

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 541.124.7.519.6

Руб. Т. Малхасян, академик И. А. Варданян

Моделирование и анализ явления отрицательного температурного
коэффициента скорости реакции окисления метана

(Представлено 23/IV 2008)

Ключевые слова: метан, окисление, моделирование, поверхность, радикал

Оптимизация процесса получения ценных кислородсодержащих соединений из метана (экологически более чистого химического сырья, чем высшие углеводороды) связана не только с экспериментальным, но и с теоретическим исследованием механизма окисления этого углеводорода [1-3]. Некоторые явления, такие как холодные пламена, отрицательный температурный коэффициент (ОТК) скорости реакции, характерные для окисления высших углеводородов, трудно поддаются экспериментальному изучению в случае метана [4]. На наш взгляд, одной из причин этого является влияние природы и состояния поверхности реакционного сосуда на кинетику процесса.

Это предположение было проанализировано нами ранее [5] на примере концентрационных колебаний, возникающих в системе метан — кислород. В зависимости от скоростей гетерогенных радикальных стадий менялись динамические режимы окисления метана от автоколебаний до затухающих или раскачивающихся колебаний.

В настоящей работе поставлена задача проанализировать возможность и причины появления ОТК в реакции окисления метана на основе моделирования этой реакции с помощью программы VALKIN [6]. В этой программе интегрирование системы дифференциальных уравнений проводилось с помощью вычислительной подпрограммы ROW-4 A [7]. С целью объяснения причин появления ОТК, а также выяснения возможности практического применения полученных результатов нами была использована схема реакции

Таблица 1

	A	n	E
1. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	1E-012	0	230
2. $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	4E-013	0	0
3. $\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{O}_2$	1E+014	0	109
4. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_3$	1E-010	0	82
5. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{HCO}$	1E-013	0	0
6. $\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1.5E+012	0	169
7. $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	5E-014	0	0
8. $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	1E+013	0	125.4
9. $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1E-010	0	35.5
10. $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	1.27E-010	0	10.4
11. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	3E-012	0	46
12. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$	6.4E-015	0	12.5
13. $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	1E-013	0	0
14. $\text{HO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3$	3E-010	0	96
15. $\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$	1.9E-011	0	54
16. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	2.83E-007	0	193.5
17. $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	3E-012	0	0
18. $\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{P}_1$	0.1	0	0
19. $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2$	0.2	0	0
20. $\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_3$	1	0	0
21. $\text{HO}_2 \rightarrow \text{P}_4$	1	0	0
22. $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$	1.33E-010	0	18
23. $\text{CH}_3 \rightarrow \text{P}_5$	100	0	0
24. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	1.75E-013	0	0
25. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	5E-012	0	0
26. $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$	7.5E-11	0	171
27. $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.7E-11	0	7.5
28. $\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	1.1E-009	0	96
29. $\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{OH}$	1E-12	0	48
30. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	1E-32	0	0
31. $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	5E-13	0	33
32. $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$	5E-009	0	49.7
33. $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{OH}$	2E-12	0	35.5
34. $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.6E-11	0	125
35. $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{P}_6$	3E-11	0	0

окисления метана, рассмотренная ранее в работе [8]. В данной работе расчет схемы реакций проводился с помощью метода Рунге – Кутга и хорошо

описывал экспериментальные данные тех же авторов. В табл. 1 приводятся эта модель и значения констант скорости отдельных стадий.

Это соответствие расчетных данных экспериментальным являлось для нас в дальнейшем критерием правомочности наших рассуждений при изучении ОТК на примере этой модели.

Константа скорости представляется в форме

$$k = A \cdot T^n \cdot (\exp -E/RT),$$

где A – предэкспонента, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура (К).

Константы скорости для мономолекулярных, бимолекулярных и три-молекулярных реакций даются в следующих единицах: с^{-1} , $\text{см}^3/\text{частица} \cdot \text{с}$, $\text{см}^6/\text{частица}^2 \cdot \text{с}$ соответственно, E - кДж/моль.

Таблица 2

Продукты	HO ₂	H ₂ O ₂	CH ₃ OOH	CH ₂ O	CH ₃ O ₂	CH ₃
Частица/см ³	×10 ¹³	×10 ¹⁵	×10 ¹⁴	×10 ¹⁵	×10 ¹²	×10 ¹²
Эксперимент	1	9	13-15	20	0	0
Расчет	1.3	10.6	11.4	7.1	1.6	6.6

Поскольку в настоящей работе применялся другой метод решения дифференциальных уравнений, с помощью которого описывался механизм реакции окисления метана, то в первую очередь были воспроизведены экспериментальные данные работы [8]. Нами также было получено хорошее согласие расчетных данных с экспериментальными. Сказанное иллюстрирует табл. 2, в которой представлены экспериментальные и расчетные результаты реакции окисления метана при 738 К.

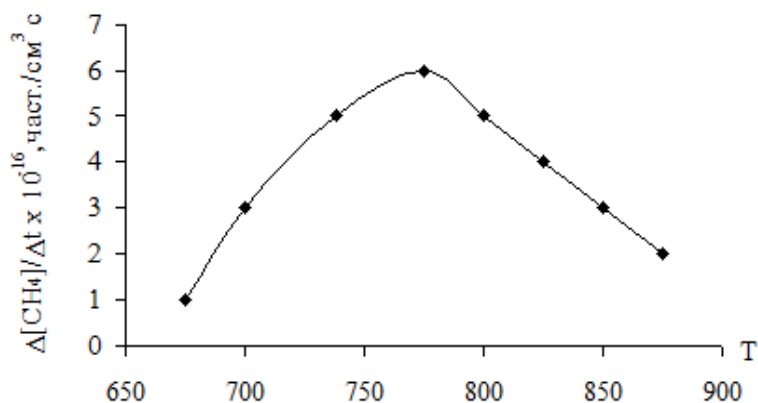


Рис. 1. Зависимость скорости распада метана (частица/см³·с) от температуры – $[\text{CH}_4]_0 = 3.2 \cdot 10^{18}$ частиц/см³, $[\text{O}_2]_0 = 1.28 \cdot 10^{18}$ частиц/см³.

Затем был смоделирован процесс в зависимости от температуры в широком интервале температур 600 – 900 К. На рис. 1 представлена зависимость скорости расходования метана от температуры.

Из полученных данных следует, что в диапазоне от 650 до 775 К скорость реакции растет, достигая максимального значения при 775 К, затем наблюдается ее уменьшение.

На рис. 2 представлена зависимость максимальных концентраций радикалов HO_2 и RO_2 от температуры.

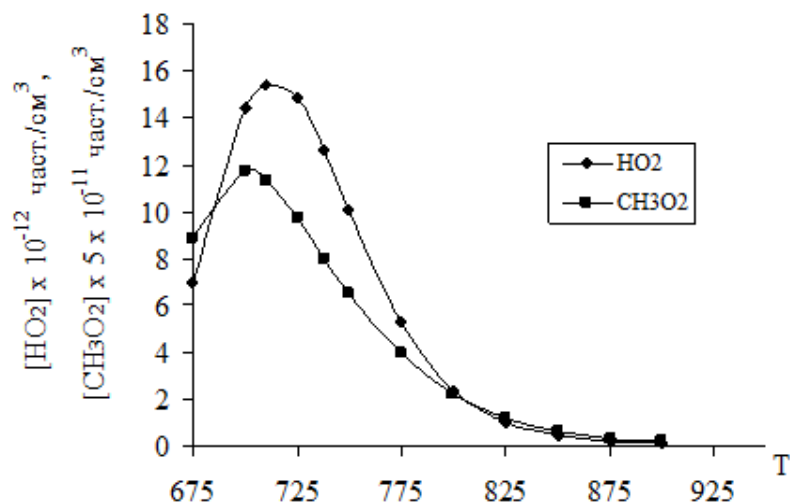


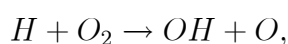
Рис. 2. Зависимость максимальных концентраций радикалов HO_2 и RO_2 (частица/см³) от температуры.

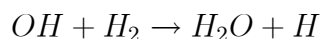
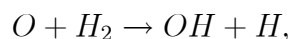
Как видно из сравнения рис. 1 и 2, изменения значений концентрации радикалов, в особенности радикалов RO_2 , следуют за ходом изменения скорости расходования метана в основном в области более низких температур (650-725 К).

Как показали расчеты, изменение значения константы скорости k_3 распада радикалов CH_3O_2 влияет на положение ОТК. В отсутствие реакции распада метилпероксидных радикалов скорость процесса в изученном интервале температур непрерывно растет, т.е. явление ОТК не наблюдается, что свидетельствует о том, что стадия 3 является необходимым условием появления ОТК. Замена в k_3 значения энергии активации 109 кДж/моль на 131 кДж/моль, приведенная в работах [2,3], как показали наши расчеты, вызывает изменение абсолютных значений концентраций реагентов и продуктов и несколько смещает область ОТК в сторону более высоких температур. Расход метана и концентрации продуктов реакции увеличиваются.

Из полученных данных, как и ожидалось, следует, что причиной ОТК является конкуренция реакций образования и распада радикалов CH_3O_2 .

Нами также проанализировано влияние стадий





с участием атомов Н и О на положение ОТК в исследованном интервале температур и в особенности в области высоких температур, где ожидалось их более сильное воздействие. Из полученных нами результатов следует, что вклад этих стадий в данной области температур несуществен.

С практической точки зрения результаты моделирования позволяют сделать также некоторые выводы об оптимальных условиях получения формальдегида. На рис. 3 представлена зависимость максимального выхода формальдегида от температуры.

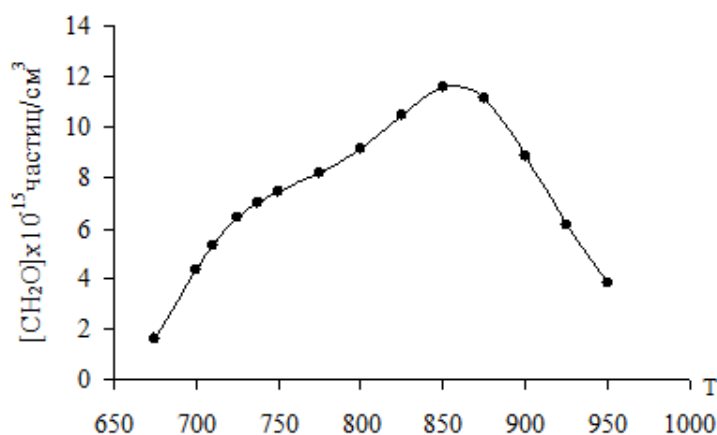


Рис. 3. Зависимость максимального выхода формальдегида (частица/см³) от температуры.

Как видно из рис. 3, наибольший выход формальдегида получается в интервале температур 825 – 875 К (область ОТК), составляя при 850 К и расходе метана примерно в 10^{17} частиц/см³ – 10.0%, в то время как при 738 К при том же расходе горючего он равняется 6.7%. Можно утверждать, что реализация процесса окисления метана в области ОТК с целью получения высокого выхода CH₂O обладает тем преимуществом, что большая часть израсходованного метана переходит в формальдегид.

Ранее [5] нами было высказано соображение, что целевой продукт – CH₂O является ингибитором процесса окисления метана, поскольку его взаимодействие с радикалом CH₃O₂ приводит к замене его в конечном счете на менее активный радикал HO₂. В области ОТК абсолютное количество радикалов RO₂ хотя и уменьшается, но уменьшается и скорость ингибирования, т.е. расходование формальдегида через этот канал, однако активизация других стадий, в особенности стадии 5, с повышением температуры способствует увеличению скорости образования формальдегида, а отсюда и увеличению выхода CH₂O.

Что касается поведения метанола и его зависимости от изменения температуры, то ход его максимальной концентрации повторяет ход максимальной скорости расходования метана. Выход его составляет $1.07 \cdot 10^{16}$ частиц/см³ при 750 К и времени реакции $t = 200$ с. В дальнейшем концентрация метанола с повышением температуры уменьшается, составляя $3.5 \cdot 10^{15}$ частиц/см³ при $= 850$ К и том же времени реакции. Отсюда можно сделать вывод, что поиск оптимальных условий для получения высокого выхода СН₃ОН в области ОТК невыгоден.

Обобщая полученные результаты, можно сказать, что моделирование многостадийного процесса позволяет не только выявить условия, при которых возможно явление ОТК, но и изучить характерные особенности процесса в этой области с точки зрения получения оптимального выхода ценных кислородсодержащих продуктов, являющихся промежуточными продуктами окисления метана. Так например, выход СН₂О в области ОТК, как видно из полученных данных, возрастает в 1.5 раза.

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН РА

Руб. Т. Малхасян, академик И. А. Варданян

Моделирование и анализ явления отрицательного температурного коэффициента скорости реакции окисления метана

Изучена реакция окисления метана в широком интервале температур 600-900 К. Данная реакция смоделирована с использованием программы VALKIN. Обнаружено явление отрицательного температурного коэффициента (ОТК) в интервале 775-850 К. Выяснено, что за этот феномен ответственна конкуренция реакций образования и распада радикалов СН₃О₂. Показано, что наибольший выход формальдегида наблюдается в области ОТК.

Ռուբ. Տ. Մալխասյան, ակադեմիկոս Ի. Ա. Վարդանյան

Մեթանի օքսիդացման ռեակցիայի մոդելավորումը և արագության բացասական ջերմաստիճանային գործակցի երևույթի վերլուծությունը

Ուսումնասիրված է մեթանի օքսիդացումը ջերմաստիճանի լայն փիրություն՝ 600 - 900 К: Տվյալ ռեակցիան մոդելավորված է VALKIN ծրագրի օգնությամբ: 775-850 К փիրություն հայտնաբերվել է բացասական ջերմաստիճանային գործակցի (ԲՋԳ) երևույթը: Պարզվել է, որ

այդ երևույթը CH_3O_2 -ի ռադիկալների առաջացման և քայքայման ռեակցիաների մրցակցության արդյունք է: Ցույց է արված, որ ԲՋԳ-ի փիրոլիզում ֆորմալդեհիդի ելքը մեծագույնն է՝ կազմելով 850 K ջերմաստիճանում ծախսված մեթանի 10.0% :

Rub. T. Malkhasyan, academician I. A. Vardanyan

Modelling and Analysis of Phenomenon of Negative Temperature Coefficient of Rate of Methane Oxidation Reaction

Reaction of oxidation of methane in a wide range of temperatures 600-900 K using the program VALKIN has been investigated. The negative temperature coefficient (NTC) phenomenon in the range of 775-850 K has been revealed. It was found out, that the competition of reactions of formation and decay of radicals CH_3O_2 is responsible for this phenomenon. It is shown, that the greatest yield (10.0%) of formaldehyde is observed in the field of NTC.

Литература

1. *Vedeneev V.I., Arutyunov V.S., Basevich V. Ya.* - Chemical Physics Reports. 1997. V.16. N 3. P. 459-481.
2. *Веденеев В.И., Гольденберг М.Я., Горбань Н.И., Тельтельбойм М.А.* - Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. Вып. 1. С. 7-15.
3. *Basevich V. Ya., Vedeneev V.I., Arutyunov V.S.* - Chemical Physics Reports. 1995. V. 13. P. 1502-1508.
4. *Vanpee M.* - Chemical Engineering Department, University of Massachusetts, Amherst, MA. 01003, 1991.
5. *Մալխասյան Ր.Տ., Էքսուզյան Ս.Ր., Վարդանյան Ի.Ա.* - ДНАН Армении. 2006. Т. 106. N 3. С. 252-257.
6. *Tavadyan L.A., Khachoyan A.* - Chemistry and Physics of Lipids. 2007. V. 47. P. 30-45.
7. *Gotwald B.A., Wanner G.* - Simulation. 1982. V. 37. P. 169-176.
8. *Vardanyan I. A., Nalbandyan A.B.* - International Journal of Chemical Kinetics. 1985. V. 17. P. 901-924.