секции при переходе от одной температуры к другой пропорционально $\frac{T_1}{T_2}$. Тем

не менее, они отражают качественную картину влияния параметров на выход метанола и формальдегида. Зависимости α от температуры, приведенные на рис. 1-3, построены на основании таких данных, полученных при разных давлениях и составах реагирующей смеси. Данные рис. 5 наглядно демонстрируют, что α с понижением температуры растет, т.к. при этом увеличивается выход метанола и падает выход формальдегида в соответствии с механизмом образования этих продуктов и выражений (а) и (б). При этом температурная зависимость выхода формальдегида в области низких температур очень слабая, и температурная зависимость α в основном определяется температурной зависимостью выхода метанола. Слабая температурная зависимость выхода формальдегида может свидетельствовать о том, что с понижением температуры действительно тормозится канал его образования по реакции (2) и начинает доминировать канал (3), который имеет слабую температурную зависимость или вообще не имеет. Аналогичные данные были получены для всех давлений и составов. Именно на их основе построены зависимости α от температуры для различных давлений и составов реагирующей смеси.

Зависимость α от концентрации $[\text{CH}_4]$ и давления реагирующей смеси, согласно выражению (а), должна быть линейной. Построенные на основе экспериментальных данных эти зависимости, полученные при $T_2 = 450^\circ\text{C}$, представлены на рис. 6, 7. Как видим, эти зависимости действительно выполняются. Следует отметить, что ранее в [12] была установлена линейная зависимость максимальной концентрации метанола от концентрации метана в реакции окисления метана в статических условиях.

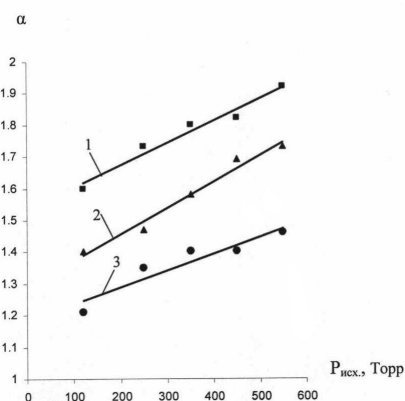
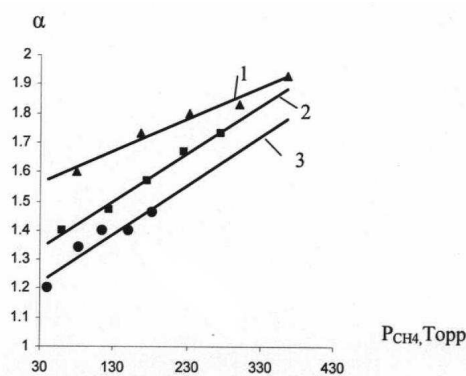


Рис. 6. Зависимость α от концентрации CH_4 для смесей $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$ (1); $1 : 1$ (2); $1 : 2$ (3). $T_2=450^\circ\text{C}$.
Рис. 7. Зависимость α от общего давления для смесей $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$ (1); $1 : 1$ (2); $1 : 2$ (3). $T_2=450^\circ\text{C}$.

Таким образом, совокупность полученных данных показывает, что предложенный подход для осуществления окислительных процессов, протекающих по цепному механизму, в неизотермических условиях в двухсекционном реакторе позволяет проиницировать реакцию при повышенных температурах, малых временах контакта и в непрерывном проточном режиме обеспечить ее дальнейшее протекание при более низких температурах во второй секции. Установлено, что в соответствии с предложенным ранее механизмом окисления метана с понижением температуры возрастает соотношение метанол-формальдегид в пользу метанола, т.е. возрастает избирательность процесса по метанолу, что представляется важным на пути научно обоснованного решения проблемы прямого, некаталитического окисления природного газа в метанол.

Следует отметить, что избирательность процесса возрастает не только за счет торможения основного канала образования формальдегида реакции (2) при пониженных температурах, но и возрастания выхода метанола. Наряду с этим с понижением температуры уменьшается выход таких продуктов, как CO и CO_2 . Это означает, что понижение температуры способствует в целом возрастанию селективности процесса.

В таблице для сравнения приводятся данные по выходу метанола и таких продуктов, как CO , CO_2 и H_2 , при различных температурах.

Таблица

Выход продуктов окисления метана при $P_{\text{исх.}}=550 \text{ Торр}$, $T_1=500^\circ\text{C}$ и разных температурах T_2 , времени контакта в первой секции $\tau_1=30 \text{ с}$

T, °C	CH ₄ :O ₂	Выход продуктов, Торр					Расход CH ₄ , %	τ_2 , с.
		CH ₃ OH	CH ₂ O	H ₂	CO	CO ₂		
475	1:0,5	0,23	0,14	0,07	8,5	5,5	4,6	62
	1:1	0,24	0,17	0,13	13	7	8	
	1:2	0,21	0,16	0,18	25	15	24	
450	1:0,5	0,25	0,13	0,06	6	4,5	4,2	64
	1:1	0,26	0,15	0,12	8	5	5,4	
	1:2	0,22	0,15	0,17	17	11	19	
400	1:0,5	0,29	0,12	0,05	5,5	4	3	68
	1:1	0,27	0,13	0,11	7,5	3,5	4,5	
	1:2	0,25	0,14	0,14	13	5,5	16	
350	1:0,5	0,3	0,11	0,045	5,2	3,5	2,8	74
	1:1	0,28	0,13	0,1	6	4	4,2	
	1:2	0,27	0,135	0,12	9,5	5	15	

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՄԵԹԱՆՈՒԻ ՈՉ ԻՋՈՑԵՐՄ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿՄԵԿՑԻՈՆ ՌԵԱԿՏՈՐՈՒՄ: ՊԱՐԱՄԵՏՐԻԿ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Ն. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ն. Ռ. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ

Հետազոտվել է մեթանի օքսիդացման ընտրողականությունը ըստ մեթանոլի, տարբեր պարամետրերի դեպքում ($\text{CH}_4:\text{O}_2$, P , T), ոչ իզոթերմ պայմաններում, երկսեկցիոն հոսքային ռեակտորում: Ցույց է տրվել, որ առաջին սեկցիայում՝ առավել բարձր ջերմաստիճանում՝ $T_1=500^\circ\text{C}$, երկրորդ սեկցիայում ջերմաստիճանի իջեցմամբ պրոցեսի ընտրողականությունը ըստ մեթանոլի աճում է, դրան նպաստում է նաև ռեակտորի խառնուրդի ելային ճնշման բարձրացումը: Հաստատվել է, որ այս մոտեցումը թույլ է տալիս իրականացնել պրոցեսը անգամ $T_2=350^\circ\text{C}$, $P=550 \text{ Տորր}$ պայմաններում: Այս պայմաններում մեթանոլ / ֆորմալդեհիդ հարաբերությունը առավելագույն է և 2,7 անգամ գերազանցում է այն արժեքին, երբ $T_1=T_2=500^\circ\text{C}$: Ցույց է տրվել, որ ելային խառնուրդում թթվածնի քանակության նվազեցումը բերում է պրոցեսի ընտրողականության բարձրացմանը ըստ մեթանոլի: Ստացված էքսպերիմենտալ տվյալները լիովին համապատասխանում են մեթանի օքսիդացման մեխանիզմին, ըստ որի մեթանոլը և ֆորմալդեհիդը առաջանում են մեթոքսիլ ռադիկալներից մրցակցային ռեակցիաներում:

**NON ISOTHERMAL OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE
TO METHANOL IN THE TWO SECTION REACTOR.
PARAMETRICAL DEPENDENCY**

A. A. MANTASHYAN and N. R. KHACHATURYAN

Selectivity of oxidative conversion of methane to methanol under non isothermal conditions in the two section reactor at the different parameters ($\text{CH}_4:\text{O}_2$, P, T) has been studied. It was shown when in the first section the temperature is high and equals $T_1=500^\circ\text{C}$ and at the low temperatures in the second section even at the $T_2=350^\circ\text{C}$ the process takes place. In this conditions the ratio of methanol / formaldehyde is maximal and 2,73 times more compare with $T_1=T_2=500^\circ\text{C}$. It was established that decreasing oxygen concentration in the initial mixture assists rising methanol selectivity. Obtained results are in a good agreement with the previously suggested methane oxidation mechanism, according which methanol and formaldehyde formed from competitive reactions of methoxy radicals.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А., Хачатурян Н.Р.* // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №4, с. 852.
- [2] *Манташян А.А., Хачатурян Н.Р.* // Горение и плазмохимия, 2007, т. 5, №3, с.168.
- [3] *Манташян А.А.* Автореф.дисс. “Исследование кинетики и механизма окисления углеводородов в газовой фазе методом вымораживания радикалов” доктора хим. наук. М., ИХФ АН СССР, 1974.
- [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] *Кандратьев В.Н.* // В спр. “Константы скорости газофазных реакций”. М., Наука, 1971.
- [11] *Batt L.L., McGulloch R.D.* // Int. J. Chem. Kin., 1976, №8, p.491.
- [12] *Ниязян О.М., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №6, с. 421.