

Прямое газофазное окисление природного газа при высоких давлениях в метанол и другие оксигенаты

В.С.Арутюнов, В.Я.Басевич, В.И.Веденеев

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2156*

Рассмотрены опубликованные экспериментальные данные по прямому газофазному окислению природного газа (метана) в метанол, результаты кинетического моделирования процесса, его механизм и наиболее характерные особенности. Обсуждены перспективы промышленного использования и важнейшие направления дальнейших исследований.

Библиография — 146 ссылок.

Оглавление

I. Введение	211
II. Современное состояние технологии химической переработки природного газа	212
III. Основные экспериментальные данные по прямому окислению метана при высоких давлениях	212
IV. Окисление гомологов метана при высоких давлениях	221
V. Механизм окисления метана при высоких давлениях	223
VI. Анализ результатов кинетического моделирования окисления метана при высоких давлениях	227
VII. Техничко-экономические аспекты прямого окисления природного газа в метанол	236
VIII. Перспективные направления научных исследований по проблеме прямого окисления природного газа	238
IX. Заключение	239

I. Введение

Прямое окисление природного газа (метана) в метанол (ПОММ) — один из перспективных путей решения проблемы конверсии природного газа в более легко транспортируемые виды топлива и химические продукты. Процесс может быть осуществлен как в присутствии гетерогенного катализатора, так и в гомогенных условиях. В последнем случае для обеспечения достаточно высокого выхода целевого продукта необходимы давления, превышающие 50 атм. Обширная литература по газофазному окислению метана при высоких давлениях,^{1–65} в том числе многочисленные работы последних лет, позволяют говорить о сформировавшемся научном направлении, содержанием которого является изучение химических основ процесса, а перспективной задачей — разработка конкурентоспособного метода прямой переработки природного газа.

После установления принципиальной возможности получения ценных кислородсодержащих продуктов (оксигенатов)

прямым окислением метана^{1–3} появились работы^{4–7}, в которых была показана возможность достижения высокой селективности образования метанола путем прямого газофазного окисления метана при высоких давлениях. Предпринимались усилия по повышению выхода этих продуктов и созданию промышленных процессов их получения. Еще в 1905 г. был получен один из первых патентов⁸ по каталитическому окислению метана в оксигенаты (формальдегид, метанол, муравьиную кислоту и др.), а в 1929 и 1930 гг. был запатентован первый каталитический процесс, осуществляемый при высоком давлении.^{9,10} В настоящее время действующих промышленных установок по прямому окислению природного газа в метанол нет, однако во время Второй мировой войны на этот процесс приходилось более четверти годового производства метанола и формальдегида в США.^{11,12}

Сейчас интерес к этому процессу вновь возрос в связи с повышением роли природного газа в мировом энергобалансе и острой потребностью ведущих индустриальных стран в экологически чистых моторных топливах, а также в связи с появлением экспериментальных данных⁶⁶, указывающих на возможность достижения очень высокой селективности образования метанола.⁶⁵

Проблема неполного газофазного окисления метана в метанол при высоких давлениях нашла отражение в ряде работ обзорного характера, начиная с монографии²⁰, в которой были подведены итоги более чем полувековых исследований механизма окисления углеводородов, и кончая более современными, хотя и не столь фундаментальными обзорами^{65–67}. Подробный и квалифицированный обзор работ по проблеме ПОММ, выполненных до 1991 г., содержится в малодоступной публикации⁶⁸. Однако назрела необходимость анализа всей совокупности накопленных результатов с позиций современных представлений о кине-

В.С.Арутюнов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории окисления углеводородов ИХФ РАН.
E-mail: kinet@glas.apc.org

В.Я.Басевич. Доктор технических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории.

В.И.Веденеев. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией.

Области научных интересов авторов: окисление, пиролиз и галогенирование углеводородов, кинетика и механизм цепных газофазных реакций.

Дата поступления 28 марта 1995 г.

тике этого процесса для выявления наиболее важных направлений дальнейших исследований.

Мы не будем здесь рассматривать обширный массив работ по окислению углеводородов при низких давлениях, а также по каталитическому окислению метана в метанол и другие оксигенаты, тем более, что по этому вопросу имеется ряд подробных современных обзоров^{69–75}. Сделанные в настоящем обзоре выводы о технологических перспективах прямого газофазного окисления сохраняют свое значение и для случая гетерогенно-каталитического окисления метана, которое не обеспечивает более высоких по сравнению с газофазным процессом выходов ценных кислородсодержащих продуктов.

II. Современное состояние технологии химической переработки природного газа

Высокая прочность связей C—H в молекуле метана — основном компоненте природного газа — значительно затрудняет его использование в технологических процессах, которые, как правило, требуют достаточно высоких температур и давлений. Поэтому до последнего времени природный газ применяли в качестве сырья лишь в небольшом числе технологических процессов. В России доля природного газа, используемого как сырье и моторное топливо, крайне мала (соответственно 2.0–2.5 и 0.5%).⁷⁶

Природный газ применяют преимущественно для получения синтез-газа и водорода. Именно возможность превращения его в эти важнейшие полупродукты уже сейчас делает природный газ важнейшим источником для производства разнообразных органических веществ. Из других процессов можно упомянуть производство хлорпроизводных метана, сильной кислоты и ацетилена.⁷⁷

Гораздо более широкое применение находят сжижаемые компоненты природного газа. В настоящее время в мире из природного газа вырабатывается в сутки примерно 750 тыс. м³ сжиженных углеводородов, что составляет 7.3% от суммарного мирового производства жидких углеводородов. В США на газовый конденсат и другие сжиженные компоненты природного газа приходится около 18% всего производства жидких углеводородов и около 70% сырья для получения этилена и других базовых продуктов нефтехимии. При современных тенденциях развития добычи нефти и природного газа на долю сжиженных компонентов природного газа к концу 90-х годов будет приходиться 25–30% от всех жидких углеводородов, производимых в США.⁷⁸

Помимо сжиженных углеводородов целевыми продуктами газопереработки являются моторные топлива, метанол и другие оксигенаты, включая высокооктановые компоненты моторных топлив. Однако до сих пор в мире имеется лишь несколько действующих производств по переработке природного газа в моторные топлива, которые основаны на его предварительном превращении в синтез-газ; сегодня это наиболее разработанная технология получения химических продуктов из природного газа. Но перспективность превращения метана в синтез-газ, а затем в продукты синтеза Фишера–Тропша или метанол трудно обосновать, так как синтез-газ может быть получен и из более дешевых углеродсодержащих материалов. Кроме того, высокая стоимость этих процессов и ряд технологических проблем не способствуют поддержанию широкого интереса к ним.

Неопределенность с будущими источниками нефтяного сырья и ужесточение законов по охране окружающей среды создают реальную перспективу использования огромных ресурсов природного газа для производства традиционной продукции нефтехимии. Было бы желательно научиться переводить относительно неудобный газообразный продукт в более универсальное сырье. Наиболее вероятным кандидатом на роль такого сырья является метанол. Поэтому в

данный момент получение и использование метанола — одно из основных направлений научно-исследовательских работ в области промышленного химического синтеза.⁷⁹

Несмотря на прогнозируемый бурный рост потребления метанола для получения метил-*трет*-бутилового и других эфиров, промышленные фирмы пока воздерживаются от строительства новых крупных мощностей по производству метанола. Главными причинами являются боязнь создания избыточных мощностей и недостаток финансовых средств.⁸⁰ По нашему мнению, такая сдержанность производителей в немалой степени объясняется сложностью существующих технологических процессов,⁸¹ их капиталоемкостью и низкой рентабельностью, что вызывает естественное нежелание рисковать крупными инвестициями, учитывая возможную недогрузку мощностей, как это уже было в 1988–1990 годах. Это фактически отражает назревшую и ясно ощущаемую потребность в смене базовых технологических процессов.

В настоящее время предпринимаются значительные усилия по совершенствованию технологических процессов каталитического синтеза углеводородов и спиртов на основе синтез-газа. Однако даже крупный прорыв в этой области вряд ли способен принципиально изменить ситуацию, так как около 75% себестоимости производства метанола приходится на энергоемкий процесс парового риформинга метана в синтез-газ.⁸² Только повышение степени конверсии синтез-газа в метанол с нынешних ~25% до уровня, близкого к 100%, отказ от циркуляции синтез-газа и переход к использованию вместо кислорода значительно более дешевого воздуха, могли бы существенно повлиять на экономические показатели процесса.⁸³ Поэтому возможность реализации конкурентоспособных по отношению к переработке нефти крупномасштабных процессов на основе природного газа, по-видимому, все же в значительной степени будет зависеть от успехов в разработке технологии прямого превращения метана, без предварительного получения синтез-газа.

Наметились три перспективных пути прямой конверсии природного газа в химические продукты:⁸⁴

- 1) прямое парциальное окисление природного газа в метанол и другие оксигенаты,
- 2) окислительная конденсация природного газа в этан и этилен,
- 3) оксигидрохлорирование природного газа.

Все эти направления имеют свои привлекательные стороны и в совокупности позволяют получить широкий ассортимент наиболее важных химических полупродуктов. Поэтому речь может идти не о конкуренции, а о взаимодополнении, хотя в настоящее время первое направление, безусловно, значительно более разработано и близко к практической реализации.

Создание рентабельного процесса получения метанола из природного газа позволило бы решить три важнейшие проблемы мирового масштаба, а именно транспортировки, обеспечения химической промышленности важнейшим полупродуктом и расширенного производства экологически чистых высокооктановых моторных топлив.

III. Основные экспериментальные данные по прямому окислению метана при высоких давлениях

Проведенные в 30-х годах исследования^{4–6} газофазного окисления метана и других углеводородов при высоких давлениях с целью выяснения принципиального для научных представлений того периода вопроса о роли спиртов в механизме окисления углеводородов впервые показали возможность получения с высокими выходами спиртов и альдегидов непосредственно из алканов. Было обнаружено, что метанол образуется и при атмосферном давлении, в том числе и в течение периода индукции реакции окисления.⁸⁵ И

хотя на отдельных стадиях окисления метана в этих условиях селективность образования метанола может достигать 20%, интегральная селективность, по-видимому, не превышает 5%.⁸⁶ Поэтому высокое давление является принципиальным условием получения метанола прямым окислением метана.

Фактически уже в 30-е годы был примерно обозначен диапазон необходимых условий для осуществления ПОММ: высокое давление (100–135 атм),^{4, 5, 15} умеренная температура (400–450°C)¹⁴ и низкая концентрация кислорода.^{13, 14} Была установлена и реально достижимая селективность образования метанола (до 60%),^{4, 5} а также найдены основные кинетические закономерности процесса: падение селективности образования метанола с ростом концентрации кислорода^{13, 14} и высокое отношение CO/CO₂ в продуктах.³ До настоящего времени основной целью проводимых исследований был поиск условий, позволяющих стабильно и с высокой производительностью получать ценные продукты, выход которых был бы достаточно велик, чтобы успешно конкурировать с другими технологическими процессами. Согласно оценкам,⁸⁷ для этого необходимо, чтобы селектив-

ность образования метанола (или суммы органических продуктов) превышала 75%. В большинстве исследований^{4, 5, 19, 23–26, 31, 39, 40, 46, 48, 60, 62} при конверсии метана свыше 2% селективность образования метанола ($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$) составляла не более 50% (табл. 1, рис. 1). В некоторых работах были получены более высокие значения, до 60–65%^{27, 45} и даже до 95%.^{28, 38, 41, 43, 66} Однако попытка воспроизвести эти результаты пока не удалась,⁴⁰ и в настоящее время причины столь существенного расхождения не ясны.

Мы не будем останавливаться на экспериментальных деталях рассматриваемых работ. Как правило, во всех исследованиях, в которых процесс проводили при очень высоких (тысячи атмосфер)^{23–26} применялись статические реакторы. Позднее стали использовать преимущественно струевые реакторы, которые в большей степени отвечают условиям, необходимым для практической реализации процесса. Опыты проводили в широком диапазоне давлений (1–230 атм) и температур (300–500°C и выше), при временах взаимодействия t_r от долей секунды до десятков минут.

Таблица 1. Селективность образования метанола и формальдегида при конверсии метана.

P , атм	T , °C	[O ₂], %	Конверсия CH ₄ , %	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$, %	$S_{\text{CH}_2\text{O}}$, %	Выход CH ₃ OH, %	t_r , с	Ссылки
106.4	341	11.0		22.3	0.75		720	4
50	430	3.0		51.0	4.1		5	5
50	410	5.0		29.0	1.4		5	5
141	475	4.5	2.51	45.0	3.66	1.13	48	18
141	475	8.7	5.30	29.6	2.48	1.57	48	18
3500	264	7.9	6.29	40.1	0.64	2.52	600	23
40	455	2.04	2.10	59.6	17.04	1.25	~ 0.08	27
40	461	3.2	2.90	54.4	17.0	1.58	~ 0.08	27
40	483	7.2	6.10	34.6	13.83	2.11	~ 0.08	27
65	310	3.85	7.5	95		6	2–1000	28
65	410	7	21	80		17	2–1000	28
100	410–450	2.8		46.0	9.1	~ 2.8 ^a	~ 1 ^a	31
100	410–450	4.0		37.0	11.1	~ 3.4 ^a	~ 1 ^a	31
65.3	456	5.1	8.0	83.0		6.6	~ 150 ^a	38
65.4	456	7.4	11.0	66.5		7.3	~ 150 ^a	38
40	474–498	2.35–3.14	1.3–2.2	43.6–52.1	6.4–13.8	0.73–1.0 ^a	1.2–2.1	39
50	425	4.9		43			100–300	40
70	448	3.3	3.9	67.5	1.8	2.56 ^a	~ 2 ^a	45
20	400	5.0	> 4.6	~ 32			10–100	48
20	440	10.0	> 6.5	~ 32			10–100	48
30	401	2.5	3.1	47.0		1.3–1.5		51
30	407	5.0	4.5	37.7		1.5–1.7		51
30	447	9.5	9.0	23.5		1.9–2.1		51
21–41	300–500	1–5		~ 30		0.5–0.8	3–15	59
50	350–550	1.5		44		1.1	> 10	60
50	350–550	3		32		1.26	> 10	60
50	350–550	6		22		1.8	> 10	60
50	350–550	12		15.5			> 10	60
100	400	2.8		38–42	6.3–7.4		~ 100	62

^a Оценка авторов.

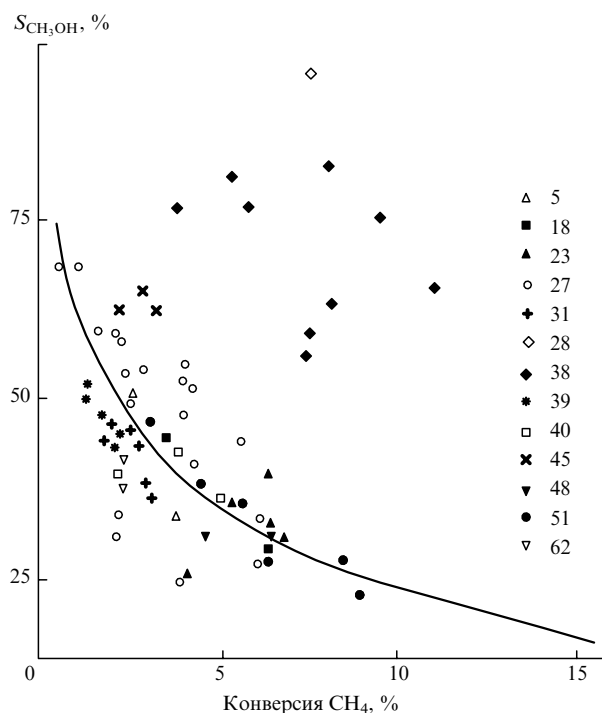


Рис. 1. Зависимость селективности образования метанола от степени конверсии метана. Точки — экспериментальные данные, линия — расчет ($P = 100$ атм, $T = 420^\circ\text{C}$).⁶⁴ Цифрами указаны номера ссылок.

Встречаются и более экзотические случаи: например, исследовалась возможность использования в качестве реактора для проведения ПОММ цилиндра двигателя внутреннего сгорания с высокой степенью сжатия, приводимого в движение электромотором.²¹

1. Влияние давления на выход продуктов неполного окисления метана

Высокая селективность образования метанола является главной особенностью окисления богатых смесей метана с кислородом при высоких давлениях. Другими двумя основными жидкофазными продуктами являются вода и формальдегид. Стабильно обнаруживаются в небольших количествах такие жидкие продукты как этанол (до 1.5–2%), ацетон (до 1%), муравьиная кислота (до 0.8%) (табл. 2).⁶² Отмечено также образование небольших количеств высших спиртов,^{29, 31, 62} альдегидов^{31, 68} и органических кислот.^{25, 29, 31, 68} При окислении газов с высокой концентрацией этана и других алканов выход спиртов, альдегидов и кислот $\text{C}_2\text{—C}_3$ может значительно возрастать (см. гл. IV). Имеется ряд свидетельств образования в процессе окисления метана метилформиата.^{23, 25} Хромато-масс-спектрометрический анализ жидких продуктов неполного окисления метана на полупромышленной установке³¹ показал присутствие небольших количеств (на уровне долей процента) диметилформала и диметилацетала, а также диметилового эфира, однако не установлено, образуются ли они непосредственно в ходе реакции или при взаимодействии уже охлажденных первичных жидкофазных продуктов. Во всяком случае специально предпринятая попытка их обнаружить не увенчалась успехом.⁴ Не дали положительных результатов и неоднократные попытки выявить в продуктах реакции пероксид водорода и органические пероксиды.^{4, 22} Только при атмосферном давлении были найдены следы этих соединений.⁸⁸

Основными газофазными продуктами являются оксиды углерода и водород, причем при высоком давлении выход

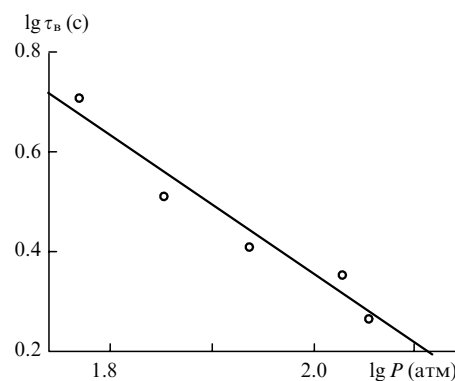


Рис. 2. Зависимость времени задержки самовоспламенения смеси 88% метан + 12% воздух от давления ($T = 406^\circ\text{C}$).²²

монооксида в несколько раз превышает выход диоксида,⁶² хотя последний появляется раньше монооксида.²² При повышении температуры возрастает выход этана и этилена.

Повышение давления интенсифицирует процесс окисления метана, уменьшая время его протекания или начальную температуру. Например, зависимость времени задержки самовоспламенения смеси метан–воздух состава 8.8:1.2 от давления в диапазоне 60–113 атм описывается выражением $\tau_v \sim P^{-1.4}$ (рис. 2),²² а десятикратное повышение давления в струевом реакторе с 5 до 50 атм приводит к понижению с 500 до 400°C температуры, при которой достигается полная конверсия кислорода⁴⁰ (рис. 3). Однако главным следствием окисления богатых смесей метана при высоких давлениях является высокая селективность образования метанола. Рост давления с 10 до 106 атм в 20 раз увеличивал $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$,⁶ а повышение давления с 5 до 50 атм приводит к падению температуры начала регистрации этого продукта с 450 до 375°C .⁴⁰

Результаты⁶² показывают, что суммарный выход жидких продуктов неполного окисления метана монотонно растет с увеличением давления вплоть до 200 атм (рис. 4). Однако концентрации спиртов и ацетона проходят через максимум вблизи 150 атм (рис. 5). Вследствие этого и зависимость выхода метанола имеет слабо выраженный максимум при этих давлениях (рис. 6). Имеются и другие данные о падении

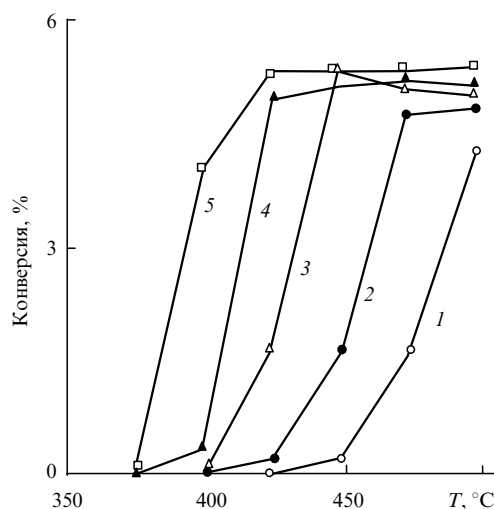


Рис. 3. Зависимость конверсии метана от температуры при давлениях, атм: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 50 (по данным⁴⁰).

Таблица 2. Побочные продукты газофазного окисления метана при высоких давлениях.

P, атм	T, °C	[O ₂], %	H ₂	НСООН	C ₂ H ₅ ОН	CH ₃ СНО	C ₂ H ₆ ^b	C ₂ H ₄ ^b	CH ₃ ОСН ₃	CH ₃ СООН	CH ₃ СОСН ₃	H ₂ O ₂	CH ₃ ООН	НСООСН ₃	CH ₃ СН(ОСН ₃) ₂	Ссылки
48–150	335–393	11.0		+					–			–	–	–	–	4
50	400–430	3.0–5.0		–												5
135	300–500	3.0–8.6	+	+												15
141–231	350–500	2.8–8.7	+	+												18
172–200	450	5.5–6.3	+	+		–	–	–								19
105	350	2–8	+			+	+	+				–				22
100–750	250–363	10		+		+			+				+			25
1700–3400	270–480	8.0	–	+						+		–				26
100	430	2.8	+		+(см. ^а)				+(см. ^а)	+	+					29
100	410–450	2–4		+	+(см. ^а)	+			+(см. ^а)	+	+(см. ^а)					31
40	474–498	2.35–3.14	+	+		+										39
20–50	425–500	3–10		+		+		+								46
15–50	384–476	2.5–9.5				+		+								51
21–41	300–500	1–5		+	+	+	+	+								59
30–230	400	2.8	+	+	+(см. ^а)						+					62
25–53	< 535	2.0–4.7	+	+	+	+	+	+	+	+						68

^а Зарегистрированы и высшие гомологи указанных соединений. ^б Относится к случаям, когда этан и этилен не содержатся в исходных газах или их концентрация в продуктах превышает исходную концентрацию.

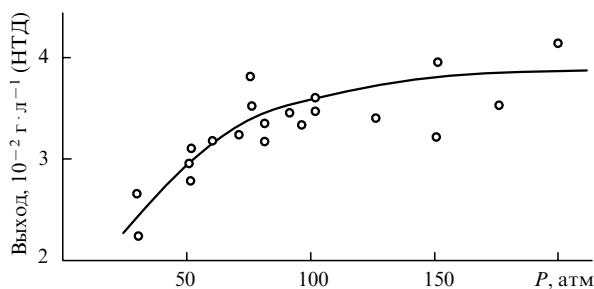


Рис. 4. Зависимость суммарного удельного выхода жидких продуктов окисления метана от давления ($T = 400^\circ\text{C}$).⁶² Объемы газов отнесены к нормальным температуре и давлению (НТД).

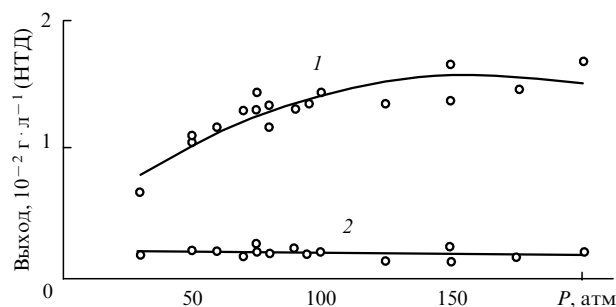


Рис. 6. Зависимости выходов метанола (1) и формальдегида (2) от давления ($T = 400^\circ\text{C}$).⁶²

выхода метанола (см.¹⁸) при давлениях выше 180 атм или селективности его образования при давлениях выше 100 атм.⁶⁵

Хотя концентрация формальдегида в жидкофазных продуктах окисления в этом диапазоне давлений монотонно падает с ростом давления (рис. 5), его полный выход остается примерно постоянным из-за повышения общего выхода жидких продуктов (рис. 6). Таким образом, давление является основным фактором, влияющим на состав жидких продуктов окисления, в том числе и на соотношение метанола и формальдегида (рис. 7).⁶² Проведение неполного

окисления метана при очень высоких давлениях, вплоть до 3400 атм²⁶ и выше,²³ не дает каких-либо реальных преимуществ. Видимо, оптимальным можно считать диапазон давлений от 75 (стандартное давление в магистральных газопроводах) до 100 атм. Поскольку затраты на сжатие газов являются одной из основных составляющих себестоимости получаемых в процессе ПОММ продуктов,⁸⁷ этот вывод имеет важное практическое значение.

Концентрация основного газофазного продукта реакции — монооксида углерода — на выходе из реактора достигает $\sim 1.5\%$ при начальной концентрации кислорода $\sim 3\%$ и остается примерно постоянной в диапазоне давлений от 30 до 230 атм (рис. 8). Концентрация диоксида углерода в несколько раз ниже и растет с давлением, что приводит к соответствующему уменьшению отношения CO/CO_2 .⁶² Рост концентрации CO_2 с давлением, возможно, частично связан с образованием и последующим распадом муравьиной кислоты по механизму, предложенному в работе⁴⁷.

При более высоких температурах, $515\text{--}630^\circ\text{C}$, когда становится значительным выход этана и этилена, повышение давления с 31 до 102 атм приводит к увеличению выхода углеводородов C_2 с 8 до 36%; одновременно на 100°C понижается температура, при которой достигается полная конверсия кислорода.⁵⁰

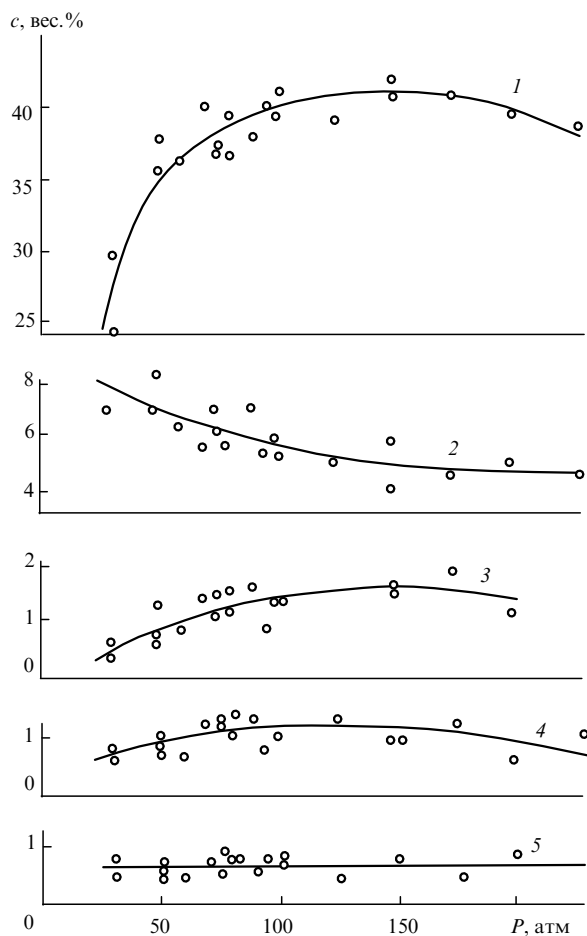


Рис. 5. Зависимости текущей концентрации основных жидких продуктов окисления метана от давления ($T = 400^\circ\text{C}$).⁶² 1 — метанол, 2 — формальдегид, 3 — этанол, 4 — ацетон, 5 — органические кислоты.

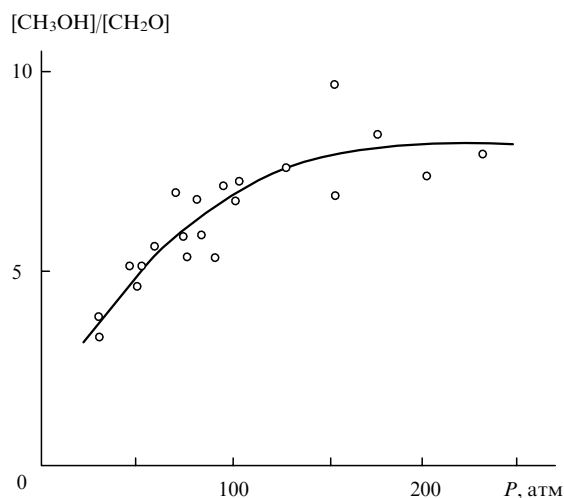


Рис. 7. Зависимость отношения концентраций метанола и формальдегида в жидком продукте окисления от давления ($T = 400^\circ\text{C}$).⁶²

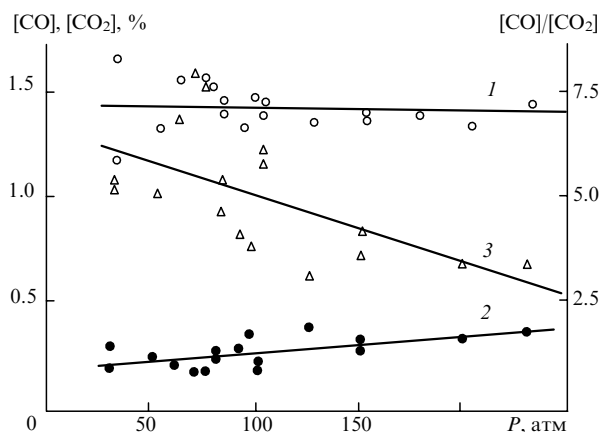


Рис. 8. Зависимости выхода CO (1), CO₂ (2) и их отношения (3) от давления ($T = 400^\circ\text{C}$).⁶²

2. Влияние температуры и времени контакта

Повышение температуры приводит к сокращению периода индукции реакции. По данным $^{22} \lg \tau_b$ (τ_b — время задержки самовоспламенения) линейно зависит от $1/T$. Энергия активации окисления метана воздухом в смесях состава от 60:40 до 90:10 при давлении 105 атм лежит в диапазоне 163–188 кДж·моль⁻¹ (см.²²). Однако температурная зависимость конверсии метана при фиксированной длине реактора (см. рис. 3) имеет ярко выраженную S-образную форму, при которой переход от пренебрежимо малой к максимальной конверсии происходит в интервале, не превышающем 20°C ,^{40,51} что отражает критический характер процесса.⁵⁸ При понижении температуры стенок реактора наблюдается гистерезис температурных зависимостей параметров процесса (разогрева смеси, конверсии метана).⁵¹

После достижения полной конверсии кислорода дальнейшее повышение температуры в некотором интервале, по видимому, слабо влияет на выход метанола.¹⁸ Хотя в работах ^{40,51} наблюдалось монотонное падение $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (по данным ⁴⁰ примерно с 40 до 32% при 500°C) при давлении 50 атм начиная уже с 425°C (температура достижения полной конверсии кислорода⁴⁰), по другим данным⁴⁵ селективность оставалась практически постоянной в интервале $420\text{--}460^\circ\text{C}$ ($P = 40$ атм) или проходила через максимум при $\sim 450^\circ\text{C}$ ^{18,59} (рис. 9). Дальнейшее повышение температуры может приводить к падению выхода метанола как за счет снижения селективности его образования, так и вследствие

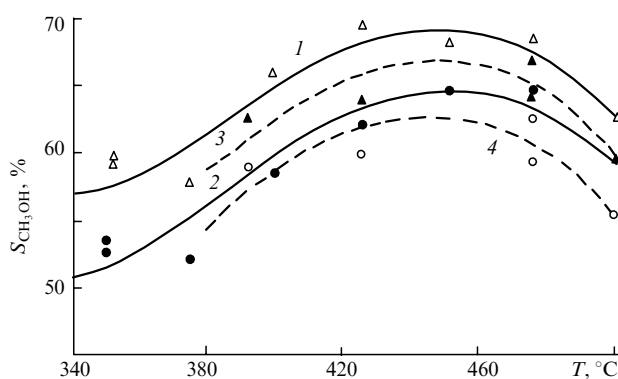


Рис. 9. Зависимости селективности образования суммы полезных кислородсодержащих продуктов (1, 3) и метанола (2, 4) от температуры при давлениях 184 (1, 2) и 231 атм (3, 4).¹⁸

распада части уже образовавшегося продукта при контакте с поверхностью реактора.⁴⁰ По этой же причине нежелательно увеличивать время пребывания смеси в реакторе сверх необходимого для полной конверсии кислорода при данной температуре.^{40,59} Однако в реакторах с относительно инертными поверхностями (кварц, пирекс, нержавеющая сталь) изменение в достаточно широких пределах времени пребывания в них уже прореагировавшей смеси не сильно сказывается на конечном выходе метанола и даже менее стабильного в этих условиях формальдегида.^{40,62} Попытки увеличить выход метанола за счет быстрого охлаждения смеси на выходе из реактора³⁹ не дали сколько-нибудь существенных преимуществ по сравнению с результатами большинства других работ (см. табл. 1).

Повышение температуры до 500°C и более приводит к перераспределению продуктов реакции в пользу этана, этилена и небольших количеств ацетилена, суммарная селективность образования которых при 100 атм и 515°C достигает 37%.^{49,50}

Сочетание высоких температур и относительно низких давлений благоприятствует повышению выхода формальдегида. При температуре 625°C , давлении 5 атм, отношении метан:воздух = 1:5 и времени контакта 2.3 с удавалось повысить выход формальдегида в газофазном процессе окисления метана до 3.5% ($S_{\text{CH}_2\text{O}} \approx 50\%$ при конверсии $\sim 7\%$), что даже больше, чем при использовании в этом процессе окисных катализаторов.⁴⁴

3. Конверсия метана и кислорода при окислении метана в метанол

Низкая концентрация кислорода в процессе ПОММ предопределяет низкую степень конверсии метана при его однократном проходе через реактор. Практически во всех экспериментальных работах (см. табл. 1, рис. 1) степень конверсии метана была ниже начального процентного содержания кислорода. Только в работах ^{28,38}, в которых была достигнута очень высокая селективность образования метанола, конверсия метана заметно превышала численное значение начального содержания кислорода. Причины такого расхождения пока не ясны.

В работе⁶² было обращено внимание на стабильное присутствие в газофазных продуктах реакции небольшого количества кислорода (в среднем $\sim 5\%$ от его начальной концентрации $[\text{O}_2]_0$). Специальные исследования позволили надежно исключить из числа возможных объяснений этого явления такие тривиальные причины, как попадание кислорода в систему после ее выхода из реактора или ненадежность анализа. Прекращение реакции окисления метана еще до полного израсходования кислорода трудно объяснить теоретически.

В одной из ранних работ⁴ указывалось на полное расходование кислорода. В то же время тщательно проведенный в работе¹⁷ анализ почти во всех случаях показал наличие кислорода в выходящих газах. Было подчеркнуто, что трудно или даже невозможно свести материальный баланс реакции по кислороду. В обзоре⁶⁵ приведены данные,⁸⁹ из которых следует, что в реакцию вступает 95% от введенного в реакцию кислорода, т.е. 5% кислорода остается непрореагировавшим. Наконец, в работе²⁵ при давлениях 100–750 атм, температуре $250\text{--}363^\circ\text{C}$, временах реакции до 900 мин и $[\text{O}_2]_0 = 10\%$ было надежно зафиксировано прекращение процесса при остаточном содержании кислорода, равном $(0.3\text{--}0.5)[\text{O}_2]_0$. Но, пожалуй, наиболее любопытные данные по этому вопросу касаются существования предельной концентрации кислорода в реакции окисления бутана.⁹⁰ Значительное количество непрореагировавшего кислорода наблюдалось и в опытах по окислению метана при очень высоких давлениях 1700–3400 атм.²⁶ В других работах либо нет специальных указаний на присутствие заметных коли-

честв кислорода в прореагировавшем газе, либо отмечается его полное расходование. Тем не менее вопрос о возможных причинах прекращения процесса окисления до полного израсходования кислорода требует дополнительного анализа.

4. Влияние состава смеси на кинетику процесса и выход продуктов

Кинетические закономерности и выход продуктов ПОММ очень чувствительны к составу смеси, прежде всего к соотношению метана и кислорода. С ростом концентрации кислорода увеличивается конверсия метана, но одновременно очень быстро падает селективность образования метанола^{5, 13, 18, 31, 38, 39, 45, 60} (табл. 1, рис. 10). Поскольку $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ определяется соотношением метан : кислород,⁶⁰ уменьшение $[\text{CH}_4]/[\text{O}_2]$ при постоянной концентрации кислорода приводит к падению выхода метанола и других жидкофазных продуктов окисления (рис. 11).⁶³ Оптимальная концентрация кислорода в метане составляет примерно 3–5%, однако при такой концентрации неизбежна низкая конверсия метана за один проход через реактор.

Повышение концентрации кислорода оказывает ингибирующее действие на скорость процесса. Так, время задержки самовоспламенения смесей метана с воздухом при 72 и 83 атм увеличивается с ростом концентрации кислорода²² (рис. 12).

Разбавление реакционной смеси азотом,^{40, 63} гелием⁶⁰ и другими инертными газами не влияет на удельный выход продуктов, если соотношение метан : кислород остается постоянным. Поэтому использование в качестве окислителя кислорода и воздуха дает идентичные результаты.

Что касается диоксида углерода и паров воды, то их, видимо, нельзя считать абсолютно инертными в процессе ПОММ. Входящий в их состав кислород, очевидно, может принимать участие в образовании метанола и других кислородсодержащих продуктов, увеличивая их выход.¹³ Однако надежных экспериментальных данных на этот счет не существует. При замене в смеси $8.5\text{CH}_4 + \text{O}_2$ примерно 75% метана на N_2 , CO_2 или H_2O (давление 50 атм) помимо снижения скорости реакции из-за уменьшения концентрации метана снижался примерно на 40% выход метанола.⁵ Скорее всего, это было связано с уменьшением соотношения метан : кислород. Выход формальдегида при разбавлении метана азотом и диоксидом углерода практически не изме-

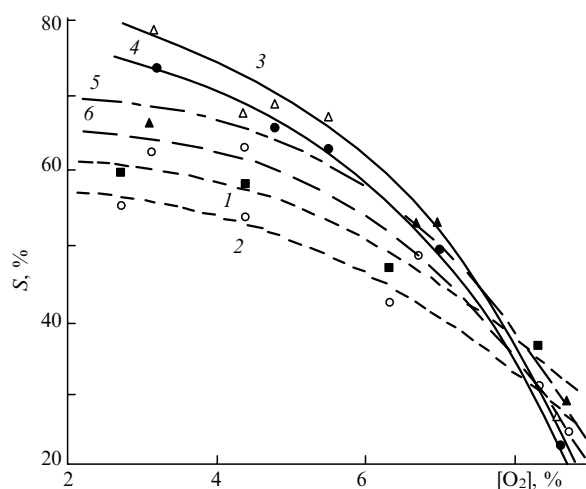


Рис. 10. Зависимости селективности образования суммы полезных кислородсодержащих продуктов (1, 3, 5) и метанола (2, 4, 6) от концентрации кислорода при давлениях 141 (1, 2), 184 (3, 4) и 231 атм (5, 6).¹⁸

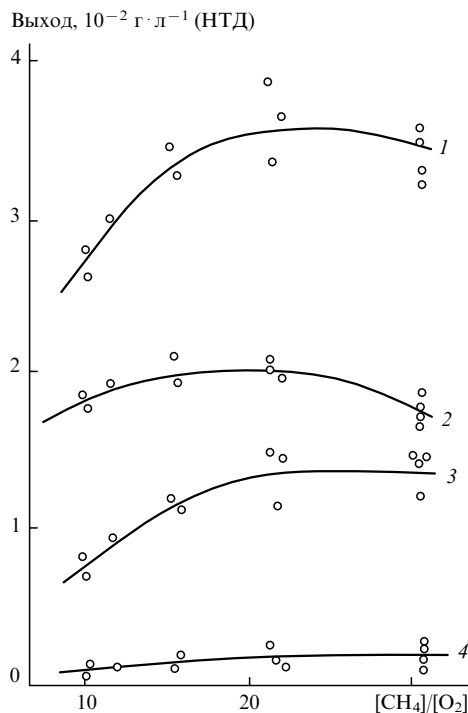


Рис. 11. Зависимость выхода жидких продуктов неполного окисления метана от соотношения $[\text{CH}_4]/[\text{O}_2]$ ($P = 100$ атм, $T = 400^\circ\text{C}$):⁶³ 1 — сумма жидкофазных продуктов окисления, 2 — вода, 3 — метанол, 4 — формальдегид.

нялся, а при разбавлении парами воды возрастал почти в 2 раза, что подтверждает предположение об активной роли воды в этом химическом процессе.

В работе⁶³ в связи с исследованием возможности организации циркуляционной схемы процесса ПОММ было изучено влияние на выход жидкофазных продуктов добавок двух основных реакционноспособных газообразных продуктов — монооксида углерода и водорода. Было показано, что если их начальная концентрация в смеси не превышает 5%, то они практически не влияют на выход метанола. Однако при более высоких концентрациях выход метанола может снизиться более чем в 2 раза.

Было также исследовано⁵⁹ влияние на процесс ПОММ небольших добавок диоксида углерода (10%) и водорода (4%) в диапазоне температур 400–500°C при $P = 41$ атм, отношении $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 30:1:4$ и времени контакта 1 с. Обе добавки вызвали небольшое (на $\sim 10^\circ\text{C}$) снижение

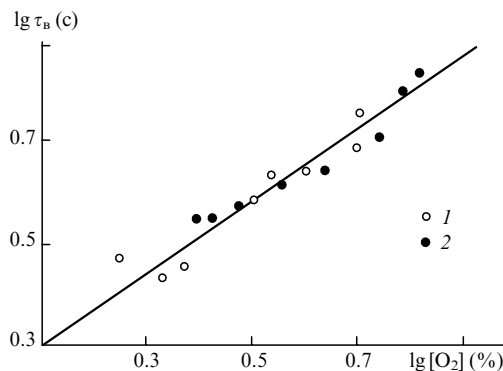


Рис. 12. Зависимость времени задержки самовоспламенения смеси метана с воздухом при температуре 406°C от концентрации кислорода²² при давлениях метана, атм: 1 — 83.3, 2 — 71.8.

температуры начала процесса, но максимальный выход метанола практически не изменялся.

5. Гомогенное промотирование процесса

Попытки промотирования процесса ПОММ были предприняты еще в 1921 г.; исследовались следующие способы получения метанола и формальдегида из природного газа: 1) окисление над различными катализаторами; 2) окисление озоном; 3) иодирование с последующим гидролизом; 4) взаимодействие CO_2 с метаном; 5) получение из метана C_2H_4 и его последующее окисление; 6) окисление метана в равновесии и окисление метана жидкими окислителями.⁶⁸

При исследовании процесса окисления смеси метана с воздухом (3:1) при 25 атм и температуре 300–400°C было установлено, что небольшие количества HNO_3 существенно ускоряют реакцию, а Et_4Pb — замедляют ее.⁷ Однако на состав продуктов эти добавки влияют слабо.

Была рассмотрена возможность инициирования частичного окисления метана озоном в струевых условиях при $P = 1$ атм.⁹¹ Хотя озон сильно промотирует реакцию и увеличивает выход метанола, селективность $> 42\%$ достигалась только при степени конверсии метана не более 1%. Использование более благоприятных для образования метанола высоких давлений требует разработки эффективных методов получения озона в этих условиях.

Хорошо известно, что присутствие даже небольших примесей более тяжелых углеводородов в метане заметно понижает температуру реакции, не оказывая значительного воздействия на выход основных продуктов. Так, переход от природного газа к метану потребовал повышения температуры начала процесса от 350 до 425–475°C,¹⁸ а добавка 5% этана к метану вызвала понижение температуры на 50°C.⁴⁰ Имеются данные¹⁵ о существенном увеличении выхода метанола в присутствии значительных добавок этана (рис. 13). К сожалению, систематическое изучение влияния других углеводородов на процесс ПОММ не проводилось.

Наблюдалось снижение температуры процесса и увеличение конверсии метана и выхода метанола при добавлении 3% этана, пропана или изобутана ($P = 41$ атм, $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 30 : 1 : 4$, время контакта 1 с).⁵⁹ Впрочем, учитывая величину эффекта, трудно однозначно установить, не является ли добавленный углеводород источником дополнительно образующегося метанола.

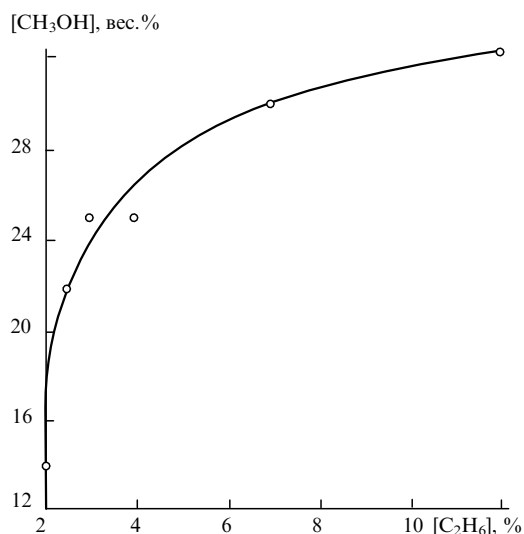


Рис. 13. Влияние добавок этана к природному газу на концентрацию метанола в жидких продуктах окисления при $P = 140.6$ атм и $[\text{O}_2] = 6\%$.¹⁵

Наиболее полное исследование влияния промоторов на процесс ПОММ было проведено в работе⁴¹ при давлении 10 атм. В качестве промоторов использовалось около 30 различных соединений, в том числе насыщенные, ненасыщенные, циклические и ароматические углеводороды, эфиры, спирты, кетоны, альдегиды, вода, пероксиды, серосодержащие соединения и амины. Многие из перечисленных промоторов заметно понижают температуру процесса. Наибольший эффект оказывает диэтиловый эфир, добавка которого в количестве 3.9% снижает температуру процесса с 402 до 225°C. Другим следствием воздействия некоторых промоторов оказалось существенное увеличение выхода формальдегида, по-видимому, за счет соответствующего уменьшения выхода метанола. В ряде случаев наблюдалось увеличение селективности образования метанола и/или формальдегида по сравнению с непромотированной системой. Однако для этого требуется введение относительно больших количеств промоторов, что перечеркивает экономические перспективы повышения таким способом выхода метанола в реальном технологическом процессе.

6. Влияние катализаторов и материала поверхности реактора

Вопрос о возможности существенного повышения эффективности процесса ПОММ за счет использования катализаторов оставался нерешенным на протяжении всего периода его изучения. Исследование воздействия на процесс ряда металлов и их сплавов¹⁹ не выявило каких-либо серьезных преимуществ каталитического превращения по сравнению с чисто газовой фазой. При относительно низких давлениях использование металлических реакторов или применение катализаторов способствует образованию продуктов полного окисления метана.⁴⁰ Однако при более высоких давлениях катализаторы не оказывают существенного влияния на селективность образования метанола. Аналогичные выводы были сделаны на основании данных^{41, 56}.

Анализ результатов, полученных при проведении реакции в условиях катализа,^{69–75} и ряда недавних сравнительных исследований^{40, 41, 56} позволяет сделать почти однозначный вывод об отсутствии реальных преимуществ у каталитического процесса по сравнению с газовой фазой, проводимым при высоких давлениях.^{40, 71} Этот же вывод следует из кинетического анализа механизма процесса (гл. V). Единственным очевидным положительным результатом использования катализаторов в процессе ПОММ является возможность снижения температуры превращения.

Важное значение имеет вопрос о влиянии на стабильность образовавшихся продуктов неполного окисления метана материала поверхности реактора. Исследование стабильности метанола в реакторах из пирекса, нержавеющей стали и меди⁴⁰ показало, что на меди метанол распадается почти полностью уже при 375°C. Нержавеющая сталь значительно более инертна. В пирексовом реакторе распад метанола не замечен даже при 500°C, однако все же до 15–18% метанола, добавляемого к реакционной смеси, распадается, видимо, из-за его вовлечения в реакцию.⁴⁰ Кварц и тефлон также входят в число оптимальных материалов для реакторов ПОММ.⁴¹ При окислении легких парафинов в медных и стальных реакторах, особенно при атмосферном давлении, снижается выход как спиртов, так и альдегидов.⁹² На некоторых поверхностях при распаде метанола образуется диметиловый эфир.⁹³ Но в конечном итоге материал реактора не оказывает решающего влияния на селективность образования метанола и других органических продуктов вследствие гомогенного характера реакции и малой скорости диффузии радикалов к поверхности при высоком давлении. Как показывают результаты пилотных испытаний,³¹ относительно низкая температура процесса, не превышающая на выходе из реактора 600°C при начальной концентрации кислорода

~3%, и невысокая концентрация образующихся органических кислот вряд ли способны создать серьезные проблемы при выборе материала реактора.

7. Физическое инициирование процесса

Попытки использовать различные физические методы воздействия для управления скоростью и селективностью ПОММ предпринимались, начиная с 20-х годов. Тогда было исследовано влияние на процесс электрического разряда, радиации и ультрафиолетового излучения.¹⁵

В 80-х годах в Лос-Аламосской Национальной Лаборатории (США) были проведены исследования по инициированию процесса ПОММ лазерным излучением.^{94,95} Насколько можно судить по полученным результатам, при 450°C, давлении 2.04 атм и концентрации кислорода 11% реально удалось добиться только увеличения скорости процесса без существенного изменения $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ и распределения продуктов. Однако из кинетического анализа системы следовало, что при повышенных температурах (530–730°C), давлении 60 атм и отношении $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$ можно ожидать 50%-ной селективности образования метанола при конверсии около 25%. Временной масштаб процесса (3 мс) диктовал необходимость использования реактора со сверхзвуковым соплом.⁹⁴ Тем не менее авторам, по-видимому, не удалось решить проблему быстрого отвода тепла реакции и осуществить достаточно быструю «закалку» продуктов, без чего невозможно обеспечить высокую селективность образования метанола при относительно высокой концентрации кислорода.

Среди физических методов стимулирования процесса окисления метана обсуждалось также использование СВЧ, тлеющего разряда и термическое инициирование с применением нагретой проволоки.⁹⁶ Было показано,⁹⁷ что в метановой плазме метан димеризуется в углеводороды C_2 с селективностью выше 95% при степени конверсии от 30 до 90%. Однако энергетическая эффективность этого термодинамически невыгодного процесса составляет всего 0.2–3.3%. Попытка использовать СВЧ-разряд для окисления метана в метанол⁹⁸ показала, что существенное значение имеют конструктивные особенности реактора. Введение метана за зоной индуцирования плазмы позволило существенно снизить выход углеводородов C_2 , но селективность образования метанола оставалась крайне низкой.

8. Холоднопламенные и периодические явления при окислении метана

Существование холоднопламенных и связанных с ними периодических и критических явлений наблюдалось при окислении многих углеводородов различного строения, в том числе алканов вплоть до пропана и этана.^{20,99,100} Возникновения холодных пламен при окислении метана в подавляющем большинстве исследований не было обнаружено. Однако авторы ряда работ сталкивались с явлениями, которые могли быть истолкованы как холоднопламенные. Такие ситуации возникали и при окислении метана в метанол при высоком давлении.^{23,42,45} Но только в работах^{101,102}, проведенных при атмосферном давлении, были получены достаточно убедительные экспериментальные доказательства этого явления. Недавно оно получило новое подтверждение:¹⁰³ холодные пламена были обнаружены в смеси $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ при давлениях 650–740 мм рт.ст. и температурах около 500°C. На кривой зависимости температуры реакционной смеси от времени имелось два максимума, причем величина разогрева в первом достигала 100–120°C. В работе¹⁰⁴ была обнаружена область отрицательного температурного коэффициента скорости окисления метана.

Поскольку существует теоретическая возможность возникновения холоднопламенных режимов окисления метана

при высоких давлениях^{61,105} и достижения в связи с этим принципиально иных, чем при других известных режимах, выходов продуктов, приведем имеющиеся в литературе экспериментальные данные.

При давлении 3360 атм, концентрации кислорода 8% и начальной температуре 262°C в статическом реакторе на фоне медленного роста температуры наблюдали двойную температурную вспышку с амплитудами 6 и 14°C, которая сопровождалась соответствующими подъемами давления.²³

Температурные осцилляции, характерные для холоднопламенных явлений, наблюдались в процессе окисления метана в струевом реакторе при 25–35 атм и концентрациях кислорода не ниже 5%.⁴² При концентрациях кислорода 8% и выше и температурах около 410°C колебания носили стационарный характер. Повышение температуры до 450°C вызывало уменьшение амплитуды осцилляций и увеличение их частоты. При 475°C осцилляции исчезали. Амплитуды и частоты осцилляций в различных точках вдоль оси реактора сильно отличались. Максимальная $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ достигалась при наиболее низких температурах, соответствующих прекращению осцилляций, однако она оставалась меньше той, которая наблюдалась при оптимальных концентрациях кислорода ($\leq 3\%$). Было высказано предположение, что в условиях существования таких осцилляций можно управлять процессами в реакторе с целью достижения максимальной селективности.

9. Роль других факторов

Среди других факторов, которые в принципе могут влиять на кинетику и выход продуктов неполного окисления метана, необходимо отметить скорость подачи реагентов, условия их перемешивания, условия теплоотдачи и конструктивные особенности реактора.

О сильной зависимости выхода продуктов от соотношения диаметров реактора, через который проходит медленный ($1.6 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$) поток метана, и коаксиального сопла, через которое с высокой скоростью ($60\text{--}300 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$) подается кислород, и от скорости подачи кислорода через сопло свидетельствуют данные²⁷.

Есть указания на необходимость обеспечения максимальной однородности подаваемой в реактор смеси, для чего перед реактором устанавливают камеру предварительного смешения, заполненную тефлоновой стружкой.²⁸ Однако попытка⁴⁰ воспроизвести полученные в работе²⁸ высокие выходы метанола, используя такое же устройство для предварительного перемешивания, не дала заметного положительного результата. Состав газов, условия перемешивания, а также размеры реактора и конструкционные материалы в работах^{28,40} были примерно одинаковыми и не могли стать причиной большого различия в селективности образования метанола (~80 и ~40% соответственно). Был сделан вывод,⁴⁰ что такой причиной могли быть небольшие, но, возможно, существенные различия в конструкции реакторов, а сильное их влияние связано с холоднопламенным режимом протекания реакции.

Было исследовано влияние конструкции реактора (способа подачи кислорода в поток метана) на протекание процесса.⁶⁰ Улучшение условий перемешивания реагентов за счет подачи кислорода через спиральное сопло или в сужение реактора не привело к существенному увеличению выхода метанола. Наилучшие результаты дало распределение подачи кислорода вдоль всего реактора.^{30,60} В связи с этим было высказано предположение,⁶⁰ что высокие выходы, достигавшиеся в некоторых экспериментах в работе²⁷, объясняются большой протяженностью струи еще не перемешанного с метаном кислорода, поступающего в реактор через узкое коаксиальное сопло, что эквивалентно его распределенной подаче. Наилучшие показатели достигались при средних скоростях подачи кислорода. Возможно, при высо-

ких скоростях увеличивалась степень турбулизации и, следовательно, сокращалась зона перемешивания, что и вызывало снижение выхода метанола.

Теоретические расчеты предсказывают возможность получения на порядок более высоких выходов метанола при использовании принципиально другой схемы проведения процесса.^{95, 106} Согласно этим расчетам, проведение реакции при 730°C с быстрой закалкой продуктов может обеспечить $S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 57\%$ при концентрации кислорода 25%, что соответствует выходу метанола около 13%.¹⁰⁶

IV. Окисление гомологов метана при высоких давлениях

Данные по окислению при высоком давлении богатых смесей гомологов метана с воздухом или кислородом крайне скудны и представлены очень небольшим числом работ^{5, 6, 13, 15, 90, 107–109}. Большинство из них подробно рассмотрено в обзоре²⁰.

При использовании газов, содержащих значительную долю высших углеводородов, резко понижаются такие параметры процесса, как необходимые давление и температура. С ростом концентрации высших углеводородов увеличивается степень конверсии природного газа, при которой селективность образования спиртов остается все еще высокой; при этом наблюдается образование высших спиртов, в том числе изоспиртов, альдегидов и ряда других соединений.

1. Этан

Этан окисляется значительно легче метана, поэтому, как уже отмечалось в гл. III, даже небольшое увеличение содержания примеси этана в метане (природном газе) понижает температуру реакции примерно на 100°C и повышает выход спиртов (рис. 13). Наиболее полные исследования окисления этана были проведены Ньюиттом и сотр.^{5, 6, 107} При окислении смесей примерно состава $\text{C}_2\text{H}_6:\text{O}_2=9:1$ в статических условиях при давлениях 15–100 атм^{6, 107} помимо оксидов углерода, метана и воды получали метиловый и этиловый спирты, формальдегид и ацетальдегид, муравьиную и уксусную кислоты. На основании полученных результатов был сделан вывод,⁶ что при примерно одинаковом (2.5–4.5 мин) времени протекания процесса повышение давления способствует увеличению выхода продуктов C_2 (этанола, ацетальдегида и уксусной кислоты) и понижению выхода метанола и формальдегида. Однако соблюдение условия постоянства времени реакции не обеспечивает максимального выхода спиртов. Рассмотрение всей совокупности экспериментальных данных¹⁰⁷ показывает (табл. 3), что максимальные выходы спиртов и ацетальдегида слабо зависят от давления, по крайней мере в диапазоне выше 50 атм. Более явно роль давления проявляется в повышении выхода уксусной кислоты, максимальная селективность образования кото-

рой достигает 27.2% при 100 атм, и в монотонном падении выхода формальдегида. По-видимому, можно сделать также вывод о росте селективности образования этанола и уксусной кислоты с уменьшением концентрации кислорода в смеси. При окислении смеси состава $\text{C}_2\text{H}_6:\text{O}_2:\text{N}_2=90:3:7$ в струевом реакторе при $P=50$ атм, $T=360^\circ\text{C}$ и времени контакта 4 с селективность образования этанола составляла 63%.⁵ Увеличение времени контакта до 20 с приводило к падению селективности образования этанола до 14.5% при одновременном повышении $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ со следовых количеств до 7.8%. При добавлении последовательных порций кислорода к уже прореагировавшей смеси количество образовавшихся этанола, альдегидов и кислот, а также метана, оставалось практически постоянным, только содержание метанола и оксидов углерода в прореагировавшей смеси монотонно нарастало.¹⁰⁷

В более поздней работе¹⁰⁸, была отмечена высокая селективность образования спиртов (более 70%) в струевых условиях при 27–37 атм. Однако если при указанных относительно низких давлениях отношение этанол:метанол в продуктах было меньше единицы, то с повышением давления до 90 атм оно увеличивалось до 6. В рассматриваемых экспериментах время пребывания смеси в реакторе также увеличивалось с ~1 мин при 15 атм до 7 мин при 90 атм. Поэтому трудно отделить влияние изменения линейной скорости потока реагентов в реакторе от влияния собственного давления. Следует отметить, что в работе⁵ время пребывания смеси в реакторе оказывало противоположное действие: при давлении 50 атм возрастание времени пребывания с 7 до 20 с уменьшало отношение этанол:метанол с 19 до 2. В работе¹⁰⁹ отмечен также рост этого отношения с уменьшением концентрации кислорода.

2. Пропан

Данные по окислению пропана при высоких давлениях содержатся в работах^{6, 109} (статические условия) и в работе¹⁵ (струевые условия), они частично представлены в табл. 4 и 5. Качественный анализ показал, что получаемые альдегиды представлены пропионовым и уксусным альдегидами, нормальные спирты — метиловым, этиловым и пропиловым спиртами, а кислоты — главным образом уксусной кислотой с небольшими количествами пропионовой и муравьиной.¹⁰⁹ Рост давления приводит к значительному повышению выхода изопропилового спирта, ацетона и органических кислот, некоторому понижению выхода альдегидов и нормальных спиртов, повышению выхода CO_2 и понижению выхода CO , а при давлениях 20 атм и выше — к полному исчезновению в продуктах реакции пропилена. Кроме того, рост давления заметно понижает температуру процесса (табл. 4), а также приводит к изменению содержания в продуктах нормальных спиртов. Относительные доли метанола и этанола с ростом давления уменьшаются, а доля

Таблица 3. Зависимость селективности образования продуктов окисления этана от давления.¹⁰⁷

P, атм	T, °C	Селективность образования, ^a %											CO/CO ₂	t _r , мин
		EtOH	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	HCHO	AcOH	HCOOH	CO	CO ₂	CH ₄	Σ _ж	Σ _г		
15 ^b	315	16.0	19.4	1.9	4.5	0	0	—	—	—	41.8	—	—	3.0
50 ^{c,d}	286	24.4	14.1	8.3	2.0	1.7	0.9	34.8	10.0	0	51.4	44.8	3.48	10.7
75 ^b	279	18.0	16.6	6.8	0.4	3.6	0.6	—	—	—	46.0	—	—	2.5
100 ^{c,d}	266.5	23.7	11.2	6.0	0.05	23.8	0.6	9.3	14.2	8.6	65.3	32.1	0.65	34.5

^a В расчете на сгоревший этан. ^b Начальный состав смеси 88.2% C_2H_6 + 11.8% O_2 . ^c Начальный состав смеси 88.4% C_2H_6 + 11.6% O_2 .

^d Результаты экспериментов, в которых достигался максимальный выход этанола. Σ_ж и Σ_г — сумма жидких и газообразных продуктов соответственно.

Таблица 4. Селективность образования продуктов окисления смеси пропан : воздух = 1 : 3.6 (по данным ^{6,109}).

Продукты	Селективность ^a , %			
	A	B	C	D
Сумма альдегидов	20.5	21.8	13.5	13.7
Сумма нормальных спиртов	19.7	21.0	17.5	15.2
Изопропиловый спирт	1.3	2.8	6.2	16.0
Ацетон	0.5	4.3	12.5	7.9
Сумма кислот	4.3	17.0	19.0	18.9
Диоксид углерода	7.3	17.1	21.4	20.6
Монооксид углерода	21.3	16.0	9.9	7.7
Пропилен	25.1	0	0	0

^a Условия проведения реакции: А — 1 атм, 373°C; В — 20 атм, 281°C; С — 60 атм, 252°C; D — 100 атм, 250°C.

Таблица 5. Относительный выход спиртов при окисления смеси пропан : воздух = 1 : 3.6 (по данным ^{6,109}).

Спирт	Выход, %		
	5 атм	30 атм	65 атм
CH ₃ OH	76.3	58.0	55.3
C ₂ H ₅ OH	19.1	17.6	13.2
n-C ₃ H ₇ OH	4.6	4.3	7.3
iso-C ₃ H ₇ OH	—	20.0	24.2

пропанола увеличивается (табл. 5). Из представленных данных видно, что наиболее значительные изменения почти всех показателей процесса происходят при повышении давления в пределах 20 атм. Дальнейшее увеличение давления до 100 (см. ¹⁰⁹) и 200 атм (см. ¹⁵) не дает каких-либо принципиальных преимуществ, за исключением повышения выхода изопропилового спирта.

Необходимо учитывать, что приведенные в табл. 4 и 5 данные ¹⁰⁹ по зависимости от давления выхода продуктов окисления пропана были получены не в условиях оптимального выхода спиртов, а при температурах, обеспечивающих приблизительное постоянство скорости процесса. Так как по тем же данным повышение температуры увеличивает общий выход нормальных спиртов (при 30 атм — с 21 до 40% при росте температуры от 260 до 286°C), следует ожидать значительно более высокого выхода спиртов в оптимальных условиях. Как и при окислении метана и этана, уменьшение концентрации кислорода в смеси приводит к повышению селективности образования спиртов.¹⁰⁹ Однако в случае окисления пропана достаточно высокая селективность образования спиртов (более 30–40%) может быть достигнута даже при отношении пропан : кислород $\approx 1 : 1$. Оптимальные условия для получения спиртов обеспечиваются при максимально возможной с точки зрения безопасности концентрации кислорода.¹⁵

3. Бутан, пентан, гептан

О процессах газожидкого окисления бутана, пентана и гептана при высоких давлениях имеются только разрозненные данные,^{15,90} позволяющие составить лишь общее представление об ожидаемом выходе спиртов и их соотношении. В работе ¹⁵ на той же аппаратуре и примерно в тех же струевых условиях, что и при исследовании окисления пропана, изучали окисление нормального бутана, пентанов и гептанов.

Оптимальными для получения высших спиртов из углеводородов метанового ряда являются следующие условия: давление от 130 до 200 атм, возможно более низкая температура, время реакции в нагретом реакторе менее 10 с и возможно более высокая в пределах безопасности концентрация кислорода.

Среди продуктов взаимодействия *n*-бутана с кислородом при давлениях от 33 до 160 атм помимо продуктов, найденных и при окислении пропана, были обнаружены также бутиловые спирты, причем их доля росла с повышением давления. Вообще при окислении алканов низкие давления, видимо, способствуют образованию низших спиртов и органических кислот, а высокие давления — высших спиртов и альдегидов.¹⁵ Кроме того, увеличение давления снижает температуру процесса: температура окисления *n*-бутана снижается с 255 до 210°C при повышении давления с 33 до 160 атм. Состав продуктов газожидкого окисления бутана разительно отличается от состава продуктов его жидкофазного окисления при высоком давлении, когда в основном образуются уксусная кислота и метилэтилкетон, а выход спиртов незначителен.¹¹⁰

Продукты окисления смеси 60% *n*-пентана и 40% изопентана, предварительно насыщавшейся кислородом до концентрации 5–6%, состояли в основном из спиртов, альдегидов, ацетона и кислот с 2–3 атомами углерода. Напротив, в состав продуктов окисления гептана (фракция с т. кип. от 70 до 97°C, содержащая почти все изомеры гептана, присутствующие в головке бензиновой фракции) входили в основном спирты гексил–гептиловой группы с т. кип. от 140 до 180°C. Несовпадение этих данных с результатами, полученными при окислении пентана, предположительно связывают с протеканием реакции в жидкой фазе.

В работе ⁹⁰ окисление *n*-бутана при 385°C, давлениях 3.5–12.5 атм и временах процесса от 1.0 до 4.5 с, проводившееся в условиях турбулентной струи для минимизации поперечных градиентов концентрации и температуры, быстро останавливали посредством охлаждения водой. Концентрации бутана и кислорода изменяли в пределах от 1.5 до 6 мол.% каждого реагента, остальную часть смеси составлял азот. Зависимость выхода полезных продуктов (спиртов, альдегидов, ацетона и кислот) от давления проходила через максимум при $P = 8.8$ атм. При этом не наблюдалось заметного изменения соотношения различных продуктов. Самое удивительное наблюдение состояло в обнаружении предельной концентрации кислорода для запуска и остановки процесса. Реакция не шла, если начальная концентрация кислорода составляла менее 1.5%, и прекращалась при падении концентрации O₂ ниже этой величины. Хотя неполную конверсию кислорода отмечали и в других работах (гл. III, раздел 3), ни в одной из них не было указано на существование концентрационных пределов в процессах окисления алканов при высоких давлениях. Максимальный выход полезных продуктов достигался при концентрации кислорода 4.5%.⁹⁰

При оптимальных условиях ($P = 8.4–9.8$ атм, время реакции 1.2–1.8 с, концентрации *n*-бутана и кислорода в смеси с азотом по 4–5%) удалось достичь 20%-ной конверсии подаваемого углеводорода в полезные продукты. Селективность образования этих продуктов составила около 50%.

4. Общие закономерности окисления алканов при высоких давлениях

На основании рассмотренных в главах III и IV экспериментальных данных можно сделать некоторые общие выводы о закономерностях окисления метана и его гомологов при высоких давлениях (табл. 6).

1. При окислении всех алканов C₁–C₅ в оптимальных условиях может быть достигнута селективность образования жидких органических продуктов не ниже 50%.

Таблица 6. Оптимальные для образования жидких органических продуктов параметры окисления алканов при высоких давлениях (усредненные литературные данные)

Углеводород	P , атм	T , °C	$[C_nH_{2n+2}]/[O_2]$	Степень конверсии в полезные продукты, ^a %
CH ₄	100	450	30	2
C ₂ H ₆	50	360	10	5
C ₃ H ₈	20	280	1	20
C ₄ H ₁₀	9	260	1	20

^a Максимальная суммарная селективность образования жидких органических продуктов из всех алканов превышает 50%.

2. Повышение концентрации кислорода снижает селективность образования жидких органических продуктов, но при переходе от метана к пентану резко уменьшается отношение углеводород:кислород (~30 для метана, ~10 для этана и ~1 для пропана, бутана и пентана), при котором высокая селективность еще достигается. Одновременно повышается степень превращения углеводорода в полезные продукты (~2% для метана, ~5% для этана и ~20% для пропана, бутана и пентана).

3. В ряду метан–пентан монотонно снижаются оптимальные для получения жидких углеводородных продуктов давление и температура (100 атм и 450°C для метана, 50 атм и 360°C для этана, 20 атм и 280°C для пропана, 9 атм и 260°C для бутана). Как правило, эти данные соответствуют протеканию процесса в струевых условиях при длительности реакции несколько секунд.

4. В ряду метан–пентан уменьшается влияние давления на состав продуктов.

V. Механизм окисления метана при высоких давлениях

Понимание механизма, а следовательно, и оптимизация условий проведения такого сложного процесса как окисление метана, являющегося одним из классических объектов исследования в химической кинетике на протяжении нескольких десятилетий,¹¹¹ невозможны без создания адекватной кинетической модели. Было предложено несколько теорий, позволяющих объяснить наблюдаемые экспериментальные закономерности,²⁰ однако в настоящее время общепризнанным является радикально-цепной механизм газофазного окисления алканов.¹¹² Ввиду сложности процесса окисления метана трудно ожидать появления в ближайшее время универсальной модели, пригодной для количественного описания всех практически интересных случаев. Поэтому реальные количественные модели, как правило, имеют ограниченную область приложения. В соответствии с темой данного обзора мы будем рассматривать только те из них, которые связаны с моделированием окисления метана при высоких давлениях и умеренных температурах.

1. Принципы построения количественных кинетических моделей сложных газофазных процессов

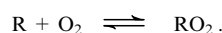
В случае сложных химических реакций трудно рассчитывать на полное количественное соответствие между реальным процессом и его математическим описанием (кинетической моделью). Это связано как с неизбежной неточностью кинетических параметров модели, так и с погрешностями реального эксперимента. Кинетические параметры сложных моделей подбирают главным образом на основе экспериментальных данных о константах скорости элементарных

тарных реакций, при этом желательно одновременно иметь теоретические расчеты или эмпирические и полуэмпирические оценки всех ключевых, а также не изученных или плохо изученных элементарных стадий. Практика моделирования сложных газофазных процессов показывает, что при отсутствии уверенности в надежности имеющихся экспериментальных данных о константах скорости каких-либо элементарных реакций или при их существенном расхождении с теоретическими оценками или расчетами предпочтение следует отдавать последним.⁶⁴

Наибольшую ценность представляют модели, удовлетворительно описывающие всю совокупность надежных и не противоречащих друг другу экспериментальных данных. Малоперспективна подгонка модели для точного описания какой-либо одной группы результатов путем манипулирования константами скорости отдельных реакций. Кинетический анализ показывает,³⁶ что часто выход продуктов существенно зависит от параметров элементарных реакций, в которых эти продукты вообще не образуются и не расходуются. Более того, достаточно сложная кинетическая модель обладает определенной «внутренней устойчивостью». Иногда существует несколько параллельных маршрутов образования конкретных продуктов, и попытки добиться заданного изменения их выхода посредством варьирования параметров «очевидных» реакций могут оказаться несостоятельными.

2. Особенности окисления метана при высоких давлениях и умеренных температурах

Повышение давления влияет на протекание газофазных реакций по нескольким причинам. С увеличением давления растет частота межмолекулярных столкновений и, соответственно, скорость процесса, что понижает температуру протекания реакции. Это, в свою очередь, открывает возможность «выживания» некоторых промежуточных продуктов, подвергающихся распаду или дальнейшим превращениям при более высокой температуре. Давление может также смещать равновесие обратимых реакций, важнейшими из которых в условиях окисления углеводородов при умеренных температурах являются реакции типа^{113, 114}



Изменение давления может приводить к перераспределению вкладов различных каналов в многоканальных реакциях (например, в реакциях бирадикалов с непредельными углеводородами),¹¹⁵ к увеличению выхода продуктов рекомбинации радикалов и к дезактивации возбужденных молекул.¹¹¹ Наконец, давление является критическим фактором в случае цепных реакций.¹¹²

В литературе обсуждается также возможность появления уже при давлениях в несколько сотен атмосфер принципиально новых каналов реакции, связанных с проявлением клеточного эффекта, когда образовавшийся короткоживущий молекулярный комплекс успевает до своего распада вступить во взаимодействие с другими реагентами.¹¹⁶

В то же время моделирование кинетических процессов, протекающих при давлениях в десятки атмосфер, облегчается возможностью в подавляющем большинстве случаев не учитывать зависимости констант скорости мономолекулярных и тримолекулярных реакций от давления, используя значения, полученные для предела бесконечно высоких давлений.¹¹¹ Процессы гетерогенной гибели радикалов и промежуточных соединений при этих давлениях лимитируются их диффузией к поверхности и играют небольшую роль, что также облегчает моделирование.

Поскольку ПОММ протекает при умеренных температурах, его моделирование упрощается, так как позволяет исключить из кинетической схемы большое число элементарных

ных реакций, требующих высокой энергии активации, а также процессы с участием CH , C , C_2 и других частиц, образующихся только при высоких температурах. Кроме того, при использовании богатых смесей можно не рассматривать некоторые реакции, которые играют заметную роль только при относительно высокой концентрации кислорода.

3. Модель окисления метана при высоких давлениях

Разработка количественной модели окисления метана при высоких давлениях является сложной задачей несмотря на перечисленные выше возможности упрощения кинетической схемы. Модели, разработанные для других условий, не могут быть непосредственно применены к описанию процесса ПОММ, в лучшем случае они являются лишь отправной точкой для такой работы. Наиболее последовательная и полная программа моделирования процесса ПОММ была осуществлена в серии работ^{33–37, 64}. Обширная работа по моделированию ПОММ была проведена в Университете Трондхейма и Норвежском технологическом институте.^{39, 68} Свои результаты представили еще несколько исследовательских групп.^{45, 54, 61, 94} К сожалению, эти публикации либо малодоступны,^{68, 94} либо лишены подробного описания и обоснования.^{45, 54}

Подробный анализ и сравнение различных моделей выходят за рамки настоящего обзора. Мы рассмотрим только первую предложенную модель процесса ПОММ,³⁴ поскольку она наиболее полно описана и опробована при моделировании большого круга различных экспериментальных результатов, в том числе и другими исследовательскими группами.^{48, 60} Кроме того, базовая модель³⁴ и ее модификации^{37, 64, 117, 118} оказались пригодными для описания широкого круга процессов: от ПОММ^{34, 37, 64} до окислительной конденсации метана¹¹⁸ и окисления метана при давлениях ниже атмосферного.¹¹⁷

Базовая модель³⁴ (табл. 7) учитывает все основные надежно установленные элементарные реакции, играющие

существенную роль при высоких давлениях и умеренных температурах, включая реакции гетерогенного распада радикалов и пероксидов на поверхности реактора. В модель не включены реакции, обсуждавшиеся в литературе, но недостаточно обоснованные.

а. Основные стадии процесса

При кинетическом анализе сложного процесса важнейшее значение имеет возможность выделения минимального числа элементарных стадий, необходимых и достаточных для его описания, а также выявление элементарных стадий, варьирование констант скорости которых сильнее всего влияет на кинетику или состав продуктов (лимитирующие стадии). Данная задача решается путем анализа чувствительности кинетики процесса, скорости накопления продуктов и других характерных особенностей к изменению констант скорости отдельных реакций.³⁵

Анализ кинетической схемы процесса показывает³⁵, что к определяющим стадиям относятся распад метилгидропероксида (стадия 28 в табл. 7) и пероксида водорода (29), а также образование метилгидропероксида (17, 18, 38, 48) и пероксида водорода (36, 40). Все указанные стадии образования и распада пероксидов принадлежат к группе реакций, ответственных за вырожденное разветвление. В число определяющих не входит стадия образования пероксида водорода 19, так как при низких температурах эффективность разветвления, связанная с его распадом, невелика и большее влияние оказывает эффективное расходование формальдегида — одного из основных вырожденно-разветвляющих агентов.

Наиболее важными реакциями квадратичной гибели цепей являются стадии 6, 7 и 11. В стадии 6 из двух малоактивных радикалов $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ образуются два активных радикала $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$, однако в дальнейшем они частично превращаются в радикалы $\text{HO}_2^\cdot$ (стадии 14 и 15), эффективно гибнущие в стадии 11.

Таблица 7. Механизм окисления метана³⁴ и параметры уравнения $k = AT^n \exp(-E/RT)$.

Реакция	A^a	n	E , кДж · моль ⁻¹
1. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3^\cdot + \text{HO}_2^\cdot$	$1.00 \cdot 10^{-10}$	0	234.30
2. $\text{CH}_3^\cdot + \text{HO}_2^\cdot = \text{CH}_4 + \text{O}_2$	$1.00 \cdot 10^{-12}$	0	0
3. $\text{CH}_3^\cdot + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OO}^\cdot$	$2.00 \cdot 10^{-12}$	0	0
4. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot = \text{CH}_3^\cdot + \text{O}_2$	$8.90 \cdot 10^{13}$	0	130.96
5. $\text{OH}^\cdot + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3^\cdot$	$1.32 \cdot 10^{-17}$	1.9	11.25
6. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{CH}_3\text{OO}^\cdot = \text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{O}_2$	$1.71 \cdot 10^{-13}$	0	0
7. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{CH}_3\text{OO}^\cdot = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	$0.74 \cdot 10^{-13}$	0	0
8. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{CH}_3^\cdot = \text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{CH}_3\text{O}^\cdot$	$4.50 \cdot 10^{-11}$	0	0
9. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	$7.70 \cdot 10^{-14}$	0	-10.88
10. $\text{CH}_3^\cdot + \text{HO}_2^\cdot = \text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{OH}^\cdot$	$3.00 \cdot 10^{-11}$	0	0
11. $\text{HO}_2^\cdot + \text{HO}_2^\cdot = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.20 \cdot 10^{-13}$	0	-5.15
12. $\text{CH}_3^\cdot + \text{CH}_3^\cdot = \text{C}_2\text{H}_6$	$4.00 \cdot 10^{-11}$	0	0
13. $\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot = \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	$1.70 \cdot 10^{-11}$	0	0
14. $\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3^\cdot$	$1.00 \cdot 10^{-12}$	0	46.02
15. $\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2^\cdot$	$1.00 \cdot 10^{-13}$	0	10.88
16. $\text{CH}_3\text{O}^\cdot = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^\cdot$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	125.52
17. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_3^\cdot$	$1.00 \cdot 10^{-12}$	0	89.96
18. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CHO}^\cdot$	$4.70 \cdot 10^{-13}$	0	50.21
19. $\text{HO}_2^\cdot + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CHO}^\cdot$	$2.00 \cdot 10^{-12}$	0	46.02
20. $\text{CH}_3^\cdot + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{CHO}^\cdot$	$1.40 \cdot 10^{-12}$	0	29.10

Таблица 7 (окончание).

Реакция	A^a	n	E , кДж·моль ⁻¹
21. $\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CHO}^\cdot$	$1.00 \cdot 10^{-12}$	0	15.06
22. $\text{OH}^\cdot + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{CHO}^\cdot$	$1.25 \cdot 10^{-11}$	0	0.73
23. $\text{H}^\cdot + \text{CH}_4 = \text{H}_2 + \text{CH}_3^\cdot$	$1.30 \cdot 10^{-10}$	0	49.90
24. $\text{H}^\cdot + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2^\cdot + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{-32}$	0	-4.18
25. $\text{H}^\cdot + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CHO}^\cdot$	$3.27 \cdot 10^{-11}$	0	15.35
26. $\text{CHO}^\cdot + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2^\cdot$	$5.50 \cdot 10^{-11}$	-0.4	0
27. $\text{CHO}^\cdot + \text{M} = \text{CO} + \text{H}^\cdot + \text{M}$	$4.00 \cdot 10^{-10}$	0	71.13
28. $\text{CH}_3\text{OOH} = \text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{OH}^\cdot$	$4.00 \cdot 10^{15}$	0	179.91
29. $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH}^\cdot + \text{OH}^\cdot$	$3.00 \cdot 10^{14}$	0	207.94
30. $\text{OH}^\cdot + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\cdot$	$1.06 \cdot 10^{-17}$	2.0	6.23
31. $\text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^\cdot$	$5.60 \cdot 10^{-12}$	0	93.30
32. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{H}^\cdot$	$3.60 \cdot 10^{-12}$	0	93.30
33. $\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^\cdot$	$3.60 \cdot 10^{-12}$	0	41.80
34. $\text{CH}_3^\cdot + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}^\cdot$	$3.60 \cdot 10^{-12}$	0	45.20
35. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{CH}_3\text{O}^\cdot = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_2\text{O}$	$1.50 \cdot 10^{-12}$	0	0
36. $\text{CH}_4 + \text{HO}_2^\cdot = \text{CH}_3^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$	$3.00 \cdot 10^{-12}$	0	89.96
37. $\text{CH}_3^\cdot + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{OH}^\cdot$	$3.30 \cdot 10^{-13}$	0	41.00
38. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_2\text{OH}^\cdot$	$5.00 \cdot 10^{-13}$	0	60.25
39. $\text{CH}_2\text{OH}^\cdot + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2^\cdot$	$2.00 \cdot 10^{-12}$	0	0
40. $\text{HO}_2^\cdot + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{OH}^\cdot$	$1.50 \cdot 10^{-12}$	0	60.25
41. $\text{OH}^\cdot + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}^\cdot$	$5.70 \cdot 10^{-12}$	0	5.86
42. $\text{OH}^\cdot + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}^\cdot$	$1.70 \cdot 10^{-11}$	0	13.81
43. $\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH}^\cdot$	$6.60 \cdot 10^{-13}$	0	22.17
44. $\text{H}^\cdot + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{OH}^\cdot$	$2.16 \cdot 10^{-11}$	0	22.00
45. $\text{H}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$3.00 \cdot 10^{-10}$	0	26.36
46. $\text{OH}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\cdot$	$3.70 \cdot 10^{-12}$	0	2.16
47. $\text{H}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2 + \text{HO}_2^\cdot$	$1.70 \cdot 10^{-11}$	0	20.92
48. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{HO}_2^\cdot$	$2.50 \cdot 10^{-13}$	0	54.39
49. $\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2^\cdot$	$2.50 \cdot 10^{-13}$	0	16.74
50. $\text{CH}_3^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_4 + \text{HO}_2^\cdot$	$2.50 \cdot 10^{-13}$	0	11.71
51. $\text{OH}^\cdot + \text{CO} = \text{H}^\cdot + \text{CO}_2$	$2.50 \cdot 10^{-17}$	1.3	-3.20
52. $\text{HO}_2^\cdot + \text{CO} = \text{OH}^\cdot + \text{CO}_2$	$1.70 \cdot 10^{-10}$	0	96.20
53. $\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{CO} = \text{CH}_3^\cdot + \text{CO}_2$	$2.60 \cdot 10^{-11}$	0	49.37
54. $\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{CH}_3\text{O}^\cdot = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	$3.00 \cdot 10^{-11}$	0	0
55. $\text{CH}_3^\cdot + \text{CH}_3\text{O}^\cdot = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$	$2.80 \cdot 10^{-11}$	0	0
56. $\text{CH}_3^\cdot \xrightarrow{\text{гетер.}} \text{гибель радикала}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	0	0
57. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot \xrightarrow{\text{гетер.}} \text{гибель радикала}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	0	0
58. $\text{HO}_2^\cdot \xrightarrow{\text{гетер.}} \text{гибель радикала}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	0	0
59. $\text{CH}_3\text{OOH} \xrightarrow{\text{гетер.}} \text{гибель радикала}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	0	0
60. $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{гетер.}} \text{H}_2\text{O}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	0	0
61. $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{гетер.}} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	0	0

^a Размерность предэкспоненциального множителя: в мономолекулярных реакциях — с⁻¹, в бимолекулярных реакциях — см³·молекула⁻¹·с⁻¹, в тримолекулярной реакции (24) — см⁶·молекула⁻²·с⁻¹.

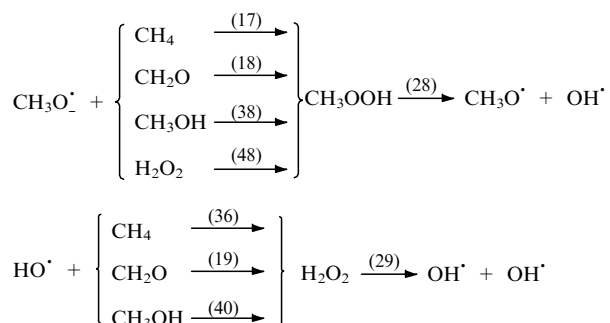
Вследствие быстрого распада метилгидропероксида стадия 9 оказывается реакцией продолжения, хотя формально в ней происходит превращение двух радикалов в молекулярные продукты. Положительная роль стадии 5 состоит в переводе гидроксильных радикалов в метильные, которые, в свою очередь, превращаются в метилпероксидные радикалы, ответственные за акты разветвления. Эффективное превращение метильных радикалов в радикалы $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ обеспечивается тем, что в условиях ПОММ равновесие, включающее две обратимые стадии, 3 и 4, смещено в сторону образования радикала $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ на протяжении всего процесса вплоть до ничтожных концентраций кислорода в системе.

Из остальных реакций можно отметить оказывающие тормозящее действие стадии 22 и 46, в которых расходуются радикалы $\text{OH}^\cdot$ и разрушаются такие разветвляющие агенты, как формальдегид и пероксид водорода. Заметную роль играет также стадия 52, в которой малоактивные радикалы $\text{HO}_2^\cdot$, эффективно погибающие в стадии 11, переходят в активные радикалы $\text{OH}^\cdot$.

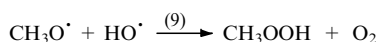
Лимитирующая роль стадий 14, 15, 21 и 49 объясняется конкуренцией превращения активных радикалов $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ либо в малоактивные радикалы $\text{HO}_2^\cdot$, либо (в последующих стадиях) в радикалы $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$, участвующие в образовании разветвляющего агента — метилгидропероксида.

Приводимая ниже качественная схема,³⁵ включающая наиболее важные реакции, ответственные за размножение активных центров (28 и 29), образование основных разветвляющих агентов (17, 18, 38, 48, 36, 19, 40 и 9) и акты гибели (6, 7 и 11), позволяет объяснить механизм автоускорения реакции.

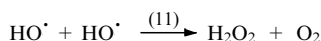
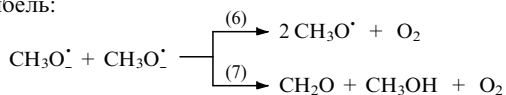
Разветвление:



Продолжение:



Гибель:



Как следует из кинетического анализа модели,³⁵ в механизм автоускорения вносят вклад также стадии 5, 14, 15, 21, 22, 46, 49 и 52, которые не связаны непосредственно ни с актами разветвления цепей, ни с актами их гибели, и поэтому их роль в механизме автоускорения было бы трудно выявить без численного анализа модели.

6. Механизм начальной стадии

На начальном этапе процесса можно пренебречь реакциями с участием промежуточных продуктов и представить меха-

низм ПОММ приводимой ниже более простой совокупностью стадий.³³

1. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{HO}_2^\cdot$
3. $\text{CH}_3^\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OO}^\cdot$
4. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot \longrightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{O}_2$
17. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_3^\cdot$
36. $\text{CH}_4 + \text{HO}_2^\cdot \longrightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$
28. $\text{CH}_3\text{OOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{OH}^\cdot$
29. $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{OH}^\cdot$
5. $\text{OH}^\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3^\cdot$
14. $\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3^\cdot$
15. $\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2^\cdot$
57. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot \xrightarrow{\text{гетер.}} \text{гибель радикала}$
6. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{CH}_3\text{OO}^\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{O}_2$
7. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{CH}_3\text{OO}^\cdot \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$
9. $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$
11. $\text{HO}_2^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$

Сочетание стадий 17 и 28 приводит к разветвлению цепей (разветвление по реакции 29 из-за большого характерного времени процесса, превышающего 10^3 с, при анализе начальной стадии можно не учитывать). Особенностью окисления метана при высоких давлениях является то, что фактически всегда выполняется условие $\varphi = 2k_{17}[\text{CH}_4] - k_{57} > 0$ вследствие медленной диффузии радикалов к стенкам реактора и большой концентрации метана. Следовательно, на начальном этапе процесс развивается по цепному разветвленному механизму. Но так как при этом в условиях ПОММ обычно выполняется соотношение $k_{28} \geq k_{17}[\text{CH}_4]$, разветвление лимитируется взаимодействием метилпероксидного радикала с метаном. Таким образом, кинетика процесса, по существу, определяется четырьмя стадиями — 1, 17, 28 и 57.

Однако экспоненциальное автоускорение реакции на начальном участке не приводит к взрыву вследствие протекания квадратичных реакций гибели радикалов (отрицательного взаимодействия цепей¹¹²). В схеме учтены, по-видимому, все существенные реакции квадратичного взаимодействия радикалов, так как практически на всех этапах концентрации метилпероксидных и гидропероксидных радикалов соизмеримы и на много порядков превосходят концентрации всех других радикалов. Анализ показал, что именно совокупность стадий 6 и 7, являющихся двумя каналами квадратичного взаимодействия метилпероксидных радикалов, обеспечивает выход реакции на квазистационарный режим. Определяющую роль при этом играет стадия 7, поскольку реакция 6, взятая отдельно, не обеспечивает, в отличие от реакции 7, квазистационарности режима. Не обеспечивают квазистационарности режима и взятые отдельно реакции 9 и 11, хотя их учет оказывает влияние на кинетику превращения пероксидных радикалов.³³

Первоначальное автоускорение реакции протекает и завершается за очень короткое время при ничтожной глубине превращения реагентов и не фиксируется экспериментально. Из работы³³ следует, что при высоких давлениях на начальном этапе окисление метана является разветвленно-цепной реакцией, переходящей затем в квазистационарный режим, который характеризуется примерным равенством скоростей разветвления и квадратичного обрыва цепей.

в. Каналы образования метанола и формальдегида

Количественный анализ модели окисления метана при высоких давлениях (табл. 7) с целью установления механизма образования основных продуктов был проведен в работе³⁶. Наряду с реакциями, в которых тот или иной продукт непосредственно образуется или расходуется, исследовалось также влияние всех остальных реакций.

В образование и расходование метанола основной вклад вносят стадии 14, 38, 40 и 49, хотя нельзя игнорировать и некоторые другие реакции. Главный вклад в образование формальдегида вносят стадии 15 и 39, а в его расходование — стадия 19. При этом формальдегид преимущественно образуется не по каналу, связанному с окислением метанола (стадия 39), а в независимых параллельных процессах, прежде всего в стадии 15, и скорость его образования превышает скорость образования метанола. Почти на порядок более низкий конечный выход формальдегида в процессе ПОММ по сравнению с выходом метанола (см. гл. III) определяется только более высокой скоростью его последующего превращения. Это хорошо иллюстрируют экспериментальные данные,¹¹⁹ согласно которым на начальном этапе процесса при конверсии метана менее 1% селективность образования формальдегида (~54%) заметно превышает селективность образования метанола (~36%), но очень быстро падает с ростом конверсии метана до 4–6%, что характерно для конечных стадий процесса ПОММ.

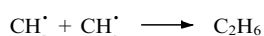
Важную роль в кинетике процесса и, в частности, в механизме автоускорения, играет пероксид водорода, хотя он и не был обнаружен экспериментально в опытах по окислению метана при высоких давлениях. Пероксид водорода образуется в основном в стадиях 11, 19, 36 и 40. Образование оксида углерода происходит в стадиях 26 и 27, а диоксида — в стадиях 51–53. Вероятно, следует учитывать и некоторые другие реакции образования CO и CO₂, в частности, присоединение радикалов HO₂ к H₂CO и HCO к O₂, хотя их механизм в настоящее время надежно не установлен.

В работе⁶⁴ модель³⁴ была дополнена двумя реакциями гетерогенной гибели и блоком реакций, которые более подробно описывают кинетику образования и распада оксида углерода и поэтому, к сожалению, не могут быть непосредственно применены для анализа парциального окисления гомологов метана в спирты. Поэтому в работе¹¹⁸ на базе модели окисления метана при высоких давлениях³⁴ была разработана предварительная модель окисления этана при высоких давлениях.

г. Моделирование окисления этана и метан-этановых смесей при высоких давлениях

Предлагаемые различными группами исследователей количественные модели процессов окисления ближайших гомологов метана не охватывают область достаточно высоких давлений и поэтому, к сожалению, не могут быть непосредственно применены для анализа парциального окисления гомологов метана в спирты. Поэтому в работе¹¹⁸ на базе модели окисления метана при высоких давлениях³⁴ была разработана предварительная модель окисления этана при высоких давлениях.

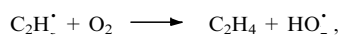
Рекомбинация метильных радикалов



рассматривалась в качестве основной реакции образования этана. При давлениях выше 10 атм для констант скорости реакций, зависящих от давления, принимали значения, которые отвечают пределу бесконечно высоких давлений. Были учтены реакции всех активных частиц — H[·], O[·], OH[·], HO₂[·], CH₃[·], CH₃O[·] и CH₃OO[·] — с этаном. Численные значения констант скорости этих реакций были взяты из литератур-

ных данных. Исключение составили реакции этана с HO₂[·] и CH₃OO[·], константы скорости которых рассчитывали, исходя из констант скорости аналогичных реакций метана с учетом уменьшения энергии активации на 8.4 кДж·моль⁻¹ в соответствии с правилом Поляни–Семенова.

Образование этилена описывали реакциями



хотя последняя стадия, возможно, не является элементарной. В модель включены как прямые, так и соответствующие обратные реакции, связанные константами равновесия (всего 188 элементарных стадий). Модель не учитывает образования углеводородов C₃ и выше.

Модель¹¹⁸ позволяет количественно описать широкий круг явлений от окисления метана в метанол (20–100 атм, 650–750 К) до его окислительной конденсации в этан и этилен (1–5 атм, 900–1200 К), а также процессы распространения пламени при не очень высоких температурах и холодно-пламенные явления при окислении метана. Эта модель была использована для кинетического анализа окисления этана и метан-этановых смесей при высоком давлении. Предварительные результаты указывают на заметное увеличение суммарной селективности образования спиртов (метанола и этанола) в смесях, которая достигает максимума при концентрации этана в метане 30–40%, на возможность сохранения высокой селективности при значительной конверсии углеводородов (более 8%), а также на слабую зависимость селективности от давления при P > 20 атм.

VI. Анализ результатов кинетического моделирования окисления метана при высоких давлениях

Современный уровень экспериментального изучения процесса ПОММ характеризуется недостатком систематических комплексных исследований, выполненных в рамках единой программы, а также существенными и труднообъяснимыми расхождениями в получаемых результатах. Поэтому особое значение приобретает теоретический анализ процесса. Безусловно, такой анализ должен быть основан на моделях, удовлетворительно описывающих наиболее надежные экспериментальные данные, но, к сожалению, далеко не всегда известны детали эксперимента, которые позволили бы непосредственно сравнить эти данные с результатами кинетического анализа. В настоящем разделе рассмотрены результаты кинетического моделирования процесса ПОММ на основе модели³⁴ (табл. 7) или ее модификации.⁶⁴

1. Моделирование выхода продуктов и времени процесса

Кинетическое моделирование расходования кислорода и накопления продуктов (метанола, формальдегида и оксидов углерода)³⁴ проведено для условий эксперимента, принятых в работах^{4,25} (рис. 14, 15). Модель правильно передает основные черты процесса: наличие автоускорения, продолжительность периодов индукции и всего процесса в целом, закономерности накопления продуктов, их зависимость от температуры, давления и состава смеси. Тот факт, что в опытах при высоком давлении^{4,22} не были обнаружены предсказываемые моделью³⁴ значительные концентрации пероксида водорода, сравнимые с концентрациями метанола, возможно, объясняется его быстрым распадом на металлических поверхностях.

На основе дополненного варианта модели³⁴ в работе³⁷ было рассчитано время задержки самовоспламенения метана в условиях эксперимента.²² Рассчитанные времена задержки

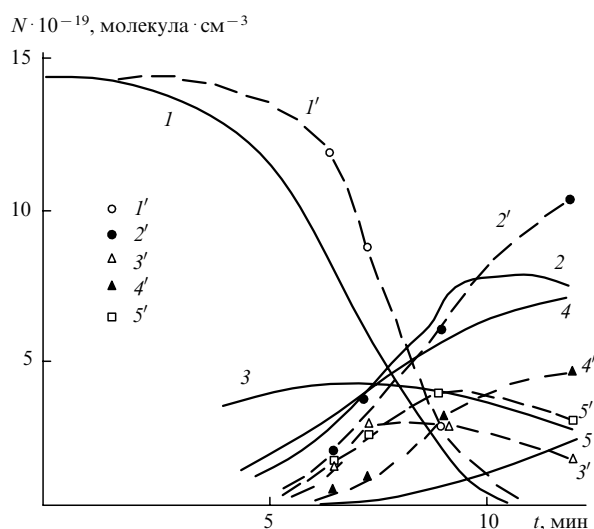


Рис. 14. Кинетические кривые расходования кислорода (1, 1') и накопления метанола (2, 2'), формальдегида (3, 3'), СО (4, 4'), CO_2 (5, 5') в условиях окисления метана при $T = 614 \text{ K}$, $P = 100 \text{ атм}$ и $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2] = 8.1:1.0$. Пунктир — экспериментальные данные,⁴ сплошные линии — расчет.³⁴

самовоспламенения превышают экспериментальные значения всего в ~ 1.5 раза, что следует рассматривать как очень близкое соответствие. В этой же работе³⁷ впервые удалось теоретически объяснить экспериментально наблюдавшееся увеличение времени задержки самовоспламенения с ростом концентрации кислорода в смеси²² (см. рис. 12). Было показано, что в течение периода задержки самовоспламенения кислород служит ингибитором процесса, так как реакция алкоксильного радикала с молекулярным кислородом практически является реакцией гибели цепей, ибо в ней продолжающий цепь активный радикал $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ превращается в быстро гибнущий малоактивный радикал $\text{HO}_2^\bullet$.

На рис. 16–18 представлены основные результаты моделирования процесса ПОММ⁶⁴ на основе дополненного варианта модели³⁴. Изменение температуры в достаточно широком диапазоне при оптимальных давлении и составе смеси и практически полной конверсии кислорода ($[\text{O}_2]/[\text{O}_2]_0 < 5\%$) не оказывает сильного влияния на выход продуктов (рис. 16). Селективность образования и выход

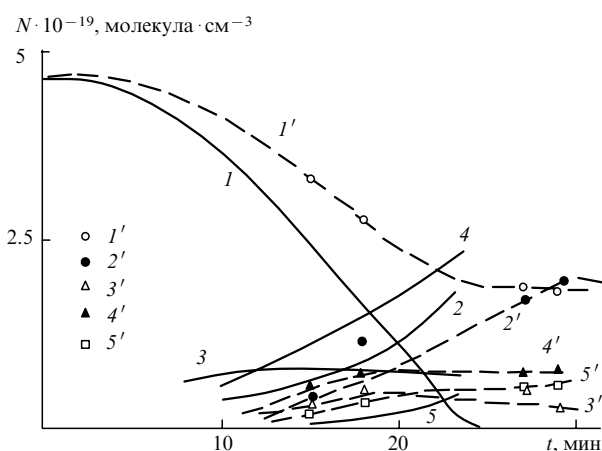


Рис. 15. Кинетические кривые окисления метана при $T = 585 \text{ K}$, $P = 367 \text{ атм}$ и $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2] = 9:1$. Обозначения те же, что на рис. 14. Пунктир — экспериментальные данные,²⁵ сплошные линии — расчет.³⁴

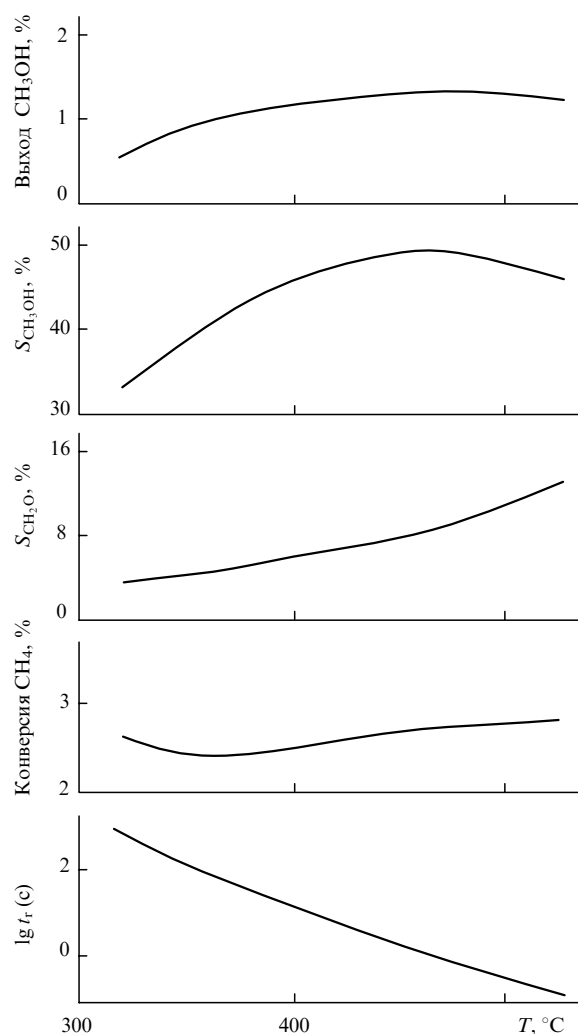


Рис. 16. Рассчитанные температурные зависимости некоторых параметров процесса ПОММ при $P = 100 \text{ атм}$ и $[\text{O}_2] = 3\%$.⁶⁴

метанола проходят через слабо выраженный максимум в области 480°C . Напротив, селективность образования формальдегида монотонно повышается во всем температурном диапазоне, причем ее рост ускоряется с увеличением температуры. Известно, что именно в области температур выше 500°C происходит перераспределение каналов реакции в пользу образования формальдегида, этана и этилена.^{49, 50} Поскольку при $P > 30 \text{ атм}$ и $T < 500^\circ\text{C}$ после полной конверсии кислорода практически не наблюдается разложения целевых продуктов — метанола и формальдегида — за время их пребывания в реакторе,⁴⁰ диапазон температур $420\text{--}480^\circ\text{C}$ можно считать оптимальным. Известное из литературы существенное, до 100°C , снижение температуры за счет промотирования процесса высшими углеводородами (при переходе на природный газ) или использования катализаторов не приводит к заметному перераспределению продуктов.

Повышение температуры, естественно, сопровождается резким сокращением времени реакции t_r (здесь t_r — время превращения 95% кислорода). Согласно оценке, эффективная энергия активации $E_{\text{эфф}} \approx 167 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это значение хорошо согласуется с экспериментальной величиной, найденной по температурной зависимости задержек самовоспламенения (от 163 до $188 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).²²

Рост концентрации кислорода приводит прежде всего к увеличению конверсии метана (рис. 17) и разогреву смеси. Расчеты проводили для двух крайних режимов проведения

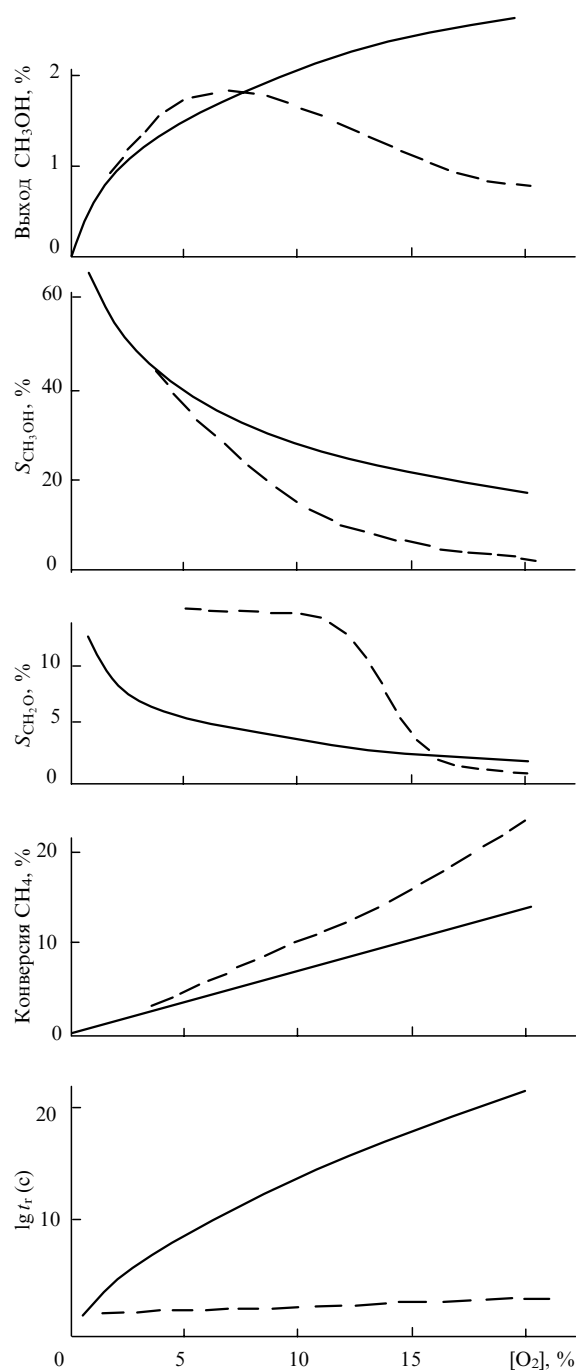


Рис. 17. Рассчитанные зависимости некоторых параметров процесса ПОММ от начальной концентрации кислорода ($P = 100$ атм, $T = 420^\circ\text{C}$). Сплошные линии — изотермический режим, пунктирные линии — адиабатический режим.⁶⁴

процесса: изотермического и адиабатического. Хотя практическая реализация изотермического режима при высоких давлениях сопряжена со значительными трудностями, такие расчеты представляют несомненный интерес, так как демонстрируют принципиальную возможность достижения по ряду параметров, прежде всего по выходу метанола, более высоких показателей, чем в неизотермическом режиме. При $[\text{O}_2] \leq 3\%$, когда реальный разогрев не превышает 120°C , в обоих режимах достигаются практически совпадающие результаты. Учет неизотермичности сказывается только на селективности образования формальдегида и времени реакции (рис. 17). Оба варианта расчетов подтверждают экспериментально наблюдаемое резкое падение селектив-

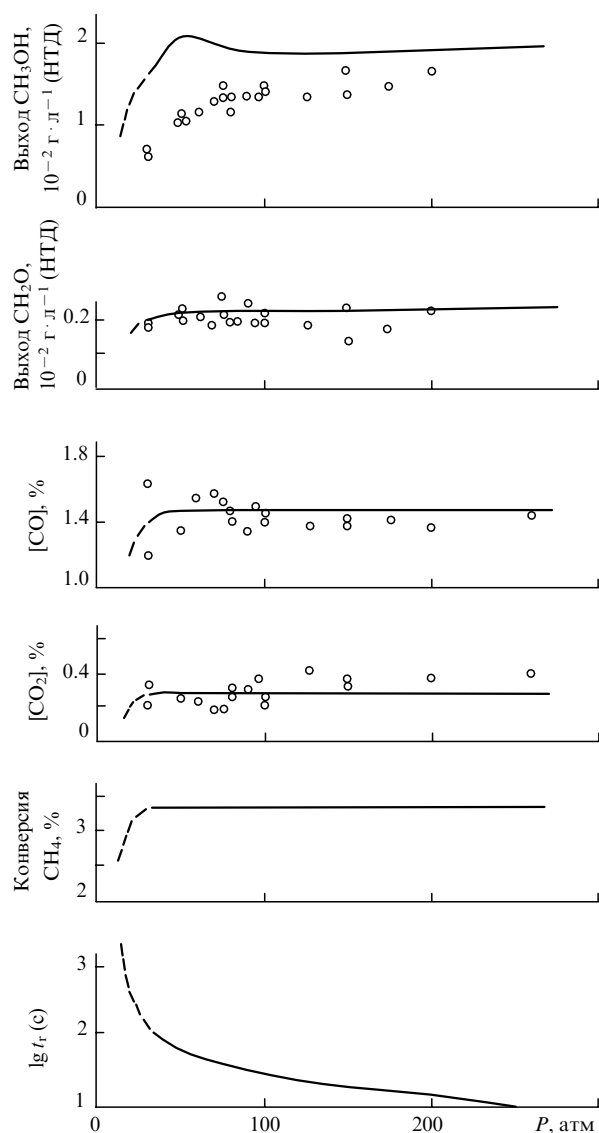


Рис. 18. Рассчитанные и экспериментальные зависимости некоторых параметров процесса ПОММ от давления смеси ($T = 420^\circ\text{C}$, $[\text{O}_2] = 3\%$). Сплошные линии — расчет⁶⁴, точки — экспериментальные данные⁶².

ности образования метанола с ростом концентрации кислорода. Вместе с тем изотермический расчет указывает на медленный монотонный рост выхода метанола с увеличением концентрации кислорода. Адиабатический расчет дает качественно иную картину. В этом случае селективность образования метанола падает столь резко, что при $[\text{O}_2] > 5\%$ уменьшается и его выход. Таким образом, использование смесей с более высокой концентрацией кислорода для повышения выхода метанола нецелесообразно, пока кардинально не решена проблема теплоотвода.

Следует обратить внимание, что согласно расчету один из исходных реагентов — кислород — является практически ингибитором, так как рост его концентрации приводит к снижению скорости (увеличению времени) реакции. Даже значительное повышение температуры газовой смеси при ее адиабатическом разогреве не компенсирует до конца ингибирующее действие кислорода.

Расчетные зависимости выхода основных продуктов от давления хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными на пилотной заводской установке⁶² (рис. 18). Более низкий (на $\sim 20\%$) выход метанола, по

мнению авторов, в значительной степени обусловлен несовершенством узла разделения, которое не исключает уноса с газовой фазой до 10–20% образовавшегося метанола.

Поскольку использованный в работе⁶⁴ вариант модели³⁴ (табл. 7) рассчитан на описание процессов, протекающих при давлениях не ниже 30 атм, расчеты, проведенные для давлений 20 и особенно 10 атм, носят качественный характер. Тем не менее они верно отражают тенденцию к резкому снижению конверсии метана и выхода продуктов при давлениях ниже 30 атм (см. пунктирные линии на рис. 18). Резкий рост времени реакции показывает, что в этой области давлений происходит критический переход от быстрой разветвленно-цепной реакции к значительно более медленному радикально-цепному процессу.⁵⁷

На рис. 1 наряду с экспериментальными данными представлена рассчитанная зависимость селективности образования метанола в процессе ПОММ от степени конверсии метана.⁶⁴ Хорошо видно, что основная масса экспериментальных точек находится вблизи теоретической зависимости.

2. Роль давления в критических переходах между стационарными режимами окисления метана

Как было показано в предыдущей главе, окисление метана при высоких давлениях происходит в общем случае по разветвленно-цепному механизму. В данном разделе описываются результаты теоретического исследования влияния давления на режим протекания этого процесса.⁵⁷

Расчеты были проведены для смеси состава $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 9:1$ в интервале температур 600–750 К и давлений 1–100 атм. На рис. 19 приведена рассчитанная зависимость времени реакции (времени превращения 95% кислорода) от давления. Хорошо видно, что существует узкий диапазон давлений (критическое давление $P_{\text{кр}}$), в котором скорость процесса изменяется на несколько порядков. Это может быть вызвано только изменением механизма реакции. Критическое давление зависит от температуры, оно понижается с 6.2 атм при 600 К до 1.4 атм при 750 К (рис. 20).

Изменение механизма реакции должно прежде всего выражаться в изменении ее кинетических закономерностей. При давлениях ниже $P_{\text{кр}}$ кинетические кривые имеют вид, типичный для неразветвленно-цепных реакций (точнее, для реакций со слабым вырожденным разветвлением) (рис. 21, а). При давлениях выше $P_{\text{кр}}$ автоускорение реакции становится значительно более выраженным, а начальная скорость возрастает примерно в 10^3 раз (рис. 21, б).

Возникновение обнаруженных расчетным путем критических явлений можно объяснить, анализируя начальный этап

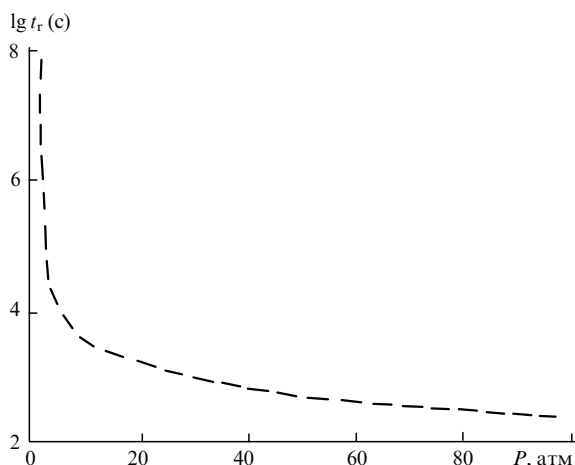


Рис. 19. Зависимость времени реакции от давления при $T = 650$ К.⁵⁷

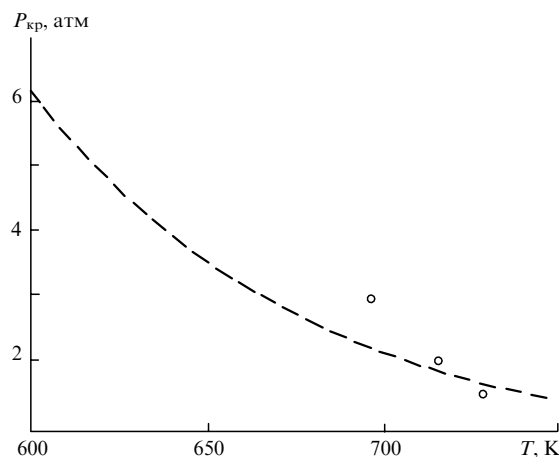


Рис. 20. Температурная зависимость критического давления.⁵⁷ Точки — экспериментальные значения¹¹⁹ температуры начала реакции при $P = 1.5, 2$ и 3 атм.

процесса³³ (гл. V, раздел 3.6), когда протекает стационарная разветвленно-цепная реакция, а рост концентрации радикалов ограничен квадратичными процессами рекомбинации активных центров.

В одноцентровом приближении легко получить выражение

$$d[\text{CH}_3\text{OO}^*]/dt = 2k_1[\text{CH}_4]_0[\text{O}_2]_0 + \varphi[\text{CH}_3\text{OO}^*] - 2k_7[\text{CH}_3\text{OO}^*]^2,$$

согласно которому характер процесса определяется фактором разветвления

$$\varphi = 2k_{17}[\text{CH}_4]_0 - k_{57}$$

(номера реакций и соответствующие константы см. в табл. 7).

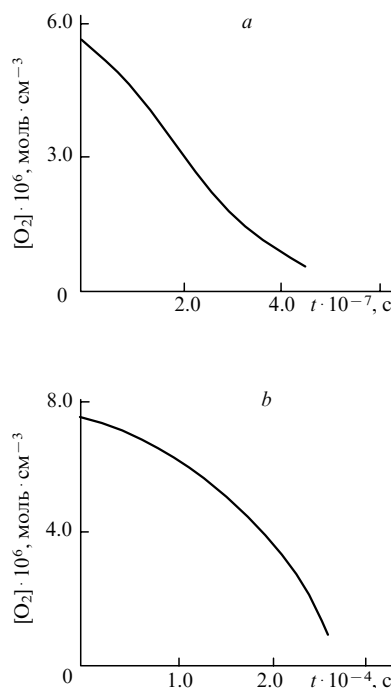


Рис. 21. Кинетика расходования кислорода при $T = 650$ К:⁵⁷ а — $P = 3$ атм; б — $P = 4$ атм.

При низких давлениях $\phi < 0$, и концентрация ведущих радикалов определяется соотношением скоростей их зарождения и гетерогенной гибели. При повышении давления происходит переход в область, где $\phi > 0$, и концентрация ведущих радикалов $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ определяется соотношением скоростей разветвления и их квадратичной гибели. Так как скорость разветвления на несколько порядков превышает скорость зарождения, то концентрации $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ при $\phi > 0$ и $\phi < 0$ различаются примерно на ту же величину (рис. 22). Рис. 22 иллюстрирует расчеты, проведенные с использованием полной схемы процесса, однако и одноцентровое приближение для начального этапа ПОММ позволяет получить значения критических давлений $P_{\text{кр}}(600\text{ K}) = 6\text{ атм}$ и $P_{\text{кр}}(700\text{ K}) = 2\text{ атм}$, которые хорошо согласуются с величинами, найденными при расчете по полной модели.⁵⁷

Расчетные величины критических давлений соответствуют экспериментальной зависимости температуры начала реакции в диапазоне давлений 1.5–3 атм¹¹⁹ (рис. 20), хотя точное значение $P_{\text{кр}}$ может зависеть от некоторых трудно учитываемых параметров, включая конструкцию реактора. Из проведенных расчетов ясно, что экспериментальные условия серьезнейшим образом влияют на протекание начальной стадии и, следовательно, всего процесса окисления. Например, если при $T = 650\text{ K}$ и $P = 3\text{ атм}$ присутствие катализатора или изменение конструкции реактора оказывают существенное воздействие на процесс, то при повышении давления до 4 атм (это приводит к увеличению квазистационарной концентрации радикалов в 10^3 – 10^4 раз) такое воздействие может практически полностью исчезнуть.

Результаты⁵⁷ позволяют объяснить, почему введение катализаторов, гомогенных промоторов и другие методы инициирования (гл. III) не оказывают заметного влияния на процесс ПОММ, проводимый при достаточно высоких давлениях. Действительно, при $\phi > 0$ дополнительное зарождение радикалов даже в значительно больших количествах, чем в термическом процессе, не в состоянии конкурировать с их генерацией в самой разветвленно-цепной реакции. Повидимому, аналогичным образом можно объяснить, почему

при окислении метана в формальдегид в диапазоне температур 873–923 K после достижения давлений $P > 3\text{ атм}$ использование катализатора становится излишним.⁴⁴

3. Теоретическое исследование возможности существования холоднопламенных явлений в условиях окисления метана при высоких давлениях

Механизм окисления метана, как отмечалось в главе V, характеризуется высокой степенью нелинейности, так как нелинейными являются практически все основные реакции инициирования, продолжения, обрыва и разветвления цепей. Экспериментальные данные также свидетельствуют о возможности реализации нелинейных явлений при окислении метана. К их числу относятся температурные колебания при высоких давлениях⁴², возникновение холодных пламен^{101–103} и существование области отрицательного температурного коэффициента скорости реакции.¹⁰⁴ Естественно предположить, что аналогичные режимы могут появляться и при других, не исследованных до сих пор условиях окисления метана, в том числе при высоких давлениях.

Основным признаком существования холодного пламени при окислении углеводородов является смена быстрого подъема температуры торможением процесса при неполном химическом превращении реагентов. Обычно достижение пика скорости превращения сопровождается свечением возбужденного формальдегида. Далее реакция или останавливается, или наоборот, снова разгоняется вплоть до горячего воспламенения смеси. Могут иметь место две и более холоднопламенных вспышки. В тех случаях, когда за появлением холодного пламени следует самовоспламенение смеси, процесс включает по крайней мере две стадии: холоднопламенную стадию и стадию горячего воспламенения.^{99, 100}

В работе¹⁰⁵ в основу математического моделирования гомогенной реакции окисления метана в неизотермических условиях с теплоотводом к поверхности реактора была положена кинетическая схема окисления метана в метанол, предложенная в работе³⁴ (табл. 7).

В первую очередь расчеты были проведены для условий, при которых в метан-кислородных смесях экспериментально наблюдалось стадийное холоднопламенное окисление и воспламенение.¹⁰¹ При начальных температурах $T_0 < 710\text{ K}$ реакция не идет вплоть до момента времени 700 с. В диапазоне температур $T_0 = 728$ – 753 K наблюдаются вспышки с неполным выделением тепла и последующим торможением реакции, которое сопровождается спадом температуры из-за охлаждения реагирующей смеси стенками реактора (рис. 23). При $T_0 > 758\text{ K}$ имеет место воспламенение (стрелки на концах кривых указывают на дальнейший рост температуры). Проведенные расчеты достаточно хорошо описывают результаты опытов.¹⁰¹

Экспериментальные данные по холоднопламенным явлениям в условиях окисления метана при высоких давлениях практически отсутствуют. Поэтому при моделировании была выполнена серия расчетов с постепенным переходом к высоким давлениям, чтобы на каждом этапе можно было проследить за признаками появления холодного пламени.¹⁰⁵ Расчеты сделаны для давлений $P_0 = 1, 1.8, 4.6, 9.2, 18.4, 70$ и 100 атм при постоянной начальной температуре $T_0 = 710\text{ K}$ и исходных концентрациях $[\text{CH}_4]_0 = 67\%$ и $[\text{O}_2]_0 = 33\%$.

При анализе результатов моделирования выявилась общая закономерность: рост давления приводит к самовоспламенению смеси, причем воспламенение достигается за все более короткие времена. Даже интенсивная передача тепла (в пределах разумных коэффициентов теплоотдачи) от газа к стенкам реактора не способна остановить воспламенение и привести к возвратному ходу температуры, хотя это и увеличивает периоды индукции (время развития реакции до начала самовоспламенения). Но подъем температуры сопро-

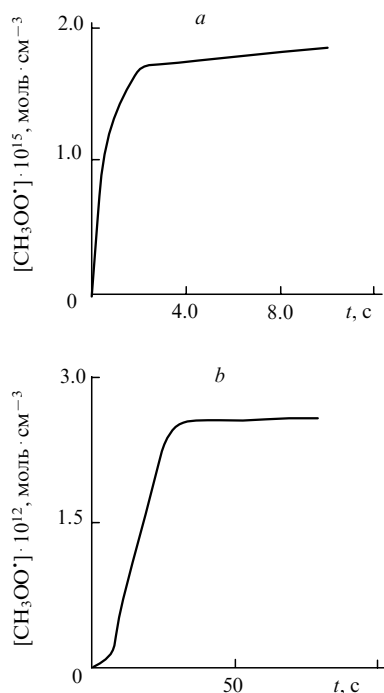


Рис. 22. Кинетика накопления метилпероксидных радикалов при $T = 650\text{ K}$:⁵⁷ а — $P = 3\text{ атм}$; б — $P = 4\text{ атм}$.

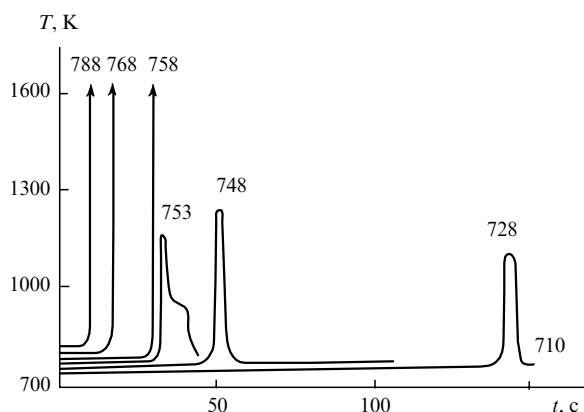


Рис. 23. Рассчитанные зависимости температуры от времени реакции для метан-кислородных смесей ¹⁰⁵ (в экспериментальных условиях $[\text{CH}_4]_0 = 67\%$, $[\text{O}_2]_0 = 33\%$, $P = 0.92$ атм). Цифрами указаны начальные температуры (в К).

вождается явными признаками протекания холоднопламенной стадии. На рис. 24 приведена типичная зависимость температуры смеси от времени реакции. В секундном масштабе не заметно никаких признаков возникновения холодного пламени, и кривую как будто можно отнести к процессу обычного самовоспламенения. Однако в микросекундном масштабе видно, что после $t = 4.65$ с вслед за подъемом температуры до 1400 К следует торможение реакции и последующая вспышка наступает только через ~ 10 мкс. Таким образом, в данном случае продолжительность первой стадии воспламенения составляет 4.65 с, а второй — ~ 10 мкс. Разумеется, экспериментально обнаружить две такие стадии чрезвычайно сложно. Рассчитанные кинетические кривые и зависимость температуры от времени реакции в условиях самовоспламенения метан-кислородных смесей при давлении 70 атм приведены на рис. 25. Подобная же зависимость $T(t)$ получается и при отсутствии теплопотерь. Последующий анализ показал, что аналогичные закономерности наблюдаются и при низких давлениях, например, в условиях, указанных в подписи к рис. 23, при $T \geq 750$ К, когда воспламенение в секундном масштабе выглядит как одностадийное.

Расчеты были выполнены также для давления $P_0 = 100$ атм и температур $T_0 = 683$ –710 К, но при более низком содержании кислорода, что типично для прямого гомогенного окисления метана в метанол. Оказалось, что с

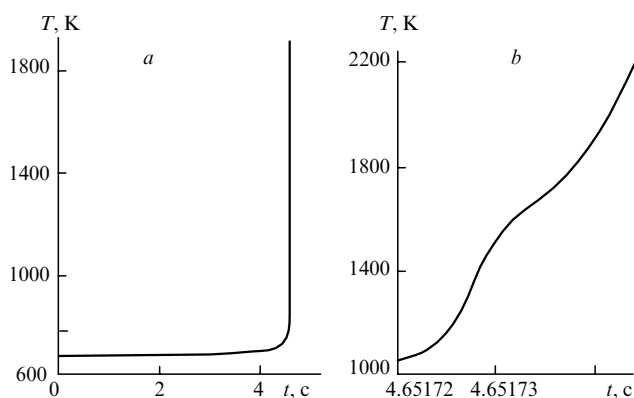


Рис. 24. Рассчитанные зависимости температуры от времени реакции в секундном (a) и микросекундном (b) масштабах для метан-кислородных смесей при высоком давлении. ¹⁰⁵ $[\text{CH}_4]_0 = 67\%$, $[\text{O}_2]_0 = 33\%$, $P = 70$ атм, $T_0 = 710$ К.

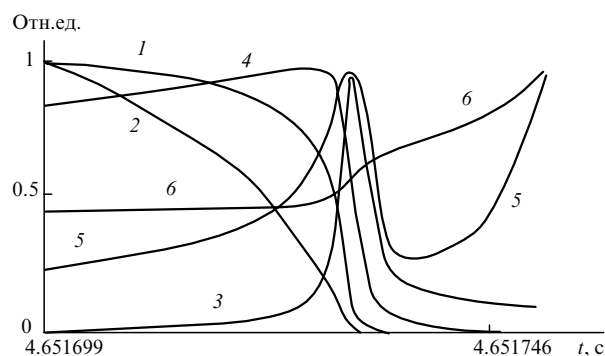
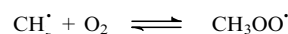


Рис. 25. Рассчитанные кинетические кривые (1–5) и зависимость температуры от времени реакции (6) в условиях самовоспламенения метан-кислородных смесей при высоком давлении. ¹⁰⁵ $[\text{CH}_4]_0 = 67\%$, $[\text{O}_2]_0 = 33\%$, $P = 70$ атм, $T_0 = 710$ К. Максимальные концентрации, отвечающие отметке 1 на шкале ординат, моль $\cdot$ см $^{-3}$: 1 — $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.279 \cdot 10^{-6}$; 2 — $[\text{CH}_3\text{OOH}] = 1.412 \cdot 10^{-8}$; 3 — $[\text{HO}_2] = 1.619 \cdot 10^{-6}$; 4 — $[\text{CH}_3\text{O}_2] = 2.156 \cdot 10^{-7}$; 5 — $[\text{H}] = 1.420 \cdot 10^{-8}$. Максимальная температура на кривой 6 $T_{\text{max}} = 2273$ К.

уменьшением содержания кислорода признаки холодного пламени становятся все менее четкими, а при $[\text{O}_2] \leq 5\%$ они полностью исчезают.

Важнейшей проблемой остается выяснение механизма возникновения холодных пламен и последующего торможения реакции. Это очень сложный нелинейный процесс с критическими явлениями, который не поддается простой интерпретации. Например, его нельзя объяснить только сдвигом влево равновесия



при повышении температуры, хотя, конечно, распад метилпероксидного радикала приводит к снижению его концентрации и изменению механизма реакции, так как в первой стадии, до появления холодного пламени, разветвление осуществляется в основном через метилгидропероксид, тогда как после возникновения холодного пламени, в области высоких температур — уже в основном через пероксид водорода. Важную роль в механизме возникновения холодных пламен играют и другие реакции метилпероксидных радикалов.

Следует подчеркнуть, что качественное согласие расчетов ¹⁰⁵ с экспериментальными результатами ¹⁰¹ было достигнуто без какой-либо подгонки кинетических параметров модели, за исключением учета зависимости констант скорости некоторых реакций от давления.³⁴ Попыток добиться более близкого согласия с экспериментальными результатами не предпринималось, поскольку главной задачей являлось выяснение принципиальной возможности кинетического описания явлений такого типа.

4. Влияние перемешивания реагентов на выход продуктов

При кинетическом моделировании гомогенного окисления метана в метанол для упрощения расчетов обычно пренебрегают процессами поперечной и осевой диффузии даже в том наиболее распространенном случае, когда исходные реагенты — метан и окислитель (кислород или воздух) — подаются и смешиваются непосредственно в реакторе. Однако в ряде работ, например²⁸, отмечают, сколь важно добиться однородности смеси для получения высокого выхода метанола. Поэтому возникла необходимость выяснить, можно ли пренебрегать влиянием смешения на основ-

ной химический процесс и при каких условиях это влияние не существенно. Соответствующий анализ проведен в ¹²⁰.

Был рассмотрен простейший струевой реактор, в который по осевому каналу подается воздух, а по наружному коаксиальному каналу — метан. Далее происходит смешение реагентов и их взаимодействие с образованием метанола. Для упрощения сложной двумерной задачи, возникающей при совместном рассмотрении поперечной (по оси y) и осевой (по оси x) диффузии, оба этих вида диффузии рассматривали независимо друг от друга. Кроме того, предполагалась изотермичность процесса, что в достаточной степени отвечает реальности при окислении метана в метанол.

При проведении вычислений с учетом поперечной диффузии было сделано еще два допущения:

1) скорость поступления реагентов по обоим каналам одинакова (изокинетическое течение) и совпадает со скоростью газа в реакторе;

2) градиенты концентраций по оси x малы и ими можно пренебречь по сравнению с градиентами концентраций по оси y .

Начальное распределение концентраций метана и кислорода задавали в виде ступенчатых функций, учитывая положение начальной точки реактора. Положение границы между метаном и кислородом соответствовало выбранному соотношению концентраций $[\text{CH}_4]$ и $[\text{O}_2]$, а время t определяло положение x рассматриваемого сечения: $x = vt$, где v — скорость газа в реакторе.

Моделирование проводили исходя из механизма, предложенного в работе ³⁴ (табл. 7) с внесением в него некоторых уточнений.¹²⁰ Рассматриваемая задача намного сложнее простой кинетической задачи для гомогенной смеси, так как в этом случае приходится учитывать не только химический процесс, но и диффузию всех компонентов. При этом к координате времени добавляется пространственная координата и кинетическая задача решается одновременно во всех точках пространства, задаваемых счетным шагом. Поэтому при проведении расчетов применяли ряд дополнительных приемов, чтобы сократить обрабатываемую кинетическую схему и уменьшить объем вычислений.¹²⁰

Отдельно были рассмотрены два крайних режима протекания газа в реакторе: ламинарное течение (число Рейнольдса $R < 2000$), что соответствует обычным условиям в лабораторных экспериментах, и турбулентное течение ($R > 2000$), более характерное для промышленных крупномасштабных реакторов. Такое сильное различие условий протекания газовой смеси и, следовательно, условий перемешивания в лабораторных реакторах и промышленных установках постоянно выдвигает вопрос о правомерности перенесения данных лабораторных исследований на промышленные агрегаты.

Расчеты были проведены для системы метан — воздух при давлении 100 атм и температуре 683 К в реакторе диаметром 4 см с центральным каналом переменного сечения для подачи воздуха. Типичные результаты расчета для ламинарного потока представлены на рис. 26, который дает представление о пространственном распределении концентраций метана, кислорода и метилового спирта в разные моменты времени.

В начальный момент времени $t = 0$ реагенты не перемешаны, и концентрация окислителя на оси реактора $[\text{O}_2]_0 = 20.9\%$, а концентрация метана на периферии $[\text{CH}_4]_0 = 100\%$. При выбранных размерах реактора это соответствует соотношению $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2] = 33.6:1$, типичному для процесса ПОММ. В последующие моменты времени 0.93, 2.40 и 3.90 с на концентрациях компонентов сказывается диффузия кислорода к периферии, а метана — к оси реактора и одновременно протекающая химическая реакция, в результате которой появляется метиловый спирт. Было рассчитано и распределение концентраций всех остальных промежуточных и конечных продуктов.

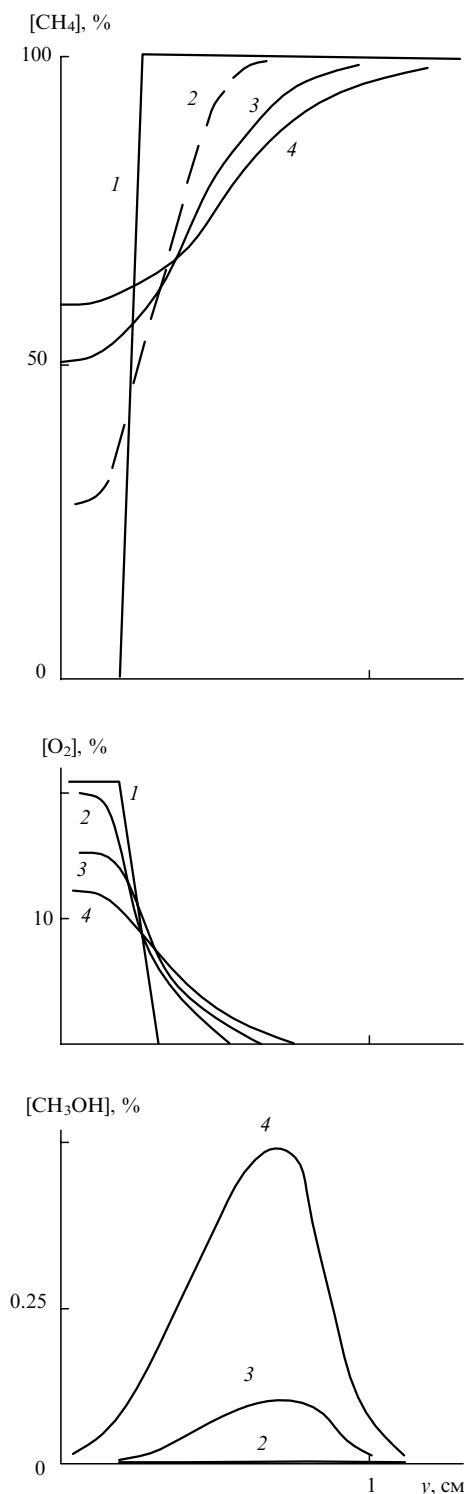


Рис. 26. Профили концентраций некоторых компонентов реакции окисления метана в поперечном сечении реактора при молекулярной диффузии.¹²⁰ $P = 100$ ата, $T = 683$ К, $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2] = 33.6:1$, окислитель — воздух. Время, с: 1 — 0, 2 — 0.93, 3 — 2.40, 4 — 3.90.

Из рис. 26 видно, что в рассмотренном интервале времени концентрации реагентов по сечению реактора не выравниваются: на оси реактора ($y = 0$) в конце процесса концентрация метана составляет только 58%, а свободного кислорода 12%. Времени, за которое завершается реакция в гомогенной смеси (время расходования 99% кислорода $t_r = 4.45$ с), недостаточно для полного перемешивания реагентов, т.е. $t_r < t_{\text{mix}}$, где t_{mix} — время смешения. Этим

определяется низкий уровень конверсии η , оказавшийся равным всего 0.32%. Селективность по метанолу $S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 47.6\%$ тоже ниже, чем в гомогенной смеси, где $S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 50.2\%$ (табл. 8). Кроме того, в процессе окисления метана при медленном молекулярном перемешивании по всей длине реактора образуются большие объемы смеси с содержанием кислорода более 5% (рис. 26), способные к самовоспламенению, что делает процесс менее устойчивым.

В случае турбулентного течения коэффициент диффузии, одинаковый для всех компонентов, вычисляли по формуле¹²¹

$$D = \varepsilon v L,$$

принимая рекомендованные значения степени турбулентности $\varepsilon = 0.03$ и масштаба турбулентности $L = 0.35d$ (d — диаметр реактора). Расчеты для условий опытно-промышленной установки³¹ ($d = 4.0$ см, скорость течения $v = 3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$) дали величину $D = 12 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Это на три порядка больше молекулярных коэффициентов диффузии.

Распределение концентраций в разные моменты времени для тех же условий, что и на рис. 26, но при турбулентной диффузии, показано на рис. 27. В этом случае перемешивание происходит очень быстро, менее чем за 0.9 с. За это время нарабатывается менее 1% конечного количества метанола. Далее реакции идут в образовавшейся гомогенной смеси. В примере, представленном на рис. 27, конверсия практически такая же, как в гомогенной смеси (2.66%), а $S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 54\%$ (табл. 8), т.е. реализуется случай, когда $t_{\text{mix}} < t_r$. Таким образом, при турбулентной диффузии конверсия близка к ее величине в гомогенной смеси, а селективность даже несколько выше. Это естественно, так как время химической реакции намного превышает характерное время турбулентности (частоты от 10 до 1000 Гц). Следовательно, турбулентность не влияет на ход реакции. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными о том, что хорошие показатели процесса достигаются при быстром перемешивании реагентов струями, скорость которых близка к звуковой.²⁷ При быстром турбулентном перемешивании смеси, способные к самовоспламенению, имеются только в начальной части реактора (рис. 27), т.е. процесс более устойчив, чем при медленном молекулярном перемешивании.

Расчеты¹²⁰ показали отсутствие влияния осевой диффузии на процесс ПОММ при молекулярных коэффициентах диффузии. При коэффициентах диффузии, соответствующих турбулентному режиму, наблюдаемое влияние осевой диффузии незначительно: профили концентраций несколько сдвигаются по оси влево к началу реактора, а выход всех основных продуктов практически не изменяется.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

а) кинетическое моделирование без учета диффузии в условиях быстрого смешения позволяет качественно правильно описать химический процесс и выход продуктов реакции;

Таблица 8. Влияние поперечной диффузии реагентов и условий протекания газовой смеси на конверсию метана и селективность образования метанола.¹²⁰

Течение	$t, \text{с}$	$[\text{O}_2]_0, \%$	$\eta, \%$		$S_{\text{CH}_3\text{OH}}, \%$	
			А	В	А	В
Ламинарное	2.27	0.52	0.86	0.19	68.2	63.0
	4.45	2.61	2.87	0.32	50.2	47.6
	6.87	4.7	5.14	2.5	39.6	33.6
Турбулентное	2.27	0.52	0.86	0.89	68.2	68.7
	4.45	2.61	2.87	2.66	50.2	54.0
	6.87	4.7	5.14	5.0	39.6	41.5

^а Способ подачи реагентов: А — совместный, В — раздельный.

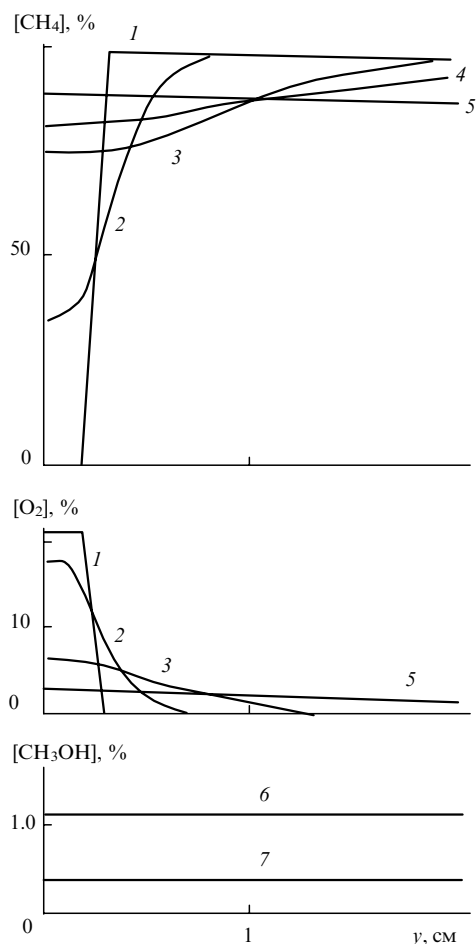


Рис. 27. Профили концентраций некоторых компонентов реакции окисления метана в поперечном сечении реактора при турбулентной диффузии.¹²⁰ $P = 100$ атм, $T = 683 \text{ К}$, $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2] = 33.6:1$, окислитель — воздух. Время, с: 1 — 0, 2 — 0.0015, 3 — 0.014, 4 — 0.029, 5 — 0.9, 6 — 6.3, 7 — 90.

б) быстрое смешение при раздельной подаче метана и кислорода, когда обеспечивается соотношение $t_{\text{mix}} \ll t_r$, является необходимым условием для достижения высокой конверсии метана и высокой селективности образования метанола;

в) при медленном смешении процесс менее устойчив.

5. Моделирование циркуляционных режимов окисления метана

Чтобы процесс ПОММ можно было использовать для производства метанола в химической промышленности, необходимо увеличить конверсию природного газа при сохранении высокой селективности образования метанола. Реально это может быть достигнуто путем проведения процесса по циркуляционной схеме. При этом в циркулирующих газах могут накапливаться реакционноспособные газофазные продукты (монооксид углерода и водород, а при использовании в качестве окислителя воздуха — азот). Это, естественно, влияет на показатели технологического процесса ПОММ. Для выяснения возможности улучшения показателей процесса за счет использования циркуляционной схемы был проведен соответствующий теоретический анализ с использованием специальной кинетической программы.¹²² В расчетах применяли кинетическую модель³⁴ с добавлением реакций, более полно учитывающих взаимодействие между образующимися продуктами.

Процесс окисления метана с рециркуляцией продуктов включает три стадии.

1. Метан и окислитель (кислород или воздух) поступают в реактор, где происходит окисление метана.

2. Выходящие из реактора газы охлаждаются, и от них отделяется жидкая фаза, содержащая целевой продукт — метанол. Все нестабильные промежуточные продукты при этом погибают.

3. Газофазные продукты частично сбрасываются из установки, а оставшая часть смешивается со свежим метаном, компенсирующим потерю жидкой фазы и сбрасываемой части газовой фазы, подвергается сжатию до рабочего давления, подогревается и вместе с окислителем снова подается в реактор.

Расчеты проводили для условий, близких к оптимальным для проточного варианта: температура 713 К, давление 100 атм, время реакции до выработки кислорода — несколько секунд, постоянная концентрация кислорода на входе в реактор — 2.2%.

Наибольшее влияние на протекание процесса при использовании циркуляционной схемы оказывает относительное количество возвращаемого газа λ (при $\lambda = 0$ сбрасывается весь газ, что соответствует проточному режиму; при $\lambda = 1$ сброс равен нулю и стабильные газофазные продукты накапливаются в циркулирующем газе при постоянном уменьшении концентрации метана на входе в реактор). Если для окисления используют кислород, то при $\lambda = 1$ проведение даже значительного числа циклов N относительно слабо влияет на начальное содержание метана $[\text{CH}_4]_0$ (рис. 28). Соответственно количество образующегося в каждом цикле метанола уменьшается столь же медленно. Суммарное же количество отбираемого метанола непрерывно возрастает, так что при $N = 30$ его суммарный выход $\Sigma[\text{CH}_3\text{OH}]$ достигает ~30%. Единственным компонентом, который при этом также непрерывно накапливается в циркулирующем газе, является диоксид углерода (рис. 29): его концентрация достигает 17%. Прочие газофазные продукты (монооксид углерода, водород и этан) накапливаются значительно медленнее, так как они расходуются по ходу реакции. Их концентрации после проведения 30 циклов равны соответственно 2.4, 1.2 и 0.17%.

Селективность образования метанола при первом проходе в данных условиях составляет 57.2%. С увеличением

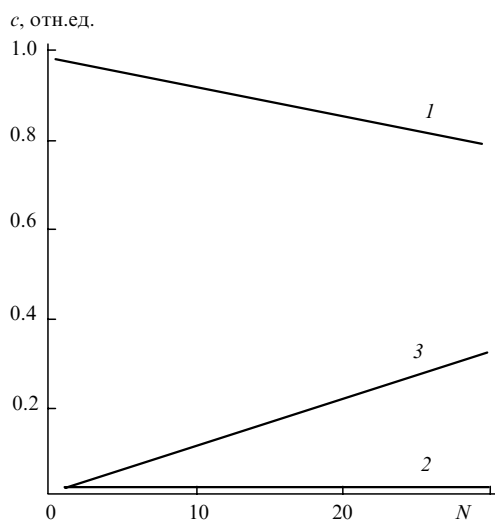


Рис. 28. Зависимости начальной концентрации метана (1), конечной текущей концентрации метанола (2) и суммарного выхода метанола (3) от числа циклов (N) при $P = 100$ ата, $T_0 = 713$ К, $[\text{O}_2]_0 = 2.2\%$, $[\text{CH}_4]_0 = 97.8\%$.¹²²

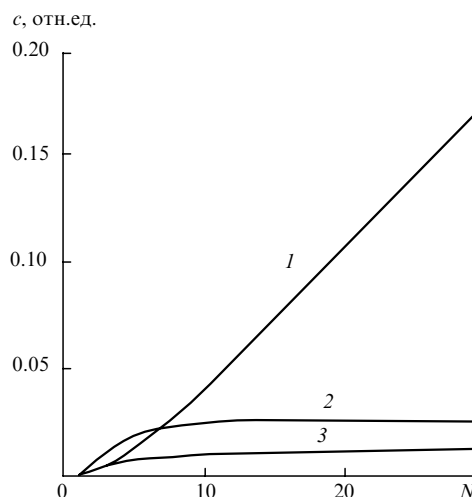


Рис. 29. Зависимости конечных концентраций CO_2 (1), CO (2) и H_2 (3) от числа циклов (N) при $P = 100$ ата, $T_0 = 713$ К, $[\text{O}_2]_0 = 2.2\%$, $[\text{CH}_4]_0 = 97.8\%$.¹²²

числа циклов она несколько падает, но при $N = 30$ сохраняет еще достаточно высокое значение 50%, так что в среднем $S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 52\%$. Результаты, полученные при $0 < \lambda < 1$, занимают промежуточное положение между результатами, полученными в проточном и замкнутом (бессбросовом) режимах.

Таким образом, при использовании циркуляционной схемы конверсия за один цикл практически не снижается, селективность немного уменьшается, но зато возрастает суммарное количество конвертируемого метана и образующегося при этом метанола. При $\lambda < 1$ после проведения достаточно большого числа циклов система приближается к стационарному состоянию, при котором концентрации продуктов реакции в конце каждого шага остаются практически неизменными. Это соответствует реализации циркуляционной схемы в стационарном режиме. Чем больше скорость накопления нерасходуемых в реакции инертных газов (диоксида углерода и азота), тем большую долю газа необходимо сбрасывать (т.е. тем меньше величина λ) и тем меньшее число циклов требуется для достижения стационарного состояния. Однако при этом уменьшается конверсия исходного метана. Стационарный уровень селективности зависит от соотношения стационарных концентраций метана и кислорода, которое определяется величиной λ , выбранной из соображений достижения оптимального выхода продуктов.

Было выполнено также моделирование циркуляционной схемы ПОММ для случая окисления воздухом.¹²² Параметр λ варьировали в пределах, обеспечивающих стационарное содержание азота в рабочей среде (вплоть до 60%).

Можно полагать, что при использовании циркуляционной схемы энергетические затраты будут ниже, чем в проточном режиме, так как в этом случае до рабочего давления приходится доводить значительно меньшее количество магистрального газа. Но производительность реактора становится меньше из-за снижения стационарной начальной концентрации метана и селективности образования метанола. Поэтому оптимальный вариант циркуляционной схемы следует выбирать, учитывая конкретные технико-экономические условия, в том числе возможность использования сбрасываемых газов, например, для нагрева рабочей смеси и т.п.

Таким образом, моделирование показало возможность реализации циркуляционной схемы окисления метана, при которой его конверсия увеличивается более, чем на порядок, без существенного снижения селективности образования метанола.

VII. Техничко-экономические аспекты прямого окисления природного газа в метанол

1. Перспективы роста потребления метанола и других оксигенатов

Метанол входит в число основных продуктов органического синтеза. Постоянное интенсивное развитие его производства обусловлено непрерывным расширением областей применения, главные из которых — производство формальдегида, уксусной кислоты, растворителей, эфиров и других химических продуктов.^{81, 123} В перспективе метанол может стать универсальной основой органического синтеза. Его все шире используют в производстве высокооктановых компонентов моторных топлив, главным образом метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ).¹²⁴ Из общего мирового потребления метанола в 1990 г. (19.6 млн.т) 40% пришлось на производство формальдегида, 45% — на прочие химические продукты и растворители и 14% — на топливные компоненты.

В Северной Америке с 1990 г. по 1995 г. ежегодный прирост потребности в метаноле должен достичь 6.6% против 4.3% за предыдущие пять лет. Основная часть этого прироста придется на производство МТБЭ, что связано с требованиями по охране воздушной среды от загрязнений, создаваемых продуктами сгорания автомобильных топлив. В 1995 г. потребность США в МТБЭ должна составить от 15 до 30 млн. т. Однако производство оксигенатов может оказаться сдерживающим фактором для внедрения экологически чистых топлив. Без новых заводов синтеза метанола Северная Америка уже к 1995 г. будет испытывать недостаток в мощностях по его производству, оцениваемый в 4.7 млн. т в год.¹²⁵

Если в 1990 г. производители формальдегида оставались основным потребителем метанола в США, то уже в 1995 г. от 38 до 55% метанола будет расходоваться на получение МТБЭ.¹²⁵ Бум в потреблении МТБЭ в США не может не повлиять на мировое производство МТБЭ и метанола, так как США импортируют не только МТБЭ, но и метанол и бутан, необходимые для его получения.⁸⁰ В 1991–2000 гг. ожидается ежегодный прирост мирового потребления метанола на 5.6%, а МТБЭ на 20%.⁸⁰ Прогнозы предсказывают увеличение общего потребления оксигенатов к 2001 г. в 10 раз по сравнению с нынешним уровнем,¹²⁶ а затраты на их производство к 2000 г. возрастут до 50 млрд. долларов.¹²⁷ В связи с тем, что с 1995 г. более 85% потребляемого в США бензина должно содержать оксигенаты, прогнозируются глобальный дефицит оксигенатов, в том числе метанола, и повышение цен на них.¹²⁷

Метанол представляет собой эквивалент нефтяного дистиллятного топлива. Известны примеры его использования на электростанциях в качестве топлива для газовых турбин. На метаноле могут работать и котельные установки. Главное преимущество метанола по сравнению с дистиллятным топливом — отсутствие в нем серы. Потенциальными потребителями метанола являются электростанции, транспорт, пищевая промышленность, металлургия (восстановительный газ) и другие отрасли. В определенных случаях экономически выгодно получать из метанола водород.¹²³

Значение метанола как одного из наиболее перспективных альтернативных топлив для транспорта давно обсуждается в литературе^{128–130} (см. также труды Международных симпозиумов по спиртовым топливам (IX ISAF, Firenze (Italy), 1991; X ISAF, Colorado-Springs (USA), 1993)). При полном использовании положительных моторных качеств, в первую очередь высоких октановых чисел метанола, смесей спиртов и бензино-метанольных смесей, эти топлива вполне способны конкурировать с современными бензинами.^{128, 131} Поскольку автомобили могут работать на смесях, содержащих примерно 20% метанола или других спиртов, исполь-

зование таких смесей может стать важным источником энергообеспечения транспорта.¹²³

Энергетическая эффективность двигателя, разработанного специально для работы на метаноле, на 30% выше, чем у аналогичного бензинового двигателя.¹³¹ Особенно привлекательны его экологические преимущества. Однако масштабное внедрение метанола невозможно без структурной перестройки как метанольной, так и нефтеперерабатывающей промышленности, а главное — сети распределения автомобильных топлив.

В ответ на требования об улучшении экологических характеристик моторных топлив были разработаны так называемые «реформулированные бензины» (reformulated gasoline), содержащие добавки таких соединений, как метанол, этанол, МТБЭ, ЭТБЭ, смеси спиртов и т.п., что позволило поднять содержание кислорода в топливе до 3.7%.¹³² Во многих странах уже налажено многотоннажное производство МТБЭ, мировое производство которого в 1990 г. составило 8 млн. т (прогноз на 1995 г. — 13 млн. т, на 2000 г. — 25 млн. т).¹³³ Однако важное место в концепции экологически чистых топлив отводится и непосредственно «топливным спиртам» (fuel alcohols), т.е. смесям спиртов, используемым либо непосредственно, либо в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам.^{132, 134} Топливные спирты, состоящие из метанола с добавками 20–30% высших спиртов, позволяют повысить октановое число, снизить вредные выбросы, они не расслаиваются в смесях с бензинами в присутствии воды и являются реальной альтернативой эфирам.^{132, 134} В отличие от МТБЭ и других эфиров для их производства не требуются соответствующие олефины, которые сами являются ценными продуктами и ресурсы которых ограничены.¹³²

Метанол может применяться для питания двигателей либо в чистом виде, либо в эмульгированном состоянии в углеводородах, либо как один из компонентов при раздельной системе подачи топлив. Его можно предварительно конвертировать в СО и Н₂ и в некоторые легковоспламеняющиеся соединения (типа диметилового эфира). Наконец, он может быть подвергнут конверсии на катализаторах (для получения тепла) и в топливных элементах (для получения электроэнергии). Одна из наиболее реальных на сегодняшний день схем эксплуатации электромобилей включает каталитическое конвертирование метанола в водород, питающий бортовые топливные элементы.¹²⁵

Все перспективные направления развития экологически чистого транспорта так или иначе связаны с использованием спиртов либо непосредственно в топливных смесях, либо в качестве полупродуктов для синтеза МТБЭ и других эфиров. При этом встает проблема снижения стоимости метанола, что пока не просматривается в рамках традиционного технологического процесса его получения через синтез-газ.⁸³

Основным источником сырья для покрытия растущих потребностей в метаноле почти безоговорочно считается природный газ, хотя резкое увеличение его использования для производства метанола требует тщательного экономического анализа.¹³⁵

2. Техничко-экономические оценки технологического процесса прямого окисления природного газа в метанол

Широкое внедрение новой технологии производства метанола невозможно без серьезных экономических предпосылок. Некоторые экономические оценки эффективности процесса содержатся в публикациях^{67, 87, 136–138}.

В работе⁸⁷ дана экономическая оценка получения метанола прямым каталитическим парциальным окислением природного газа при мощности производства 2000 т в день. При селективности образования метанола выше 77% прямой процесс оказывается, безусловно, рентабельнее традиционного. Более высокой является также термическая и углеводо-

родная эффективность прямого парциального окисления метана.¹³⁶ В работе⁶⁷ приводятся сведения, согласно которым метанол, полученный прямым окислением, будет на 20–30% дешевле продукта, произведенного существующими методами. Ряд экономических аспектов обсуждается в работах^{138, 139}.

В экономических расчетах доля стоимости сырья составляет ~50% эксплуатационных расходов, однако имеются огромные резервы попутных, нефтезаводских газов и газов деэтанализации, которые в настоящее время не имеют коммерческой ценности и сжигаются в факелах, загрязняя окружающую среду.

Использование газов, содержащих значительную долю высших углеводородов, позволит резко снизить давление и температуру процесса. Конверсия таких газов за один проход может достигать 20% вместо 3–4% при окислении метана, что при использовании циркуляционной схемы окисления воздухом еще больше повысит эффективность. Кроме того, в этом случае можно ожидать получения с достаточно высокими выходами некоторых ценных продуктов, например, изоспиртов или альдегидов, выделение которых позволит покрыть значительную часть издержек производства.

Имеющиеся в настоящее время технические решения уже позволяют поднять селективность образования метанола в процессе до 60% и более, т.е. вплотную приблизиться к рубежу рентабельности.

3. Технологическая схема процесса прямого окисления природного газа в метанол

Технологическая схема процесса ПОММ достаточно проста и это является одним из его основных достоинств. Каталитический вариант процесса описан в упоминавшейся выше работе⁸⁷. Принципиальная схема установки для получения метанола прямым газофазным окислением природного газа производительностью 10 тыс.т метанола в год, разработанной в рамках Государственной программы «Экологически чистая энергетика» приведена в публикации⁵⁵. Установка предназначена для удовлетворения локальных потребностей предприятий газовой промышленности в метаноле и моторном топливе. Проект предусматривает разработку и последующее серийное изготовление автономных блочно-модульных установок для прямого гомогенного превращения природного газа в метанол и возможность его последующего каталитического превращения в высокооктановый бензин.

Процесс позволяет избежать невыгодного с термодинамической точки зрения промежуточного образования синтез-газа и имеет относительно простое аппаратное оформление. В основе проекта лежит кинетический анализ^{33–37} и результаты пилотных испытаний на установке производительностью 100 т метанола в год.³¹ Основные параметры процесса: давление 5–10 МПа, температура 380–480°C (в зависимости от состава газа), концентрация кислорода 2.8%, степень превращения кислорода 95–98%, выход метанола-сырца 20 кг на 1000 м³ пропущенного газа или 0.63 кг на 1 кг переработанного газа.⁵⁵

Природный газ после компримирования до рабочего давления 5–10 МПа нагревается до 380–480°C и поступает в газофазный смеситель-реактор. Туда же подается кислород (или воздух) под давлением 10 МПа. Прореагировавшая смесь после охлаждения в теплообменнике поступает в холодильник-конденсатор, где происходит конденсация жидких продуктов, а далее — в аппарат для нейтрализации кислот. После этого в сепараторе жидкая фаза отделяется от непрореагировавшего газа. Полученный жидкий продукт подвергается концентрированию на ректификационной колонне. Одновременно образовавшийся формальдегид отделяется в виде водного раствора (формалина). Непрореагировавшие газы либо сбрасываются в газопровод, либо

снова поступают на вход установки. При наличии дополнительного каталитического блока для производства бензина полученный метанол-сырец подается непосредственно на вход этого блока. Конверсия природного газа за один проход составляет менее 3%. Поскольку в процессе не образуется значительных количеств негорючих примесей, природный газ может быть возвращен в магистральный газопровод или снова подан на вход установки.⁵⁵

Установка предназначена для автономной переработки природных газов в метанол-сырец с содержанием метанола свыше 90% в удаленных районах газодобычи, где отсутствует развитая инфраструктура, и не требует сложной ремонтной базы и высококвалифицированного персонала. Предполагается, что производимый продукт будет потребляться на месте в качестве ингибитора гидратообразования при добыче и транспортировке природного газа, а также для непосредственной переработки во втором блоке в бензин с октановым числом 93 (3.3 тыс.т в год) и других нужд. Получаемый в качестве побочного продукта формалин также находит применение на газопромыслах.

В ходе выполнения проекта был найден ряд оригинальных технологических решений, позволивших увеличить выход метанола примерно на 30%. При уже достигнутых показателях разработанная технология, в случае применения ее в отдаленных или труднодоступных районах газо- и нефтедобычи, по крайней мере на 30% рентабельнее традиционного способа производства метанола.

Как уже сказано выше, при использовании в качестве окислителя кислорода содержание негорючих примесей в отходящем газе практически не увеличивается, что позволяет возвращать его в газопровод. Если же процесс реализуется непосредственно перед подачей газа потребителю, более рационально использовать в качестве окислителя дешевый воздух.

Наиболее существенным недостатком гомогенного процесса неполного окисления природного газа в метанол при высоких давлениях является необходимость поддерживать низкую начальную концентрацию кислорода (~3%) для достижения удовлетворительной селективности превращения метана в метанол, в результате чего невозможно обеспечить достаточно значительную конверсию природного газа за один проход через реактор. Это обстоятельство делает желательным использование циркуляционной схемы для повышения общей конверсии природного газа.

4. Концепция малотоннажных процессов для обеспечения региональных и отраслевых потребностей в оксигенатах

В настоящее время имеются предпосылки для создания в структуре газодобывающей промышленности новой подотрасли — малотоннажной газохимии, — в значительной степени базирующейся на производстве метанола как основного полупродукта. Малотоннажные технологические установки в блочно-комплектном исполнении (модульные малогабаритные установки — ММУ) должны быть привязаны к районам добычи с учетом местного сырья и потребности в продукции на углеводородной основе.¹⁴⁰

Проведенные оценки показывают, что для работы ММУ производительностью ~3 тыс.т продуктов в год в течение 10–15 лет минимальные запасы природного газа в месторождении должны составлять 0.3–0.5 млрд. м³ и обеспечивать суточный дебит газа 30 тыс. м³ в течение всего срока эксплуатации. Этим минимальным требованиям удовлетворяет подавляющее большинство уже открытых и вновь открываемых месторождений.¹⁴⁰

Из 1195 месторождений углеводородных газов на территории СНГ 880 являются мелкими, со средневзвешенными запасами газа на единичное месторождение ~1.5 млрд. м³ (см.¹⁴¹). Подключение их к магистральным трубопроводам нерентабельно, и они не могут быть использованы как

сырьевая база многотоннажных химических производств. Единственный способ промышленной эксплуатации таких месторождений — это переработка на месте добываемого углеводородного сырья с помощью ММУ. Объектами применения ММУ могут стать также газоконденсатные месторождения, угольные бассейны с их огромными ресурсами метана и вообще любые углеводородные сырьевые запасы, поддающиеся переводу в газообразное исходное сырье, в том числе биомасса, ежегодные воспроизводимые ресурсы которой в мире оцениваются в 200 млрд.т.¹⁴⁰

Безусловная простота технологической схемы ПОММ⁵⁵ по сравнению с традиционными схемами получения метанола или синтетических моторных топлив через синтез-газ,⁸¹ слабая зависимость себестоимости продукта от тоннажности производства и нетребовательность к источникам сырья являются хорошими предпосылками для ее реализации на ММУ. Для предотвращения образования газовых гидратов при добыче и транспортировке природного газа расходуется до 7% производимого в стране метанола, а ожидаемая к 2000 г. потребность в нем газовой промышленности составит 500 тыс. т в год. Высокая стоимость доставки метанола в основные районы газодобычи, значительно превышающая его отпускную цену, делает весьма привлекательной прямую переработку природного газа в метанол непосредственно на газопромыслах. Одновременно может быть решена проблема обеспечения этих районов моторным топливом и формальдегидом — побочным продуктом процесса.^{55, 140}

Таким образом, использование ММУ для переработки природного газа непосредственно в промысловых условиях с целью решения региональных проблем снабжения метанолом и моторным топливом и внедрение технологического процесса ПОММ оказываются тесно связанными. Процесс ПОММ в варианте ММУ может проявить свои преимущества и в техническом, и в экономическом плане задолго до того, как он найдет применение в многотоннажной химической промышленности.

VIII. Перспективные направления научных исследований по проблеме прямого окисления природного газа

Во многих странах значительные финансовые средства вкладываются в государственные и частные исследования, направленные на эффективное использование обильных ресурсов природного газа.¹⁴² Основной целью таких исследований является повышение эффективности наиболее перспективных процессов получения метанола и высших углеводородов, потенциально способных конкурировать с традиционной нефтепереработкой.

Большой всплеск научной активности вызвало обнаружение в 1982 г. катализаторов, обеспечивающих высокий выход этана и этилена при окислительной конденсации метана. В последние годы основным направлением научно-исследовательских работ по каталитической конверсии природного газа стало преодоление кинетических барьеров, которые, по-видимому, ограничивают выход углеводородов C_2 при окислительной конденсации метана величиной ~25%.^{75, 118} Этого достаточно для поддержания интереса к научно-исследовательским работам, но недостаточно для практической реализации процесса.

В области прямого газофазного окисления метана в метанол перспективной задачей остается воспроизведение в масштабах пилотной установки высокой (до 70–80%) селективности процесса при значительных (более 5%) степенях конверсии, которые были достигнуты в ряде лабораторных исследований.^{28, 38, 41, 43, 45} Достижение подобных показателей в производственном масштабе позволит создать безусловно рентабельный процесс.

Поэтому научной задачей первостепенной важности является четкое установление таких условий или поиск

таких режимов проведения процесса, которые в принципе могут приводить к подобным результатам. С нашей точки зрения, путь к этому лежит через исследование периодических и холоднопламенных режимов окисления метана, при которых выходы продуктов могут принципиально отличаться от достигаемых в других известных режимах. Высокая степень нелинейности, характерная для механизма окисления метана (гл. V), и известные данные о существовании периодических явлений, гистерезиса и холодных пламен при его окислении (гл. III, раздел 8) позволяют рассчитывать на возможность реализации в открытых реакционных системах (к их числу относятся проточные реакторы¹⁴³) еще не исследованных стационарных режимов окисления или таких режимов, которые могут быть стабилизированы искусственно с помощью дополнительных физических или химических воздействий. Определенную долю уверенности в этом придает существование нескольких стационарных и колебательных режимов при окислении ближайших гомологов метана,²⁰ в том числе этана.¹⁴⁴ Поскольку в такой сложной системе (а окисление углеводородов, по-видимому, относится к наиболее сложным системам вне сферы биологических процессов¹⁴³) трудно рассчитывать на случайное экспериментальное обнаружение новых режимов, основные усилия необходимо сосредоточить на анализе наиболее реалистичных моделей процесса (прежде всего на предмет устойчивости режима).

С этим тесно связана важная с практической точки зрения задача анализа устойчивости процесса в уже известных стационарных режимах при проведении его в реакторах промышленного масштаба. Существует много причин неустойчивости химического процесса в открытой системе, возникновения нестационарных режимов, пульсаций и колебаний, способных принять опасный характер. Поэтому должны быть найдены условия, при которых процесс является настолько стабильным и устойчивым, что любые случайные флуктуации состава, температуры и давления достаточно быстро затухают.

Другим перспективным направлением исследований является изучение окисления при высоких давлениях гомологов метана, их смесей и реальных природных газов, так как прямое окисление углеводородных газов с высоким содержанием гомологов метана позволяет рассчитывать на значительные технологические и экономические преимущества. В стране имеются огромные резервы таких газов как естественного, так и промышленного происхождения (этаносодержащие природные газы, попутные и нефтезаводские газы, газы дезанизации и др.). В структуре разведанных запасов газа в России доля этаносодержащих газов составляет 30.5%,¹⁴⁵ а количество нефтяного газа с высоким содержанием этана, пропана и бутана, ежегодно сжигаемого в факелах, достигает 12–15 млрд. м³ (см.¹⁴⁶). Поскольку на долю сырья приходится более 50% стоимости продукции,⁸⁷ использование «малоценных» газов с высоким содержанием гомологов метана способно резко повысить экономическую эффективность процесса, а также расширить его ресурсную базу.

Видимо, большое значение будет иметь изучение влияния внешних параметров и состава газа на детальный состав получаемых продуктов, а также поиск различных методов его корректировки, включая последующую каталитическую доработку и частичное выделение продуктов, с тем чтобы можно было получать смеси стандартного состава и товарные продукты.

Важнейшей научной задачей остается создание обладающих достаточной предсказательной силой количественных кинетических моделей окисления гомологов метана при высоких давлениях и на их основе — модели окисления реальных природных газов.

IX. Заключение

Благодаря многолетнему экспериментальному и теоретическому изучению неполного гомогенного окисления метана и его гомологов при высоких давлениях в настоящее время разработаны химические основы процесса прямого получения метанола и других оксигенатов. Уже современный уровень технологической проработки процесса, его относительная простота, гибкость в отношении производительности, низкая энерго- и капиталоемкость дают ему в ряде случаев реальные преимущества перед традиционными методами получения метанола. Быстро растущая потребность мирового рынка в дешевом метаноле и других оксигенатах и, следовательно, в гибких и высокопроизводительных методах их производства диктует необходимость интенсификации научных исследований по выяснению принципиальных путей повышения селективности образования и выхода метанола в этом процессе до уровня абсолютной рентабельности, расширения его сырьевой базы за счет слабо используемых источников углеводородных газов и разработки оптимальных схем организации процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научного совета ГНТП России «Новые принципы и методы получения химических веществ и материалов».

Литература

- W.A.Bone, R.V.Wheeler. *J. Chem. Soc.*, **81**, 535 (1902)
- W.A.Bone, R.V.Wheeler. *J. Chem. Soc.*, **83**, 1074 (1903)
- W.A.Bone, R.E.Allum. *Proc. R. Soc., London, A Math. Phys. Sci.*, **134**, 578 (1932)
- D.M.Newitt, A.E.Huffner. *Proc. R. Soc., London, A Math. Phys. Sci.*, **134**, 591 (1932)
- D.M.Newitt, P.Szego. *Proc. R. Soc., London, A Math. Phys. Sci.*, **147**, 555 (1934)
- D.M.Newitt. *Chem. Rev.*, **21**, 299 (1937)
- K.Yoshikawa. *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Jpn.)*, **10**, 305 (1931); *Chem. Abstr.*, **25**, 4842 (1931)
- Пат. 352687 Франция (1905)
- Пат. 291411 Канада (1929)
- Пат. 1776771 США (1930)
- А.Д.Петров. *Хим. пром-сть*, 11 (1945)
- В.Г.Фастовский. *Метан*. Гостоптехиздат, Москва; Ленинград, 1947
- H.Pichler, D.R.Redder. *Angew. Chem.*, **46**, 161 (1933)
- A.Paris. *Chim. Ind., Special No*, 411-20 (April 1934); *Chem. Abstr.*, **28**, 5806 (1934)]
- P.J.Wiezevich, P.K.Frolich. *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 267 (1934)
- E.H.Boomer, J.W.Broughton. *Can. J. Res. Sect. B*, **15**, 375 (1937)
- E.H.Boomer, V.Thomas. *Can. J. Res. Sect. B*, **15**, 401 (1937)
- E.H.Boomer, V.Thomas. *Can. J. Res. Sect. B*, **15**, 414 (1937)
- E.H.Boomer, N.Naldrett. *Can. J. Res. Sect. B*, **25**, 495 (1947)
- В.Я.Штерн. *Механизм окисления углеводородов*. Из-во АН СССР, Москва, 1960
- P.E.Oberdorfer, R.F.Winch. *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 41 (1961)
- A.Melvin. *Combust. Flame*, **10**, 120 (1966)
- J.L.Lott, C.M.Sliepcevic. *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev.*, **6**, 67 (1967)
- N.L.Hardwicke, J.L.Lott, C.M.Sliepcevic. *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev.*, **8**, 133 (1969)
- G.L.Bauerle, J.L.Lott, C.M.Sliepcevic. *J. Fire Flammability*, **5**, 190 (1974)
- N.Tripathy. *Isr. J. Chem.*, **13**, 190 (1975)
- Пат. 2006757 Великобритания (1979)
- Пат. 4618732 США (1986)
- А.с.1145014 СССР; *Бюл. изобрет.*, (10), 78 (1985)
- Пат. РФ по заявке 5028053/04 от 21.02.92; решение о выдаче патента от 04.03.94
- В.Ф.Будымка, С.А.Егоров, Н.А.Гавря, А.С.Мочаев, Г.А.Хоменко, В.Е.Леонов. *Хим. пром-сть*, 330 (1987)
- В.В.Бак, А.Д.Бондарь, В.И.Веденеев, С.А.Егоров, П.М.Щербаков. *Хим. пром-сть*, 272 (1988)
- В.И.Веденеев, М.Я.Гольденберг, Н.И.Горбань, М.А.Тейтельбойм. *Химическая физика*, **6**, 626 (1987)
- В.И.Веденеев, М.Я.Гольденберг, Н.И.Горбань, М.А.Тейтельбойм. *Кинетика и катализ*, **29**, 7 (1988)
- В.И.Веденеев, М.Я.Гольденберг, Н.И.Горбань, М.А.Тейтельбойм. *Кинетика и катализ*, **29**, 14 (1988)
- В.И.Веденеев, М.Я.Гольденберг, Н.И.Горбань, М.А.Тейтельбойм. *Кинетика и катализ*, **29**, 1291 (1988)
- В.И.Веденеев, М.Я.Гольденберг, Н.И.Горбань, М.А.Тейтельбойм. *Кинетика и катализ*, **29**, 1297 (1988)
- P.S.Yarlagadda, L.Morton, N.R.Hunter, H.D.Gesser. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 252 (1988)
- O.T.Onsager, P.Soraker, R.Lodeng. In *Methane Activation Symp. Pasificchem. Preprints*. Honolulu, Hawaii, 1989. P.113
- R.Burch, G.D.Squir, S.C.Tsang. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 3561 (1989)
- N.R.Hunter, H.D.Gesser, L.A.Morton, P.S.Yarlagadda, D.P.C.Fung. *Appl. Catal.*, **57**, 45 (1990)
- P.S.Yarlagadda, L.A.Morton, N.R.Hunter, H.D.Gesser. *Combust. Flame*, **79**, 216 (1990)
- L.A.Morton, H.D.Gesser, N.R.Hunter. *Fuel Sci. Technol. Int.*, **9**, 913 (1991)
- T.R.Baldwin, R.Burch, G.D.Squir, S.C.Tsang. *Appl. Catal.*, **74**, 137 (1991)
- M.Bistolfi, M.Dente, E.Ranzi. In *IX International Symposium on Alcohol Fuels. V.1*. Firenze, Italy, 1991. P.105
- D.W.Rytz, A.Baiker. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2287 (1991)
- V.I.Vedeneev, V.S.Arutyunov, N.Yu.Krymov, P.M.Cherbakov, A.D.Sedykh. *Catal. Today*, **13**, 613 (1992)
- D.J.Thomas, R.Willi, A.Baiker. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2272 (1992)
- D.E.Walsh, D.J.Martenak, S.Han, R.E.Palermo. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1259 (1992)
- D.E.Walsh, D.J.Martenak, S.Han, R.E.Palermo, J.N.Michaels, D.L.Stern. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2422 (1992)
- G.A.Foulds, B.F.Gray, S.A.Miller, G.S.Walker. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 780 (1993)
- J.-W.Chun, R.G.Anthony. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 259 (1993)
- J.-W.Chun, R.G.Anthony. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 788 (1993)
- J.-W.Chun, R.G.Anthony. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 796 (1993)
- В.С.Арутюнов, В.И.Веденеев, В.Р.Грунвальд, Н.Ю.Крымов, В.Е.Леонов, А.Д.Седых. *Хим. пром-сть*, 543 (1993)
- G.S.Walker, J.Lapszewicz, G.A.Foulds. In *4-th European Workshop on Methane Activation. Book of Abstracts*. Eindhoven, Netherlands, 1994
- V.I.Vedeneev, V.S.Arutyunov, V.Ya.Basevich, M.Ya.Goldenberg, M.A.Teitel'boim, N.Yu.Krymov. *Catal. Today*, **21**, 527 (1994)
- V.I.Vedeneev, V.S.Arutyunov, V.Ya.Basevich, L.B.Romanovich. In *Second Workshop Meeting C₁-C₃ Hydrocarbon Conversion. Abstracts*. Institute of Chemistry of Natural Organic Materials, Krasnoyarsk, 1994. P.111; В.С.Арутюнов, В.И.Веденеев, В.Я.Басевич, С.В.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 53 (1996)
- K.Omata, N.Fukuoka, K.Fujimoto. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 784 (1994)
- P.S.Casey, T.McAllister, K.Foger. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1120 (1994)
- B.F.Gray, J.F.Griffiths, G.A.Foulds, B.G.Charlton, G.S.Walker. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1126 (1994)
- В.С.Арутюнов, В.И.Веденеев, С.Ю.Климовецкая, В.Е.Леонов, Л.В.Павлюк. *Теоретические основы химической технологии*, **28**, 627 (1994)
- В.С.Арутюнов, В.И.Веденеев, С.Ю.Климовецкая, В.Е.Леонов, Л.В.Павлюк. *Теоретические основы химической технологии*, **29**, 71 (1995)
- В.С.Арутюнов, В.Я.Басевич, В.И.Веденеев, Л.Б.Романович. *Кинетика и катализ*, 1996 (в печати)
- E.Y.Garcia, D.A.Loffer. *Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem.*, **14**, 267 (1984)
- H.D.Gesser, N.R.Hunter, C.B.Prakash. *Chem. Rev.*, **85**, 235 (1985)
- H.D.Gesser, N.R.Hunter. In *Direct Methane Conversion by Oxidative Processes. Fundamental and Engineering*. (Ed. E.E.Wolf). Van Nostrand, New York, 1992. P.402
- R.Lodeng. PhD. Institute for Industriell Kjemi, Trondheim, 1991
- N.R.Foster. *Appl. Catal.*, **19**, 1 (1985)

70. R.Pitchai, K.Klier. *Catal. Rev.*, **28**, 13 (1986)
71. М.Ю.Синев, В.Н.Корчак, О.В.Крылов. *Успехи химии*, **58**, 38 (1989)
72. J.C.Mackie. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **33**, 169 (1991)
73. M.J.Brown, N.D.Parkyns. *Catal. Today*, **8**, 305 (1991)
74. О.В.Крылов. *Успехи химии*, **61**, 2040 (1992)
75. О.В.Крылов. *Catal. Today*, **18**, 209 (1993)
76. А.И.Гриценко. *Газ. пром-сть*, (10), 19 (1993)
77. Н.Я.Усачев, Х.М.Миначев. *Нефтехимия*, **33**, 387 (1993)
78. А.Тарбаттон, М.Салазар. *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*, (4), 115 (1992)
79. В.П.Пэрэушану, М.Коробя, Г.Муска. *Производство и использование углеводородов*. Химия, Москва, 1987
80. *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*, (10), 96 (1992)
81. М.М.Караваев, В.Е.Леонов, И.Г.Попов, Е.Т.Шепелев. *Технология синтетического метанола*. Химия, Москва, 1984
82. D.L.Trim, M.S.Wainwright. *Catal. Today*, **6**, 261 (1990)
83. M.Marchionna, A.Aragno, L.Basini, M.Lami, F.Ancillotti. In *IX International Symposium on Alcohol Fuels. V.1*. Firenze, Italy, 1991. P.88
84. J.M.Fox, T.-P.Chen, B.D.Degen. *Chem. Eng. Progr.*, **86** (4), 42 (1990)
85. D.M.Newitt, J.B.Gardner. *Proc. R. Soc., London, A Math. Phys. Sci.*, **154**, 329 (1936)
86. G.A.Luckett, B.Mile. *Combust. Flame*, **26**, 299 (1976)
87. J.H.Edwards, N.R.Foster. *Fuel Sci. Technol. Int.*, **4**, 365 (1986)
88. T.C.Chou, L.F.Albright. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 454 (1978)
89. J.L.Lott. ThD. University of Oklahoma, 1965
90. D.Quon, Dalla Lana, G.W.Govier. *Can. J. Chem.*, **32**, 880 (1954)
91. G.Zhu, H.D.Gesser, N.R.Morton. *Proceedings of the Natural Gas Conversion Symposium*. Sydney, Australia, July 4-9, 1993
92. S.Mahajan, W.R.Menzies, L.F.Albright. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**, 271 (1977)
93. S.Mahajan, D.M.Nickolas, F.Sherwood, W.R.Menzies, L.F.Albright. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**, 275 (1977)
94. I.Tepermeister, J.Smith, J.Streit, R.Oldenberg, F.Finch, W.Danen, R.Rauenzahn, C.Rofer. *Methane to Methanol: Reactor Design and Process Evaluation*. LA-11396-MS, DE89 003381
95. S.L.Baughum, R.C.Oldenberg, W.C.Danen, G.E.Streit, C.Rofer. In *Proceedings of the 1986 Quebec International Symposium on Optical and Optoelectric Applied Sciences and Engineering*, Quebec, Canada, 1986
96. H.D.Gesser, L.A.Morton. *Catal. Lett.*, **11**, 357 (1991)
97. J.Huang, S.L.Suib. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9403 (1993)
98. J.Huang, M.V.Badani, S.L.Suib, J.B.Harrison, M.Kablauoi. *J. Phys. Chem.*, **98**, 206 (1994)
99. А.С.Соколик. *Самовоспламенение, пламя и детонация в газах*, Изд-во АН СССР, Москва, 1960
100. B.Lewis, G.Elbe. *Combustion, Flames and Explosions of Gases*. Academic Press, Orlando, 1987
101. M.Vanpee. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **243**, 804 (1956)
102. J.Egret, L.R.Sochet, M.Lucquin. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2205 (1965)
103. О.В.Соколов, В.С.Арутюнов, В.Я.Басевич, В.И.Веденеев. *Кинетика и катализ*, **36**, 317 (1995)
104. В.С.Арутюнов, В.Я.Басевич, В.И.Веденеев, О.В.Соколов. *Кинетика и катализ*, **36**, 501 (1995)
105. В.Я.Басевич, В.И.Веденеев, В.С.Арутюнов. *Химическая физика*, **13** (8-9), 157 (1994)
106. W.C.Danen, M.J.Ferris, J.L.Lyman, R.C.Oldenberg, C.K.Rofer, G.E.Steit. In *Abstracts of Papers, Symposium on Methane Upgrading, Division of Petroleum Chemistry, 201st National Meeting of the American Chemical Society*. Atlanta, 1991. P.166
107. D.M.Newitt, A.M.Bloch. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **140**, 426 (1933)
108. H.D.Gesser, N.R.Hunter, L.A.Morton, P.S.Yarlagadda. In *IX International Symposium on Alcohol Fuels. V.1*. Firenze, Italy, 1991. P.99
109. D.M.Newitt, W.G.Schmidt. *J. Chem. Soc.*, 1665 (1937)
110. Н.М.Эмануэль, Е.Т.Денисов, З.К.Майзус. *Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*. Наука, Москва, 1965
111. В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. *Кинетика и механизм газофазных реакций*. Наука, Москва, 1974
112. Н.Н.Семенов. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*. Изд-во АН СССР, Москва, 1958
113. L.A.Khachatryan, O.M.Niazryan, A.A.Mantashyan, V.I.Vedenееv, M.A.Teitel'boim. *Int. J. Chem. Kinet.*, **14**, 1231 (1982)
114. I.R.Slagle, D.Gutman. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5342 (1985)
115. V.D.Knyazev, V.S.Arutyunov, V.I.Vedenееv. *Int. J. Chem. Kinet.*, **24**, 545 (1992)
116. В.С.Wu, M.T.Klein, S.I.Sandler. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 822 (1991)
117. В.И.Веденеев, А.А.Карнаух, А.А.Манташян, М.А.Тейтельбойм. *Кинетика и катализ*, **31**, 7 (1990)
118. V.I.Vedenееv, O.V.Krylov, V.S.Arutyunov, V.Ya.Basevich, M.Ya.Goldenberg, M.A.Teitel'boim. *Appl. Catal.*, **A127**, 51 (1995)
119. Li-Biao Han, S.Tsubota, T.Kobayashi, M.Haruta. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 93 (1995)
120. В.Я.Басевич, В.И.Веденеев, В.С.Арутюнов. *Теорет. основы хим. технологии*, 1996 (в печати).
121. И.О.Хинце. *Турбулентность, ее механизм и теория*. Физматгиз, Москва, 1963
122. В.Я.Басевич, В.И.Веденеев, В.С.Арутюнов. *Теорет. основы хим. технологии*, 1996 (в печати).
123. Э.Б.Бухгалтер. *Метанол и его использование в газовой промышленности*. Недра, Москва, 1986
124. Резкий рост мирового потребления метанола на производство МТБЭ. *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*, (11/12), 125 (1992)
125. *The Clean Fuel Report. V.4. No 1*. J.E.Sinor Consultant Inc., Hiwot, CO, 1992
126. Бурный рост потребления оксигенатов. *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*, (11/12), 122 (1992)
127. Перспективы глобального потребления оксигенатов. *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*, (11/12), 125 (1992)
128. Ф.В.Смаль, Е.Е.Арсенов. *Перспективные топлива для автомобилей*. Транспорт, Москва, 1979
129. Я.Б.Чертков. *Моторные топлива*. Наука, Новосибирск, 1987
130. Г.А.Терентьев, В.М.Тюков, Ф.В.Смаль. *Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов*. Химия, Москва, 1989
131. L.V.MacDougall. *Catal. Today*, **8**, 337 (1991)
132. V.Hohlein, D.Mausbeck, E.Supp, P.Konig. In *IX International Symposium on Alcohol Fuels. V.1*. Firenze, Italy, 1991. P.43
133. A.Forestiere, J.L.Nocca, B.Torck, P.Lepince. In *IX International Symposium on Alcohol Fuels. V.1*. Firenze, Italy, 1991. P.292
134. P.Comotti, S.Marengo, S.Martinengo, L.Zanderighi. In *IX International Symposium on Alcohol Fuels. V.1*. Firenze, Italy, 1991. P.73
135. J.T.Jensen. In *IX International Symposium on Alcohol Fuels. V.1*. Firenze, Italy, 1991. P.9
136. J.C.W.Kuo, C.K.Kresge, R.E.Palermo. *Catal. Today*, **4**, 463 (1989)
137. J.W.M.H.Geerts, J.H.B.J.Hoebink, K.van der Wiele. *Catal. Today*, **6**, 613 (1990)
138. G.Renesme, J.Saint-Just, Y.Muller. *Catal. Today*, **13**, 371 (1992)
139. J.Crocco. *Chem. Ind.*, (2), 97 (1990)
140. В.С.Арутюнов, В.И.Веденеев, Н.Ю.Крымов, М.Н.Радченко, А.Д.Седых. *Газовая пром-сть*, (7), 19 (1992)
141. A.D.Sedykh. In *IX International Symposium on Alcohol Fuels. V.1*. Firenze, Italy, 1991. P.29
142. J.Haggin. *Chem. Eng. News*, **70**, (17), 33 (1992)
143. P.Gray. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 309 (1980)
144. P.Gray, J.F.Griffiths, S.M.Hasco. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **396**, 227 (1984)
145. В.И.Старосельский. *Минер. ресурсы России*, (6), 13 (1992)
146. Ф.Салманов, А.Золотов. *Известия*, 23 марта 1992

DIRECT GAS-PHASE OXIDATION OF NATURAL GAS TO METHANOL AND OTHER OXYGENATES AT HIGH PRESSURES

V.S.Arutyunov, V.Ya.Basevich, V.I.Vedenev

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 117334 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156

The published experimental data on direct gas-phase oxidation of natural gas (methane) to methanol are surveyed. The results of kinetic simulation of the process, its mechanism, and its most characteristic features are considered. Prospects of the industrial use and the most important directions of further studies are discussed.

Bibliography — 146 references.

Received 28th March 1995