

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДОРОДА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

© И. Г. Фокин<sup>1</sup>, А. В. Озерский<sup>1,2</sup>, А. В. Никитин<sup>1,2</sup>, В. И. Савченко<sup>1</sup>,  
В. С. Арутюнов<sup>1,2,3</sup>, И. В. Седов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
142432, г. Черноголовка Московской обл., пр. Академика Семенова, д. 1

<sup>2</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,  
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 51

E-mail: ilia@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 3 октября 2019 г.

После доработки 21 октября 2019 г.

Принята к публикации 22 октября 2019 г.

*Экспериментально исследовано влияние добавок монооксида углерода и водорода на парциальное газофазное окисление метана при высоких давлениях. Определены предельно допустимые концентрации этих компонентов в рециркулируемом газе. Обоснована оптимальная кратность рециркуляции углеводородного газа при организации технологического процесса.*

Ключевые слова: природный газ; метан; парциальное окисление; метанол, оксигенаты; монооксид углерода; водород

DOI: 10.1134/S0044461819120107

Прямое парциальное окисление метана в метанол (ПОММ) является одним из перспективных методов малотоннажной химической конверсии природных и попутных газов малых и удаленных месторождений, а также альтернативных источников углеводородного сырья [1–4], поскольку позволяет избежать сложной и энергозатратной стадии получения синтез-газа. Среди наиболее привлекательных областей применения ПОММ — малотоннажное производство метанола в промышленных условиях для его последующего использования в качестве ингибитора гидратообразования. Однако серьезным недостатком процесса, влияющим на перспективы его практической реализации, является низкая конверсия газа за проход через реактор. Принципиальные особенности механизма процесса ограничивают ее величиной 3–4%. За счет

стадийной организации процесса эта величина может быть увеличена до 9–12% [1], но и это не всегда достаточно для достижения экономической привлекательности процесса.

Естественным способом повышения конверсии исходного сырья в технологических процессах является его рециркуляция. Однако при этом возникают вопросы, связанные с отделением побочных газофазных продуктов, которые могут накапливаться в рециркулируемом газе, и их влиянием на кинетику процесса. Если такие инертные компоненты, как N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, которые могут накапливаться в рециркулируемом газе, не влияют на процесс [1–4], то влияние таких химически активных газофазных продуктов ПОММ, как CO и H<sub>2</sub>, требует тщательного исследования.

Кинетический анализ процесса ПОММ в циркуляционном режиме был проведен в [5], но лишь начальной фазы накопления продуктов, до достижения их стационарных концентраций в рециркулируемом газе, устанавливающихся при сдвиге определенной части реакционного газа. Было показано, что концентрации СО и  $H_2$ , несмотря на то что эти газы также подвергаются окислению в процессе ПОММ, могут расти и достигать в стационарных условиях значительных величин. При этом окисление СО и  $H_2$  требует дополнительного расхода кислорода, что также может влиять на кинетику образования метанола.

До сих пор опубликовано всего несколько работ, в той или иной степени посвященных изучению влияния СО или  $H_2$  на процесс ПОММ, результаты которых неоднозначны и недостаточно надежны. В [6] отмечено, что добавление 10%  $H_2$  при 34 атм,  $430^\circ\text{C}$ , отношении  $[CH_4]/[O_2] = 16$  и почти полной конверсии кислорода лишь незначительно снижало селективность образования метанола, не влияя на конверсию метана. Исследование влияния СО или  $H_2$  на процесс ПОММ показало [7], что присутствие до 5% этих газов в смеси практически не сказывается на выходе жидких продуктов окисления. При более высоких концентрациях водорода полный выход жидких продуктов остается постоянным, но выход метанола снижается за счет образования соответствующего количества воды. При этом сама концентрация водорода на выходе из реактора остается практически такой же, как на входе, или даже немного возрастает, но не превышает конечную концентрацию водорода в экспериментах без его добавки.

Оксид углерода является основным газофазным продуктом процесса ПОММ, способным к дальнейшему окислению в условиях процесса, поэтому его влияние может быть значительным. Влияние концентрации СО на выход метанола и оксидов углерода исследовали при  $T = 375^\circ\text{C}$ ,  $P = 300$  атм,  $t_r = 9$  с и  $[O_2] = 3.0\text{--}3.8\%$  [8]. Конечная концентрация СО в продуктах росла линейно с его начальной концентрацией. При этом разность между концентрациями СО, образующегося в реакции без добавок, и суммы добавленного СО и его конечного значения, практически точно соответствовала количеству образовавшегося  $CO_2$ . Это свидетельствует о том, что  $CO_2$  полностью образуется в результате окисления СО. Выход метанола монотонно падал с увеличением концентрации добавленного СО, что авторы трактуют как снижение доли кислорода, уходящего на образование метанола вследствие его увода на окисление СО. Можно предполагать, что в условиях реактора с химически активной медной поверхностью, использованного

в данной работе, основная часть окисления СО до  $CO_2$  протекала гетерогенно на поверхности реактора.

Согласно данным [7], небольшие, до 5% добавки СО, так же как и такие же добавки  $H_2$ , не влияют заметным образом на процесс. Но при увеличении концентрации СО с 5 до 15% наблюдается существенное снижение выхода жидких продуктов. При высоких концентрациях СО это могло быть частично связано с соответствующим снижением концентрации метана в смеси. Кроме того, при таких концентрациях часть кислорода вступает в реакцию с СО, снижая его количество, участвующее в окислении метана. Однако, согласно данным работы [9], допустимая начальная концентрация СО в процессе ПОММ может достигать 12%.

Экспериментальное исследование процесса ПОММ в циклическом режиме на пилотной установке производительностью по газу до  $1000\text{ м}^3\cdot\text{ч}^{-1}$  при использовании в качестве окислителя атмосферного воздуха и давлении 100 атм было проведено в [10]. При повышении кратности циркуляции стационарная концентрация азота в смеси возрастала с 9 при прямоточном режиме до 54%, что и служило ее мерой. На основании этой величины авторы заключают, что максимально достигнутая кратность циркуляции превышала 5. По условиям экспериментов поддерживали постоянный расход воздуха, что обеспечивало постоянную начальную концентрацию кислорода в газовом потоке 2.5%. Но по мере увеличения кратности циркуляции это приводило к возрастанию концентрации кислорода от 2.5 до 4.9% по отношению к сумме метана и кислорода в реакторе. Согласно данным [1–4], изменение концентрации кислорода в этом диапазоне незначительно влияет на конечную концентрацию и выход метанола, хотя селективность его образования снижается. С увеличением кратности циркуляции начальную температуру процесса повышали с 716 до 753 К для компенсации уменьшения скорости реакции вследствие повышения относительной концентрации кислорода [1, 2]. Одновременно из-за снижения теплоемкости смеси по мере увеличения в ней концентрации азота ее разогрев в реакторе увеличивался от 108 до 180 К.

С увеличением кратности циркуляции стационарные концентрации СО и  $H_2$  росли линейно. При увеличении концентрации азота с 9 до 54% концентрация СО выросла с 0.7 до 4.7%, водорода — с 0.8 до 4.9%. Концентрация  $CO_2$  с ростом кратности циркуляции в полном соответствии с результатами кинетического моделирования [5] росла нелинейно и при 5-кратной циркуляции уже превышала 5.4%, что в 11 раз выше значения при прямоточном варианте. При максимальной кратности циркуляции объем свежего газа сни-

зился до  $58 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$  от исходного значения  $760 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$  при проточном режиме, т. е., по данным авторов, конверсия метана увеличилась примерно в 10 раз, хотя селективность образования метанола упала при этом в 2 раза. Концентрация метанола в получаемых жидкофазных продуктах снизилась примерно с 40 до 20% при практически неизменившейся концентрации альдегидов. Сдувочный газ имел достаточно высокую калорийность для использования в качестве топлива.

Приведенных в литературе данных недостаточно для технологической проработки и оптимизации циркуляционного процесса ПОММ. Целью данной работы явилось экспериментальное исследование и кинетическое моделирование влияния добавок  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  на парциальное газофазное окисление метана и обоснование кратности рециркуляции при организации технологического процесса.

### Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводили на проточной установке парциального газофазного окисления легких алканов в реакторе струевого типа (рис. 1).

Природный газ, водород и монооксид углерода подавали из баллонов 1 через редуктор 2, которым

задавалось давление в линии газа. Расход каждого реагента устанавливался регулятором расхода газа (РРГ) 3. Далее реагенты попадали в смешительную камеру реактора 6. Для того чтобы обеспечить быстрое и качественное смешивание компонентов, вход реагентов в смешительную камеру был выполнен в виде системы сопло–диффузор. Смесительная камера оборудована электрическим нагревателем для одновременного со смешением нагрева газовой смеси до  $190\text{--}210^\circ\text{C}$ . Реактор парциального окисления 7 представлял собой трубку из нержавеющей стали длиной 250 мм, внутрь которой для уменьшения влияния внутренней поверхности реактора на процесс окисления помещена кварцевая вставка внутренним диаметром 7 мм. Нагрев реактора осуществляли внешней спиралью из нихромовой проволоки, регулирование температуры — ПИД-регулятором 9. Для регистрации температуры газовой смеси по длине реактора с интервалом 50 мм установлены пять термопар типа хромель–алюмель 8, спай которых помещен в центр газового потока. Давление в реакторе регистрировалось образцовым манометром 10.

Пробы входящего и выходящего из реактора газа через пробоотборные краны 5 направлялись на хроматографический анализ в газовый хроматограф 19. Во избежание конденсации жидкофазных продуктов

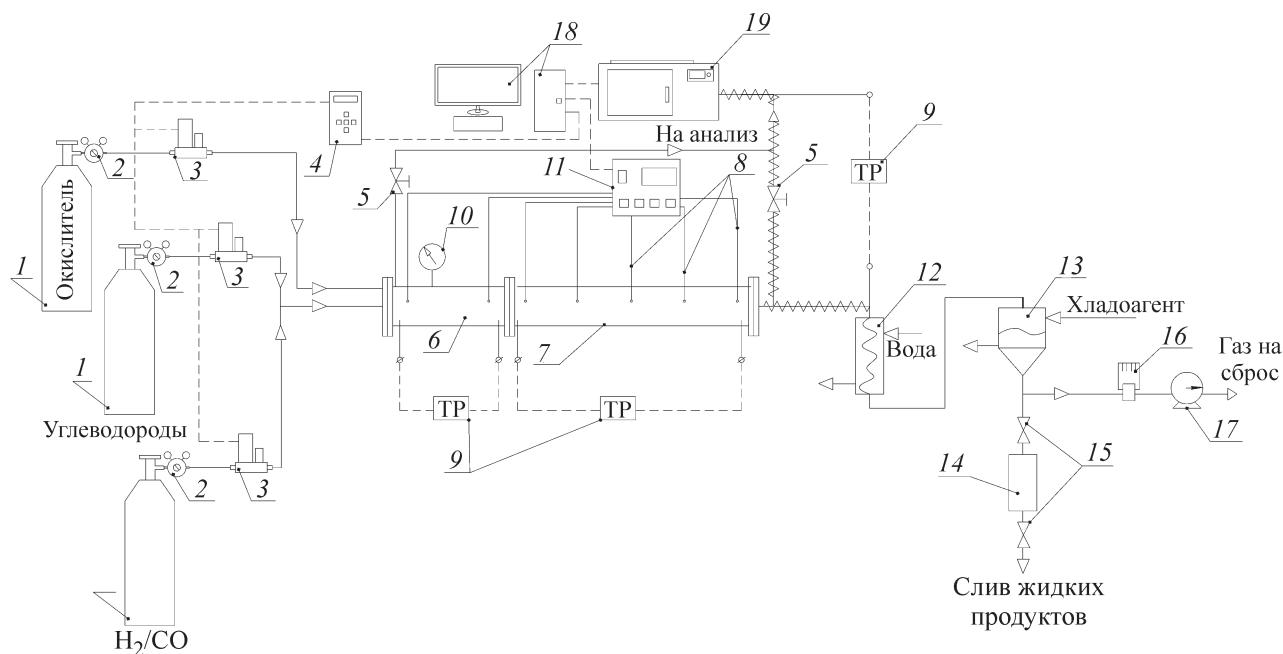


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — газовый баллон, 2 — газовый редуктор, 3 — регулятор расхода газа (РРГ), 4 — блок управления РРГ, 5 — пробоотборный вентиль, 6 — смешительная камера, 7 — реактор, 8 — термопара, 9 — ПИД-регулятор, 10 — манометр, 11 — аналого-цифровой преобразователь (АЦП), 12 — водяной холодильник, 13 — сепаратор с охлаждаемой рубашкой, 14 — шлюзовая камера, 15 — шлюзовые краны, 16 — регулятор давления «до себя», 17 — газовый счетчик (газовые часы), 18 — персональный компьютер, 19 — газовый хроматограф Хроматэк-Газохром 2000.

окисления отбор проб выходящего газа производился через обогреваемую линию. Парогазовая смесь из реактора по обогреваемому трубопроводу направлялась в водяной холодильник 12 и далее в сепаратор с охлаждаемой рубашкой 13. Жидкость из сепаратора периодически перепускали в шлюзовую камеру 14, а газовый поток поступал на вход регулятора давления «до себя» 16 и далее через газовый счетчик 17 сбрасывался в атмосферу.

Использовали технический метан — компримированный природный газ (КПГ), содержащий 97.8% метана. В качестве реагентов использовали технический водород марки Б (99.95%), а также технический оксид углерода (99.95%). В качестве окислителя использовали сжатый воздух. Хроматографический анализ проводили на хроматографе Хроматэк-Газохром 2000. Водород, кислород, азот, метан и монооксид углерода разделяли на насадочной колонке, заполненной цеолитом NaX, фракция 60/80. Длина колонки 2 м, внутренний диаметр 2 мм. Газ-носитель — аргон, расход 27 мл·мин<sup>-1</sup>. Диоксид углерода и углеводороды C<sub>2+</sub> разделяли на насадочной колонке, заполненной порпаком Т, фракция 50/80. Длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм. Газ-носитель — гелий, расход 20 мл·мин<sup>-1</sup>. Температурный режим хроматографии — изотермический, температура анализа 80°C.

*Кинетическое моделирование.* Моделирование проводили в компьютерной программе Chemical Workbench. При расчете использовалась модель реактора идеального вытеснения Plug flow reactor (Subtype: predefined temperature profiles) с возможностью задавать распределение температуры по длине реактора. Для построения модели процесса использовали значения температуры, давления, концентраций исходных газов, которые были получены в эксперименте. Длина реактора принималась равной 24 см, внутренний диаметр — 0.7 см.

Подробный анализ кинетических схем парциального окисления метана показал [11], что наиболее адекватными для кинетического моделирования процесса являются кинетические схемы Веденева [11, 12] и Ranzi [13]. Из них предпочтительнее схема Веденева, так она дает более сбалансированное соотношение между каналами образования метанола и формальдегида. Поэтому для моделирования в данной работе использовали обобщенную кинетическую модель Веденева [12]. Кинетическая схема включает 27 компонентов, 198 элементарных стадий (прямых и обратных), 34 из которых относятся к блоку окисления и расходования метанола. Помимо блока элементарных реакций, связанных с метанолом,

данная модель содержит блоки реакций окисления и образования водорода, монооксида углерода, этана и этилена.

Один из главных параметров процесса, на который влияет начальная концентрация кислорода [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>, — температурный профиль реакции. В реакторах небольшого диаметра он определяется не только тепловыделением в реакции, но и теплообменом между газом и поверхностью реактора, а также теплопередачей вдоль стенок реактора. Поэтому использование реального температурного профиля крайне важно для адекватного кинетического моделирования процесса. В настоящей работе при проведении кинетического моделирования в компьютерной программе Chemical Workbench были использованы реальные температурные профили реактора, полученные при проведении экспериментальных исследований.

### Обсуждение результатов

Одна из принципиальных особенностей процесса ПОММ — быстрое снижение селективности образования и соответственно выхода метанола с увеличением конверсии газа [1–4]. Это ограничивает оптимальную концентрацию кислорода, подаваемого в процесс, диапазоном 3–5%. В работе предварительно была проведена серия экспериментов по исследованию влияния изменения начальной концентрации кислорода [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> в интервале 3.1–5.4% на основные характеристики процесса ПОММ.

Исходная смесь, выходящая из секции смешения и подогрева, имела на входе в реактор температуру 210–250°C, при которой процесс окисления еще не протекает. При внешнем обогреве реактора обеспечивается нагрев реакционной смеси до температуры начала процесса окисления T<sub>0</sub> = ~450°C, за которым следует ее саморазогрев до максимальной для данного значения [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> температуры, которая затем постепенно снижается. Достигаемые максимальные температуры газовой смеси существенно ниже температур ее адиабатического разогрева (>600°C при [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 5% и ~550°C при [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 3%). А полученные температурные профили отражают две противоречивые тенденции: резкий взрывной характер повышения температуры процесса после длительного периода индукции, показанный кинетическим моделированием [11, 12] и экспериментально [15], и нивелирующее влияние теплоотдачи в металлическую стенку реактора и теплопроводности вдоль нее. При большом отношении длины реактора к его диаметру, составляющем для данной установки 250:7, вклад этих процессов значителен. Полученные температурные профили позволя-



ют более адекватно моделировать процесс с учетом реального распределения температуры в реакторе. К сожалению, полученный профиль достаточно грубый из-за большого промежутка между термопарами по сравнению с характерным периодом взрывного нарастания температуры процесса.

Следует отметить, что в исследуемом интервале давлений 50–80 атм конечные концентрации основных продуктов — метанола, CO и H<sub>2</sub>, а также второстепенных продуктов — CO<sub>2</sub>, этилена и пропилена практически не зависят от давления.

В интервале концентраций [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> 3–5% конечная концентрация метанола в реакционной смеси в полном соответствии с литературными данными [1–4] незначительно зависит от концентрации [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> (рис. 2), но с увеличением [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> существенно возрастает концентрация CO и, следовательно, увеличивается удельный расход кислорода на получение метанола, а также растут концентрации H<sub>2</sub> и воды.

Основные результаты работы связаны с определением зависимости конечной концентрации метанола от начальной концентрации CO и H<sub>2</sub> в исходной смеси. Присутствие CO (при его начальных концентрациях, не превышающих 10–12%) практически не влияет на конечную концентрацию метанола (рис. 3) (то же отмечено и в [9]). Видимо, такую концентрацию CO в рециркулируемом газе можно считать вполне допустимой.

При начальной концентрации CO 10–12% разность между его конечной и начальной концентрациями [CO]<sub>к</sub>–[CO]<sub>н</sub> остается положительной и не более чем в 2 раза ниже концентрации CO, образующегося в процессе с нулевой начальной концентрацией CO (рис. 4). Но при этом есть дополнительный расход

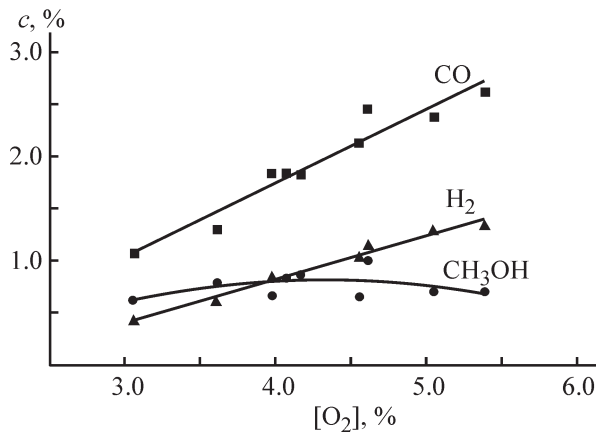


Рис. 2. Зависимость концентрации основных продуктов парциального окисления метана от начальной концентрации кислорода,  $P = 60$  атм.

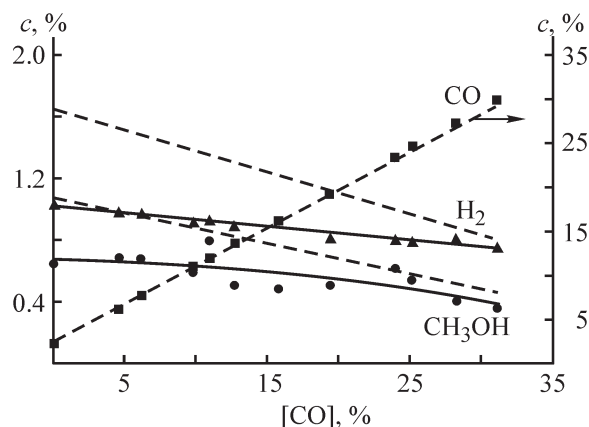


Рис. 3. Зависимость концентрации основных продуктов парциального окисления метана от начальной концентрации оксида углерода,  $P = 60$  атм, [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 4.5–4.6%. Значки и сплошные линии — эксперимент, штриховые линии — модель.

кислорода на окисление CO до CO<sub>2</sub>. Расчет вполне удовлетворительно соответствует экспериментальным данным и отражает характер наблюдаемых тенденций. Это дает основания использовать данную кинетическую модель для определения характеристик процесса, которые трудно получить экспериментально.

В отношении водорода это условие, видимо, несколько жестче. Хотя концентрация метанола также остается практически постоянной почти до начальной концентрации водорода 15% (рис. 5), разность между конечной и начальной концентрациями водорода [H<sub>2</sub>]<sub>к</sub>–[H<sub>2</sub>]<sub>н</sub> остается положительной лишь до концентрации [H<sub>2</sub>]<sub>0</sub> приблизительно 5% (рис. 6). Это совпадает с выводами о его предельно допустимой концентрации в рециркулируемом газе, сделанными

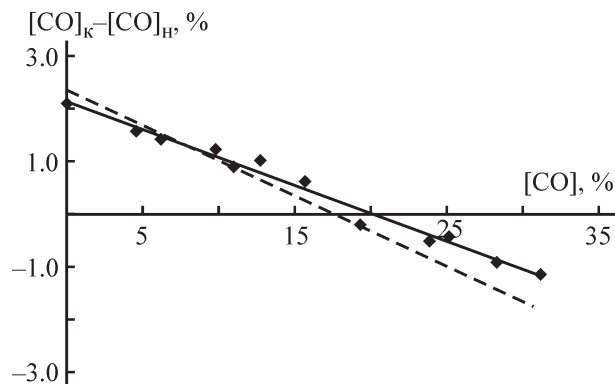


Рис. 4. Зависимость разности между конечной и начальной концентрациями оксида углерода от его начальной концентрации,  $P = 60$  атм, [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 4.5–4.6%. Значки и сплошная линия — эксперимент, штриховая линия — модель.

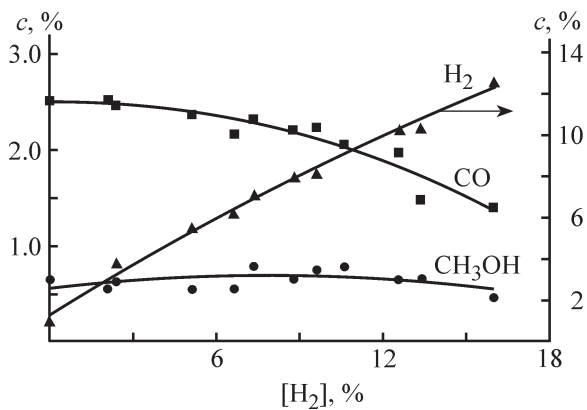


Рис. 5. Зависимость концентрации основных продуктов парциального окисления метана от начальной концентрации водорода,  $P = 60$  атм,  $[O_2]_0 = 4.5\text{--}4.6\%$ .

в [7]. При окислении метана с добавками водорода при температурах процесса выше  $500^\circ\text{C}$  возможно прямое окисление водорода [16]. Действительно, в наших экспериментах с добавками водорода наблюдалось существенное изменение температурного режима процесса: при содержании водорода в исходной смеси более 12% происходил разогрев смеси выше  $550^\circ\text{C}$ .

Видимо, это является следствием более высокой реакционной способности водорода по сравнению с оксидом углерода в данных условиях.

*Обоснование предельно допустимой кратности рециркуляции.* Возможность существенного повышения выхода метанола при переходе на циркуляционный режим процесса с использованием в качестве окислителя как кислорода, так и воздуха была обоснована в работах [1, 5]. По оценкам в зависимости от используемого окислителя и кратности циркуляции

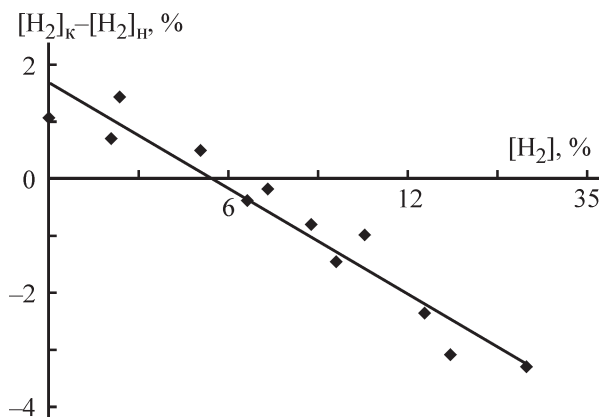


Рис. 6. Зависимость разности между конечной и начальной концентрациями водорода от его начальной концентрации,  $P = 60$  атм,  $[O_2]_0 = 4.5\text{--}4.6\%$ .

выход метанола может достигать  $60\text{--}200$  кг/1000  $\text{nm}^3$  газа. Однако при окислении природного газа атмосферным воздухом и воздухом, обогащенным кислородом (до 50%), увеличение кратности циркуляции (отношения расходов потока реакционного газа на рециркуляцию к потоку газа, выводимого в качестве сдувки) быстро приводит к росту концентрации азота и других инертных примесей в реакционной смеси и сдувочном газе. Вследствие этого растет объем проходящего через реактор газа, а сдувочный газ перестает удовлетворять требованиям, предъявляемым к природным горючим газам промышленного и коммунально-бытового назначения (ГОСТ 27577–2000. Газ природный топливный компримированный для двигателей внутреннего сгорания. Технические условия) или к топливным газам для газопоршневых установок [18]. В соответствии с этими требованиями содержание метана должно быть более 70 об%, низшая теплотворная способность —  $30\text{--}36$  МДж·м<sup>-3</sup>, содержание азота — менее 7%. Поэтому для обеспечения высокой кратности циркуляции необходимо использовать или обогащенный кислородом воздух, или технический кислород.

Однако увеличение за счет рециркуляции выхода метанола и снижение удельного расхода природного газа связано с ростом энергетических и капитальных затрат на организацию рециркуляции и затрат на получение кислорода или обогащение воздуха. Необходимо также учитывать, что накопление в смеси при рециркуляции  $H_2$  и  $CO$  приводит к дополнительному расходу кислорода на их окисление. Это видно из приведенных в таблице расчетных характеристик процесса получения метанола парциальным окислением природного газа техническим кислородом с рециркуляцией части получаемой после окисления и конденсации жидких продуктов газовой смеси.

Для расчета процесса ПОММ в циркуляционном режиме использовалась модель адиабатического реактора идеального вытеснения Plug flow reactor (Subtype: Q) с начальной температурой в реакторе  $480^\circ\text{C}$ . Потери тепла через стенки реактора были приняты равными  $200$  Дж·см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Площадь внутреннего сечения была равна  $100$  см<sup>2</sup>. Расчеты проводили в компьютерной программе Chemical Workbench по кинетической модели Веденева [12], поскольку выше было показано ее удовлетворительное соответствие экспериментальным результатам. Параметры получаемого сдувочного газа: низшая теплотворная способность и метановое число — рассчитывали в программе AVL methane calculator.

Из полученных результатов следует, что при кратности циркуляции (5–12):1 выход метанола на

Расчетные характеристики процессов парциального окисления природного газа ( $\text{CH}_4$  — 98%, примеси в пересчете на  $\text{N}_2$  — 2%) техническим кислородом (95% —  $\text{O}_2$ , 5% —  $\text{N}_2$ ) с рециркуляцией и без рециркуляции реакционного газа  
Концентрация кислорода в газовой смеси 2.8 об%

Кратность циркуляции	Выход метанола на 1000 м <sup>3</sup> природного газа, кг · 10 <sup>-3</sup> · м <sup>-3</sup>	Расход природного газа на 1 т синтезируемого метанола, м <sup>3</sup> · т <sup>-1</sup>	Расход технического кислорода на 1 т синтезируемого метанола, м <sup>3</sup> · т <sup>-1</sup>	Состав получаемой газовой смеси, об%						Метановое число	Низшая теплотворная способность, кДж · м <sup>-3</sup>
				CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>		
Без циркуляции	15	65353	1961	95.13	0.99	1.40	0.13	0.18	2.16	99.0	34.7
1:1	28	36221	2079	92.89	1.68	2.05	0.73	0.34	2.31	98.3	34.0
3:1	49	20504	2219	89.28	2.57	2.7	2.24	0.61	2.59	98.1	33.1
5:1	67	14877	2300	86.34	3.08	3.01	3.85	0.85	2.87	98.6	32.3
8:1	92	10828	2370	82.57	3.49	3.23	6.3	1.15	3.27	99.7	31.2
12:1	122	8180	2414	78.34	3.67	3.31	9.47	1.45	3.77	101.6	29.9

1000 м<sup>3</sup> природного газа увеличивается в 4.5–8 раз по сравнению с прямоточным режимом, но это приводит к увеличению расхода кислорода. Поэтому организация процесса с рециркуляцией и экономически целесообразна кратность циркуляции определяются в первую очередь соотношением затрат на получение кислорода и стоимости природного газа для выбранных условий производства метанола. Необходимо также оценивать, при каких условиях снижение стоимости природного газа на 1 т производимого метанола компенсирует помимо затрат на получение кислорода рост капитальных и энергетических расходов на организацию циркуляции. В соответствии с данными таблицы кратность циркуляции, при которой возможно получение сдувочного газа, соответствующего требованиям для топливных газов, не должна превышать 12:1.

### Выводы

Экспериментально установлено, что предельно допустимые концентрации оксида углерода и водорода в рециркулируемом газе процесса парциального окисления метана в метанол не должны превышать соответственно 12 и 5%. Их более высокое содержание ведет к повышению расхода кислорода и снижению селективности образования метанола. Полученные данные позволяют обосновать предельно допусти-

мую кратность рециркуляции газа в процессе парциального окисления метана в метанол.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. (шифр темы 0089-2018-0228) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы» (№ 77601).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Фокин Илья Геннадьевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3652-2575>

Озерский Алексей Валерьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6765-1401>

Никитин Алексей Витальевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8236-3854>

Савченко Валерий Иванович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9823-6844>

Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0339-0297>

Седов Игорь Владимирович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9648-4895>

### Список литературы

- [1] Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. С. 258.
- [2] Arutyunov V. S. Recent results on fast flow gas-phase partial oxidation of lower alkanes // *J. Natural Gas Chem.* 2004. V. 13. N 1. P. 10–22.
- [3] Arutyunov V. Low-scale direct methane to methanol — modern status and future prospects // *Catal. Today.* 2013. V. 215. P. 243–250.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.12.021>
- [4] Басевич В. Я., Веденеев В. И., Арутюнов В. С., Романович Л. Б. Циклический режим при газофазном окислении метана в метанол // *ТОХТ.* 1997. Т. 31. № 1. С. 77–81.
- [5] Chellappa A. S., Fuangfoo S., Viswanath D. S. Homogeneous oxidation of methane to methanol: effect of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> at high oxygen conversions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. P. 1401–1409.
- [6] Арутюнов В. С., Веденеев В. И., Климовецкая С. Ю., Леонов В. Е., Павлий Л. В. Влияние водорода, оксида углерода и азота на процесс неполного окисления метана // *ТОХТ.* 1995. Т. 29. № 1. С. 71–76.
- [7] Фурман М. С., Шестакова А. Д. Окисление метана под давлением // *Тр. ГИАП.* 1956. № 6. С. 98–108.
- [8] Bjorklund M. C., Carr R. W. Enhanced methanol yields from the direct partial oxidation of methane in a simulated countercurrent moving bed chromatographic reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 6528–6536.
- [9] Симченко В. П., Щербаков П. М., Веденеев В. И., Арутюнов В. С. Окисление природного газа в метанол в циклическом режиме // *ТОХТ.* 2001. Т. 20. № 2. С. 221–224.
- [10] Беляев А. А., Никитин А. В., Токталиев П. Д., Власов П. А., Дмитрук А. С., Арутюнов А. В., Арутюнов В. С. Анализ литературных моделей окисления метана в области умеренных температур // *Горение и взрыв.* 2018. Т. 11. № 1. С. 19–26.
- [11] Арутюнов В. С., Басевич В. Я., Веденеев В. И., Романович Л. Б. Кинетическое моделирование прямого газофазного окисления метана в метанол при высоком давлении // *Кинетика и катализ.* 1996. Т. 37. С. 20–28.
- [12] Vedeneev V. I., Krylov O. V., Arutyunov V. S., Basevich V. Ya., Goldenberg M. Ya., Teitelboim M. A. The role of initiation in oxidative coupling of methane // *Appl. Catal. A: General.* 1995. V. 127. P. 51–63.  
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00038-0](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00038-0)
- [13] Ranzi E., Frassoldati A., Grana R., Cuoci A., Faravelli T., Kelley A. P., Law C. K. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels // *Prog. Energ. Combust.* 2012. V. 38. P. 468–501.  
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.004>
- [14] Симченко В. П., Щербаков П. М., Веденеев В. И., Арутюнов В. С. Кинетика окисления метана при высоком давлении // *ТОХТ.* 1999. Т. 33. С. 401–403.
- [15] Гонтковская В. Т., Гордолова И. С., Басевич В. Я. Кинетика окисления водорода в широкой области давлений и температур // *Физика горения и взрыва.* 1982. С. 64–68.
- [16] Иванов С. С., Тарасов М. Ю. Требования к подготовке растворенного газа для питания газопоршневых двигателей // *Нефт. хоз-во.* 2011. № 1. С. 102–105.