

# مدل‌سازی فرایند تبدیل مستقیم و بدون کاتالیست متان به فرمالدهید با استفاده از ریزراکتورها

حمید عباسی<sup>۱</sup>، محمدمهدی مشرفی<sup>۲</sup>، فریبرز رشیدی<sup>۳\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- دانشجوی دکترای مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۶/۰۳ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۹/۲۴

پیام‌نگار: rashidi@aut.ac.ir

## چکیده

فناوری مرسوم برای تبدیل متان به فرمالدهید شامل سه مرحله هزینه‌بر، شلوغ و پیچیده تبدیل متان به گاز سنتز، تبدیل گاز سنتز به متانول و درنهایت اکسایش متانول به فرمالدهید است. این فناوری دستخوش نیاز شدید به کاتالیست و مرحله حد واسط پرهزینه و انرژی بر تولید گاز سنتز است و پیاده‌سازی واحدهای عملیاتی آن نیز تنها در مقیاس‌های بزرگ گاز طبیعی توجیه اقتصادی دارد. درحالی که تعداد زیادی منابع گاز طبیعی با ظرفیت بسیار کوچک در مناطق دور افتاده و متروک نیز یافت می‌شوند که می‌توانند به کمک فناوری‌های مبتنی بر گاز سنتز به‌کار افتند. تبدیل مستقیم و بدون کاتالیست متان به فرمالدهید، گزینه ممکن و امیدوارکننده برای به کارگیری دارای توجیه اقتصادی و یکپارچه منابع گاز طبیعی به خصوص منابع گازی در مقیاس‌های کوچک به شمار می‌رود. در این مطالعه، تبدیل مستقیم و بدون کاتالیست متان به فرمالدهید در ریزراکتور حلقوی به کمک روش عنصر محدود مدل‌سازی و اثر پارامترهای مختلف عملیاتی شامل دما، زمان ماند، نسبت اکسیژن به متان و درصد غلظت  $NO_2$  به صورت جامع بررسی و تحلیل شد. برای شبیه‌سازی فرایند، سازوکار بسط داده شده از سینتیک واکنشی  $GRI-Mech 3.0$  به عنوان سینتیک واکنشی مبنا انتخاب و تطابق نسبتاً خوبی بین نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی در اجزای مختلف تبدیل متان و غلظت فرمالدهید برقرار شد. یکی از دستاوردهای این مطالعه، دستیابی به و ایجاد یک مدل ریاضی معتبر و منعطف برای پیش بینی رفتار سینتیک‌های واکنشی پیچیده بوده است. دستیابی به بازدهی تک پاس ۱۰٪ از فرمالدهید نیز از نتایج امیدوارکننده این مطالعه به شمار می‌رود.

**کلیدواژه‌ها:** تبدیل مستقیم متان، بدون کاتالیست، فرمالدهید، ریزراکتور، بازدهی، مدل‌سازی.

## ۱. مقدمه

تبدیل منابع گاز طبیعی (متان) به سوخت‌های مایع قابل حمل و محصولات شیمیایی با ارزش، نیاز به فرایند چند مرحله‌ای و مرحله

حد واسط تولید گاز سنتز دارند [۱]. فناوری مرسوم برای تبدیل

متان به فرمالدهید شامل فرایند چند مرحله‌ای از این قرار است [۲]:

۱. تبدیل متان به بخار برای تولید گاز سنتز؛

۲. تبدیل گاز سنتز به متانول؛

\* تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

۳. اکسایش متانول به فرمالدهید.

واضح است که اکسایش تک مرحله‌ای آلکان‌های پایین (متان) به فرمالدهید از منظر اقتصادی و سادگی فرایند بسیار جالب توجه خواهد بود [۲]. روش‌های مستقیم تبدیل متان می‌توانند از دیدگاه کاهش پیچیدگی فرایند<sup>۱</sup>، کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی و بهبود بازدهی گرمایی فرایند مورد توجه واقع شوند [۱]. همچنین، روش‌های مستقیم تبدیل، مرحله حد واسط تولید گاز سنتز را به نوعی دور می‌زند و متان را مستقیماً به محصولات با ارزش مانند متانول، فرمالدهید، اتان، اتیلن و دیگر محصولات با ارزش تبدیل می‌کنند. شایان ذکر است که ۶۰ تا ۷۰ درصد هزینه سرمایه‌گذاری فرایندهای نامستقیم (فرایندهای مرسوم امروزی) مربوط به مرحله تولید گاز سنتز است [۳-۵]. فرایندهای نامستقیم تبدیل متان دستخوش نیاز شدید به کاتالیست و مرحله هزینه بر و انرژی بر تولید گاز سنتز است و تنها در مقیاس‌های بزرگ منابع گازی، بازدهی اقتصادی مؤثری بروز می‌دهند، درحالی که تعداد زیادی منابع گاز طبیعی با ظرفیت بسیار کم در مناطق متروکه، نواحی دور افتاده در اقیانوس‌ها و خشکی‌ها، منابع گازی فلر و دیگر منابع یافت می‌شوند که پتانسیل بالایی برای تبدیل به سوخت و محصولات شیمیایی با ارزش دارند، اما فناوری‌های امروزی (فناوری‌های مبتنی بر گاز سنتز) قابلیت به کارگیری آن‌ها را ندارند. جفت شدن اکسایشی متان<sup>۲</sup> برای تولید اتان و اتن، امروزه تقریباً غیرکاربردی است، زیرا محصولات مطلوب (هیدروکربن‌های C<sub>2</sub>) در نهایت به CO<sub>2</sub> و CO تبدیل می‌شوند و سرانجام بازدهی بسیار کمی برای هیدروکربن‌های C<sub>2</sub> حاصل می‌شود [۱]. اکسایش مخلوط‌های O<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> نیز متانول و فرمالدهید با بازدهی‌های کم (بین ۴٪ تا ۷٪) به کمک کاتالیست‌های هتروژن تولید می‌کنند و مسیرهای همگن در فشارهای بالا (۵ MPa تا ۲۰ MPa) و دماهای پایین (۶۰۰ K تا ۷۰۰ K) نیز تنها اندکی بازدهی را بیشتر می‌کنند [۱]. اگرچه مطالعات بسیاری در حوزه تبدیل مستقیم متان به فرمالدهید مانند واکنش‌های فاز گاز همگن [۹-۵]، واکنش‌های کاتالیستی [۲۴-۱۰ و ۳۴] فناوری‌های فوتوکاتالیست [۲۵]، فناوری‌های غشایی [۲۶ و ۲۷] و دیگر واکنش‌ها صورت گرفته شده است، اما تا امروز مقدار بازدهی فرمالدهید به دست آمده درخور توجه نبوده و قادر به رقابت با فرایند چند مرحله‌ای مرسوم (فرایند

نامستقیم تبدیل متان به فرمالدهید) را نداشته است. در واقع، مشکل اصلی از بالاتر بودن انرژی پیوند C-H در مولکول متان نسبت به محصولات مطلوب (متانول و فرمالدهید) ناشی می‌شود که به بازدهی‌های بسیار کمی از محصولات مطلوب منجر می‌شوند [۲۸]. محققان دریافته‌اند که آغاز گرهای رادیکالی<sup>۳</sup> مانند H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> یا (۲ یا ۱) NO<sub>x</sub> می‌توانند مسیر واکنشی اکسایش متان را برای رسیدن به حداکثر مقدار فرمالدهید بهبود بخشند. در ارتباط با NO<sub>x</sub>، گزارش‌های بسیاری وجود دارند که به اثر درخور توجه NO<sub>x</sub> بر افزایش بازدهی فرمالدهید و از طرفی کاهش دمای آغاز واکنش متان (حدود ۳۰۰ K) پرداخته‌اند [۲۸]. همچنین، یکسان بودن اثر NO و NO<sub>2</sub> بر اکسایش متان به فرمالدهید به‌عنوان یک اصل توسط زالک و همکارانش [۱] به اثبات رسیده است، فقط با این تفاوت که NO<sub>2</sub> در زمان ماند کمتری نسبت به NO، مقدار بیشینه فرمالدهید را به‌دست می‌دهد و زمان ماند بیشتری برای NO به خاطر دستیابی به بیشینه مقدار فرمالدهید نیاز است. حضور NO<sub>2</sub> به‌نفع مسیرهای واکنشی اکسایش متان در قیاس با مسیر تشکیل هیدروکربن‌های C<sub>2</sub> (مسیر پیرولیز متان) بوده و در حضور NO<sub>2</sub> نیز، با توجه به انجام واکنش در دماهای کمتر، مقدار بسیار کمتری CO<sub>2</sub> در خروجی راکتور تولید می‌شود. اتسوکا و همکارانش مخلوط‌های گازی همگن CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-NO را در شرایط (۵ kPa CH<sub>4</sub> و ۰/۵ kPa O<sub>2</sub>، ۲/۵ kPa CH<sub>4</sub> و ۵ kPa NO) مطالعه کردند و به بازدهی ۶/۵٪ فرمالدهید دست یافتند [۲۹]. تعداد زیادی کارهای آزمایشگاهی با شرایط آزمایشی گوناگون در ارتباط با اثر افزودن NO<sub>x</sub> به خوراک متان و اکسیژن صورت گرفته است اما محدوده بازدهی گزارش شده توسط آن‌ها بین ۴٪ تا ۷٪ بوده است [۳۰]. ژانگ و همکارانش اکسایش جزئی متان تحت شرایط دمای بالا (۱۲۷۳ K-۱۲۳ K) و زمان ماند بسیار کوتاه (۶۰-۲۰ ms) را در ریزراکتور حلقوی بررسی کردند و بهترین نتایج آنها بازدهی ۲/۴٪ فرمالدهید بود [۳۱]. ریزراکتورها به دلایل زمان ماند کم، آهنگ انتقال حرارت و انتقال جرم بالا، افت فشار ناچیز، توزیع یکنواخت دما و نسبت سطح به حجم بالا پنجره امید برای توسعه روش‌های سنتز مستقیم ارایه می‌دهند. فرمالدهید در بین واکنش‌های زنجیره‌ای اکسایش جزئی متان تولید و مصرف می‌شود و هدف این است که مسیر واکنش در زمان پیک مقدار بیشینه فرمالدهید تولیدی قطع شود، یعنی اجازه پیشرفت

1. Process Complexity  
2. OCM

3. Radical Initiators

## ۲. شرح مدل‌سازی

مدل‌سازی فرایند تبدیل مستقیم متان به محصولات با ارزش به کمک ریزراکتورها، می‌تواند دید و درک پدیده‌های به محققان و صنعتگران به منظور بهینه‌سازی و توسعه آن‌ها در مقیاس‌های بالاتر دهد. ساختار مدل بر مبنای معادلات کلی بقا بوده که به صورت ریاضی پدیده‌های انتقال را توصیف می‌کند. جرم، تکانه و انرژی سه پدیده اساسی‌اند که معادلات بقای آن‌ها در نهایت به مجموعه‌ای از معادلات دیفرانسیل جزئی غیر خطی تبدیل می‌شوند. فرض شده است که جریان آرمانی گازی (خوراک) کاملاً پیش مخلوط شده<sup>۲</sup> و سپس وارد ریزراکتور با حجم ثابت می‌شود و شرایط پایدار نیز بر مساله حاکم است. اگرچه ریزراکتورها شامل مجموعه‌ای از کانال‌های موازی‌اند اما در این‌جا تنها یک کانال، با فرض یکنواختی توزیع جریان در همه کانال‌ها (یکنواختی جریان ۱۰۰ درصد)، مدل شده است. برای مطالعه فرایند اکسایش جزئی متان در ریزراکتور حلقوی، مهمترین پدیده حاکم بر شرایط، انتقال جرم بین گونه‌های شیمیایی است. بالابودن عدد پکلت محوری در ریزراکتور حلقوی [۸ و ۳۳] پیشنهاد می‌کند که در معادله پایستگی جرم (معادله (۱)) جمله جابجایی<sup>۳</sup> نقش کاملاً غالبی در قبال جمله نفوذ<sup>۴</sup> ایفا می‌کند و وابستگی شعاعی غلظت را نیز می‌توان نادیده گرفت زیرا در ریزراکتورها نسبت طول به قطر راکتور بسیار زیاد است. شدت جریان حجمی در ریزراکتور تقریباً ثابت فرض می‌شود زیرا شدت ورودی با شدت خروجی از راکتور، به دلیل رقت بالای واکنش دهنده‌ها (۹۰ درصد آرگون) تقریباً برابر است. از آن‌جا که سطح مقطع ریزراکتور در حین مدل‌سازی ریاضی ثابت فرض شده و طبق نتایج شبیه‌سازی هیدرودینامیکی انجام شده توسط ویتزوم و همکارانش [۳۳] روی اکسایش جزئی متان در ریزراکتور حلقوی دال بر یکنواختی توزیع سرعت در ناحیه واکنشی ریزراکتور، پس از دستکاری و ساده‌سازی‌های قابل قبول معادله مرسوم انتقال جرم (معادله (۱))، می‌توان انتقال جرم بین گونه‌ها را به صورت معادله (۱) خلاصه کرد:

$$[\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + u \cdot \nabla c_i] \times A = R_i \times A \quad (1)$$

$$\frac{dF_i}{dV} = R_i, R_i = \sum_j v_{ij} r_j, i = 1 - 65 \text{ و } j = 1 - 422 \text{ واکنش} \quad (2)$$

واکنشهای زنجیره‌ای و تبدیل دوباره فرمالدهید به سایر گونه‌ها داده نشود. برای دستیابی به این هدف، نیاز به کنترل دقیقی از زمان ماند راکتور و آهنگ سرمایش و گرمایش آن است که ریزراکتورها از چنین پتانسیل بالقوه‌ای برخوردارند. این فرایند تبدیل مستقیم و بدون کاتالیست متان به فرمالدهید، تنها در یک مرحله و بدون نیاز به هیچ کاتالیستی صورت گرفته و برای طیف وسیعی از منابع گازی بدون نیاز به واحدهای پیش پردازش<sup>۱</sup> قابلیت بکارگیری دارد. وابستگی بازدهی فرمالدهید به پارامترها و عوامل گوناگون (دما، فشار، مدل سینتیکی، ترکیب خوراک ورودی، غلظت NO<sub>2</sub>، نسبت اکسیژن به متان و ساختار و جنس راکتور) موجب شده است که دستیابی به مقدار چشمگیر بازدهی فرمالدهید دشوار و دشوارتر شود. با این اوصاف، وجود مدل ریاضی نامزد و معتبر برای پیش‌بینی صحیح و درک عمیق از رفتار گونه‌های شیمیایی در فرایند پیچیده اکسایش جزئی متان مهم و ضروری به نظر می‌رسد. برای شروع، سازوکارهای مختلف موجود در مقالات در رابطه با اثر NO<sub>x</sub> بر اکسایش جزئی متان مورد بررسی قرار گرفته شدند و در نهایت سازوکار ژانگ و همکارانش [۸] که آخرین سازوکار به‌روز شده و بسط داده شده بر مبنای سینتیک واکنشی معتبر GRI-Mech 3.0 [۳۲] بود، انتخاب شد. در واقع، این سینتیک پیش‌بینی نسبتاً مطلوب از اثر افزودن NO<sub>x</sub> در فرایند اکسایش جزئی متان را داشت. در این مطالعه، مدل ریاضی معتبری برای پیش‌بینی رفتار گونه‌های شیمیایی در سینتیک‌های پیچیده واکنشی متان توسعه داده شد و مدل ریاضی نامزد نیز به کمک روش عنصر محدود حل شد و سپس نتایج حاصل از شبیه‌سازی مدل ریاضی پیشنهادی با نتایج آزمایشگاهی مقالات مربوطه مقایسه و در نهایت اعتبارسنجی شد. این گونه مطالعات می‌توانند شروعی بر مطالعات و تمرکز بیشتر محققان حوزه آکادمیک در زمینه‌های حذف کاتالیست، حذف روش‌های پیچیده و هزینه بر تولید گاز سنتز و در نهایت جامع‌نگری به مسائل و حل چالش‌های اقتصادی صنعت تبدیلات گازی باشند. در بخش بحث و نتایج نیز بررسی جامعی از آثار پارامترهای مختلف عملیاتی مانند دمای اکسایش، زمان ماند، نسبت اکسیژن به متان و غلظت NO<sub>2</sub> در ریزراکتور حلقوی انجام شده و در پایان ایده‌هایی برای بهبود بازدهی فرمالدهید و معیارها و راهکارهایی مفید برای ساخت ریزراکتورها ارائه شده است.

2. Perfectly Premixed  
3. Advection  
4. Diffusion

1. Pre Treatment

$$Q_{\text{heat source}} = -\sum_j H_j r_j, \quad i = 1 - 65 \text{ و } z = 1 - 422 \text{ جزء} \quad (4)$$

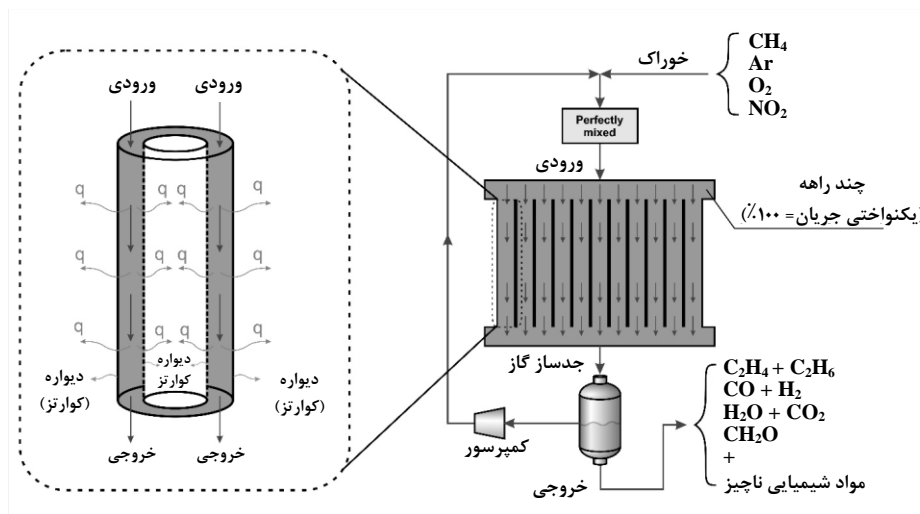
شرایط مرزی مورد نیاز به منظور حل معادلات انتقال جرم (معادله (۲)) و انتقال گرما (معادله (۳)) در جدول (۱) درج شده است. سرانجام، این معادلات با روش عنصر محدود در یک بعد و برای یک کانال از ریزراکتور حلقوی حل شدند. طرح نموداری ساختار ریزراکتور حلقوی را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید. این نوع راکتورها برای مطالعات زمان ماند پایین، و نیز سرمایه‌گذاری گرمایش فوق‌العاده سریع ( $10^6 \text{ K/s}$ ) [۳۰] بسیار مناسب‌اند.

جدول ۱. شرایط مرزی اعمال شده در ریزراکتور حلقوی (شکل (۱)).

شرایط مرزی	نوع مرز
$c = c_i^{\text{in}}, P = P_0^{\text{in}}, T = T^{\text{in}}$	ورودی <sup>۱</sup>
$\frac{dc_i}{dz} = 0, \frac{dT}{dz} = 0, P^{\text{out}} = 0$	خروجی <sup>۲</sup>
$n_i N_i = 0, Q_{\text{ext}} = -Q_{\text{heat source}}$	دیواره <sup>۳</sup>

برای ایفای نقش بسیار مهم سینتیک واکنشی اکسایش متان، سینتیک معتبر ژانگ و همکارانش [۸] به کار گرفته شد که شامل ۶۵ گونه شیمیایی و ۴۲۲ واکنش شیمیایی است. به واسطه جمله واکنش شیمیایی، معادله انتقال جرم با دما جفت شده است و از این رو حل همزمان معادلات انتقال گرما و انتقال جرم ضروری به نظر می‌رسد. مشابه معادله انتقال جرم، معادله انتقال حرارت نیز برای یک کانال از ریزراکتور حلقوی حل شد. قابل ذکر است که در حین حل معادله انتقال حرارت، شرایط مرزی چنان اعمال شد که شرط دما ثابت در تمام حوزه ریزراکتور برقرار شود که فرض قابل قبول و معقولی نیز هست، زیرا ریزراکتورهای حلقوی با توجه به نسبت بسیار بالای سطح به حجم در آنها، پتانسیل انتقال همه حرارت تولیدی در ریزراکتورها به واسطه واکنش گرماده اکسایش متان را دارند. از سوی دیگر، فقدان مقاومت حرارتی در جهت شعاعی نیز منجر به عدم وابستگی شعاعی دما می‌شود. از این رو، در نهایت معادله انتقال گرما به معادله (۳) ساده‌سازی می‌شود.

$$\sum_i F_i C_{p,i} \frac{dT}{dV} = Q_{\text{heat source}} + Q_{\text{ext}} \quad (3)$$



شکل ۱. طرح نموداری پیشنهادی ساختار ریزراکتور حلقوی.

## ۳. بحث و نتایج

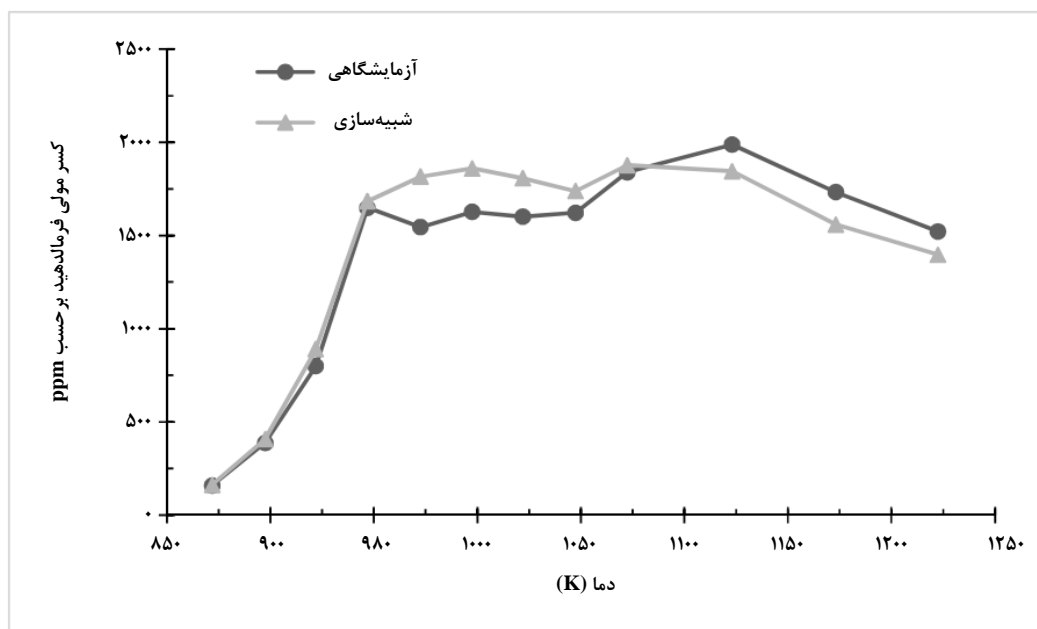
## ۳-۱ شرح چالش و ارائه راهکار

فرمالدهید از جمله محصولات میانی در اکسایش متان است. قدرت باند C-H در متان نسبت به فرمالدهید بیشتر و از این‌رو دستیابی به مقدار بالایی از فرمالدهید در ناحیه واکنشی چالش بزرگی است، زیرا فرمالدهید واکنش‌پذیرتر از خود متان است [۳۴]. از این رو، نگرانی عمده از این قرار است که چطور می‌توان به مقدار دامنه‌داری از گزینش‌پذیری فرمالدهید<sup>۱</sup> به ازای تبدیل متان<sup>۲</sup> قابل قبول دست یافت؟ ریزراکتورها دستگاه‌های مناسبی برای به دام انداختن حداکثر مقدار فرمالدهید تولیدی در حین واکنش‌های زنجیره‌ای و رادیکالی اکسایش جزیی متان‌اند، زیرا به کمک آن‌ها می‌توان زمان ماند و سایر عوامل مؤثر بر فرایند را چنان تنظیم و کنترل کرد که در خروجی ریزراکتور، قبل از تبدیل فرمالدهید به سایر گونه‌ها، به حداکثر مقدار فرمالدهید

دست پیدا کرد. در ادامه، مدل ریاضی نامزد و پیشنهادی اعتبار سنجی شده و سپس اثر پارامترهای مختلف عملیاتی مانند دمای اکسایش<sup>۳</sup>، نسبت اکسیژن به متان<sup>۴</sup>، زمان ماند و غلظت NO<sub>2</sub> در تبدیل مستقیم متان به فرمالدهید بحث و بررسی شده است.

## ۳-۲ اعتبار سنجی

شرط مرزی دما ثابت اعمال شده در مدل ریاضی نامزد، با چندین بررسی از سایر پژوهشگران [۳۷-۳۵] همساز بوده و سینتیک واکنشی معتبر ژانگ و همکارانش [۸] نیز برای حل معادله پایستگی جرم به کار گرفته شده است. در ارتباط با اعتبار سنجی مدل پیشنهادی، مقایسه‌ای بین نتایج آزمایشگاهی گزارش شده توسط ژانگ و همکارانش [۳۰] با نتایج حاصل از شبیه‌سازی مدل ریاضی نامزد در اجزای مختلف تبدیل متان و کسر مولی فرمالدهید<sup>۵</sup> صورت گرفته است.



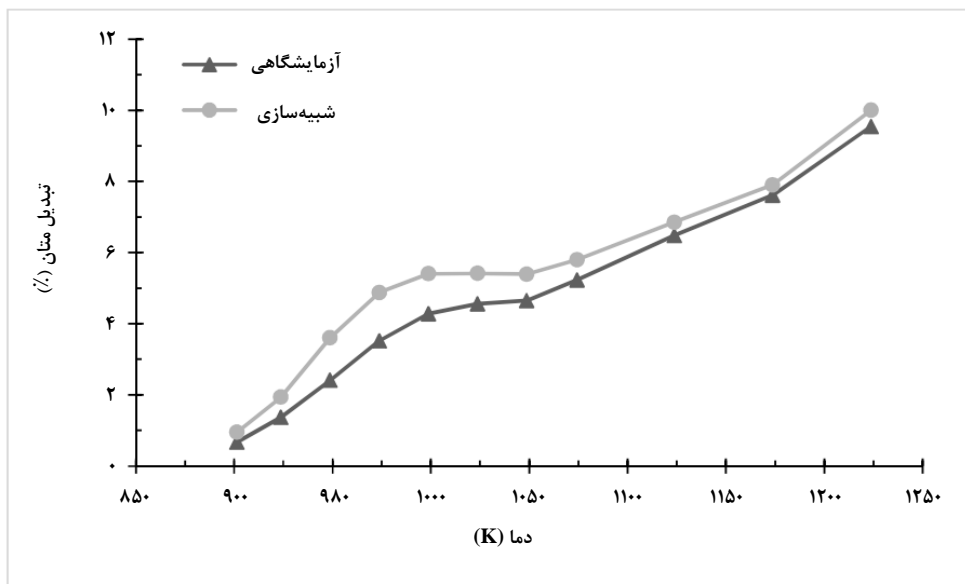
شکل ۲. مقایسه‌ای بین نتایج آزمایشگاهی و نتایج شبیه‌سازی کسر مولی فرمالدهید بر حسب دما (کلوین).

شرایط واکنش: آرگون ۷/۸۹٪ و ۳/۰٪ NO<sub>2</sub>، τ = ۳۰ ms، O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = ۰/۵

1. Formaldehyde Selectivity  
4. O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio

2. Methane Conversion  
5. Formaldehyde Mole Fraction

3. Temperature



شکل ۳. مقایسه‌ای بین نتایج آزمایشگاهی و نتایج شبیه‌سازی درصد تبدیل متان بر حسب دما (کلوین).

شرایط واکنش: آرگون ۸۹/۷٪ و  $NO_2 = 0.3\%$ ،  $\tau = 30 \text{ ms}$ ،  $O_2/CH_4 = 0.5$

به نظر می‌رسد، تبدیل  $CH_4$  به  $CH_2O$  و  $CO_2$  به صورت متوالی و تحت تاثیر غلظت  $NO_x$  انجام می‌گیرد. جدایش اتم H از مولکول  $CH_4$  و  $CH_2O$  از جمله مراحل سینتیکی مرتبط در مقدار بازدهی  $CH_2O$  است. زالک و همکارانش [۱] پی بردند که فعال‌سازی نوار C-H در  $CH_4$  تنها از طریق رادیکال OH انجام می‌شود، در صورتی که فعال‌سازی  $CH_2O$  از طریق رادیکال‌های OH، H و  $HO_2$  انجام می‌شود.  $NO_x$  بازدهی  $CH_2O$  را از طریق چرخه‌های زنجیره‌ای که رادیکال‌های H و  $HO_2$  را به رادیکال OH تبدیل می‌کنند، افزایش می‌دهد. این رادیکال‌های OH، نوار C-H در  $CH_2O$  را در قیاس با رادیکال‌های H و  $HO_2$  با انتخاب‌پذیری کمتری فعال می‌کند به این معنی که الویت سینتیکی را برای نوارهای ضعیف C-H در  $CH_2O$  کاهش می‌دهند [۱]. هم NO و هم  $NO_2$  اثر مشابه و یکسانی بر سینتیک واکنش‌های مخلوط  $CH_4-O_2$  دارند، با این تفاوت که  $NO_2$  در زنجیره‌های آغازین نقش مستقیم داشته و از این رو در زمان ماندهای کوتاه‌تر نسبت به NO، بیشینه بازدهی  $CH_2O$  بروز می‌کند [۱]. در واقع، نیمرخهای انتخاب‌پذیری و تبدیل متان در طول راکتور برای NO و  $NO_2$  یکسان بوده، با این تفاوت که برای یکی از آنها ( $NO_2$ ) نسبت به زمان ماند جابه‌جایی پیدا می‌کند و در فاصله کمتری از ورودی ریزراکتور رخ می‌دهد. در واقع، افزودن

مطابق شکل‌های (۲) و (۳)، بین نتایج آزمایشگاهی و نتایج شبیه‌سازی در اجزای تبدیل متان و غلظت فرمالدهید همسازی نسبتاً خوبی (خطای کمتر از ۱۰٪) برقرار است. خطاهای موجود را می‌توان به عوامل زیر نسبت داد و توجیه کرد:

۱. شرط مرزی دما ثابت اعمال شده در این مدل‌سازی ریاضی: در کار آزمایشگاهی مربوطه [۳۰] به دلیل آثار ورودی و خروجی واکنش‌دهنده‌ها از ریزراکتور، تنها در ۷۰ درصد ناحیه واکنشی، دما را می‌توان ثابت در نظر گرفت؛
۲. وجود برخی خطاها [۳۱] در سینتیک واکنشی GRI-Mech 3.0 که پایه سینتیک واکنشی به کار رفته در این مطالعه (سینتیک واکنشی ژانگ و همکارانش) است.

در پایان، با تقریب نسبتاً خوبی می‌توان به این نتیجه رسید که مدل ریاضی پیشنهادی، از المان بالقوه نامزد شدن برای آنالیز و ارزیابی کارایی فرایندهای اکسایش جزئی متان برخوردار است.

### ۳-۳ آنالیز مسیر واکنش

برای مدل‌سازی ریاضی سینتیک واکنشی پیچیده اکسایش متان، آشنایی با و درک عمیق مسیرهای غالب و اصلی واکنشی متان و چگونگی رفتار این مسیرها در شرایط عملیاتی مختلف، ضروری

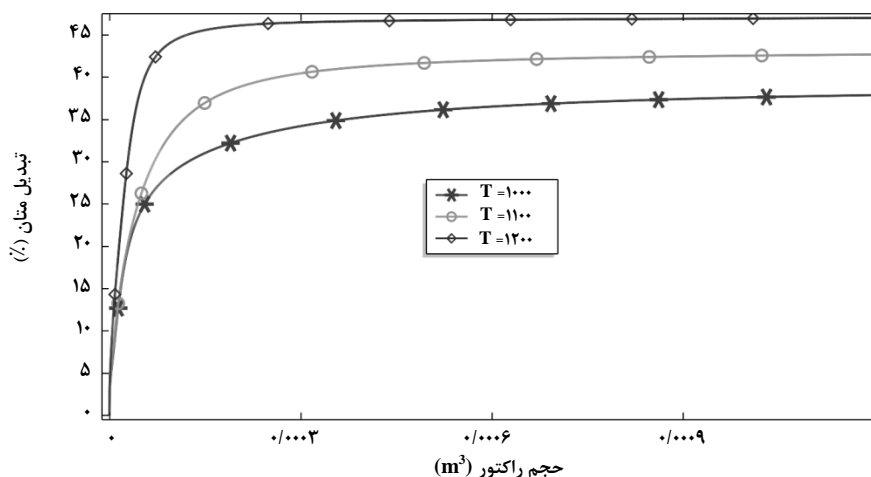
$$X_{CH_4} = \frac{C_{CH_4}^{in} - C_{CH_4}^{out}}{C_{CH_4}^{in}} \quad (4)$$

تبدیل متان با دما، نسبت  $O_2/CH_4$  و غلظت  $NO_2$  رابطه مستقیم دارد و با افزایش هر کدام، تبدیل متان نیز افزایش پیدا خواهد کرد. از تغییرات تبدیل متان در طول ریزراکتور می‌توان تفسیر کرد که تبدیل متان در طول راکتور به دو ناحیه تقسیم می‌شود: (الف) در این ناحیه تبدیل متان بسیار کم و تنها مقدار ناچیزی فرمالدهید تولید می‌شود. (ب) در این ناحیه تبدیل متان به سرعت افزایش می‌یابد و واکنش اکسایش متان کامل می‌شود. ناحیه ب بسیار مهم است زیرا در بخش‌های اولیه ناحیه ب شاهد تولید بیشینه مقدار فرمالدهید و سپس مصرف آن هستیم. بنابراین باید روی ناحیه الف و بخش ابتدایی ناحیه ب تمرکز کرد تا بتوان حداکثر مقدار فرمالدهید را قبل از پیشرفت واکنش‌ها و تبدیل آن به سایر گونه‌ها، از خروجی ریزراکتور استخراج کرد. باید گفت که طبق شکل (۶) در غیاب  $NO_2$ ، ناحیه‌های (الف) و (ب) قابل تفکیک‌اند، ولی با حضور  $NO_2$ ، به دلیل تاثیری که  $NO_2$  در مسیر اکسایش متان بر جای می‌گذارد، ناحیه الف بسیار کم رنگ شده و فقط شاهد ناحیه ب هستیم. در واقع، همان طور که قبلاً گفته شد، افزودن  $NO_2$  منجر به تولید بیشینه مقدار فرمالدهید در زمان ماند بسیار کوتاهتری از ریزراکتور (معادل با فواصل نزدیکتری از ورودی ریزراکتور) خواهد شد.

$NO_x$  (x=۱ یا ۲) موجب افزایش بازدهی  $CH_2O$  و کوتاه‌شدن زمان ماند مورد نیاز برای دستیابی به بیشینه مقدار بازدهی می‌شود.  $CH_2O$  از جمله حد واسط‌های مطلوب واکنش‌های اکسایش متوالی  $CH_4$  بوده که سرانجام به  $CO$  و  $CO_2$  اکسید می‌شود. با این اوصاف، یافتن راهبردها و ارایه ایده‌هایی به منظور افزایش بازدهی  $CH_2O$ ، نیازمند شناخت دقیق مسیرهای اصلی واکنش اکسایش متان است. ژانگ و همکارانش [۲۸] در مطالعه‌ای که اخیراً در مورد نقش  $NO_x$  در اکسایش متان به فرمالدهید داشته‌اند، بین مسیرها اصلی واکنشی اکسایش متان در حضور یا غیاب  $NO_2$  مقایسه‌ای انجام داده‌اند. در این مطالعه، مسیر واکنشی ژانگ و همکارانش [۲۸] به عنوان نمونه‌ای از مسیرهای اصلی اکسایش متان در نظر گرفته شده است. در شکل (۴) [۲۸]، مسیرهای اصلی اکسایش متان در حضور یا غیاب  $NO_2$  با جزئیات بیشتر، برای تحلیل و درک بهتر سینتیک واکنشی، ترسیم شده است.

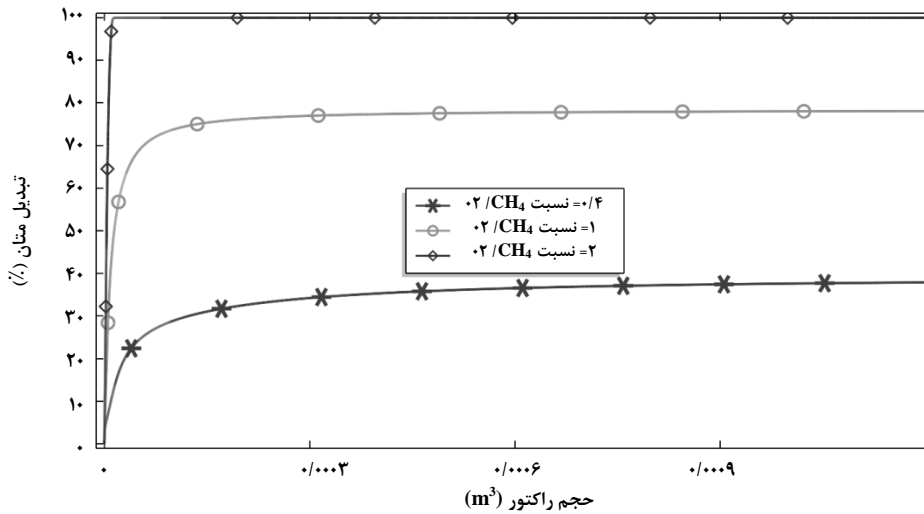
### ۳-۴ تبدیل متان<sup>۱</sup>

تبدیل متان (معادله (۴)) یکی از مباحث مهم در فرایندهای تبدیل مستقیم است. تبدیل متان بر حسب حجم راکتور<sup>۲</sup> برای مشاهده پارامترهای مختلف عملیاتی شامل دما، نسبت  $O_2/CH_4$  و غلظت  $NO_2$ ، به ترتیب، در شکل‌های (۴)، (۵) و (۶) آمده‌اند.



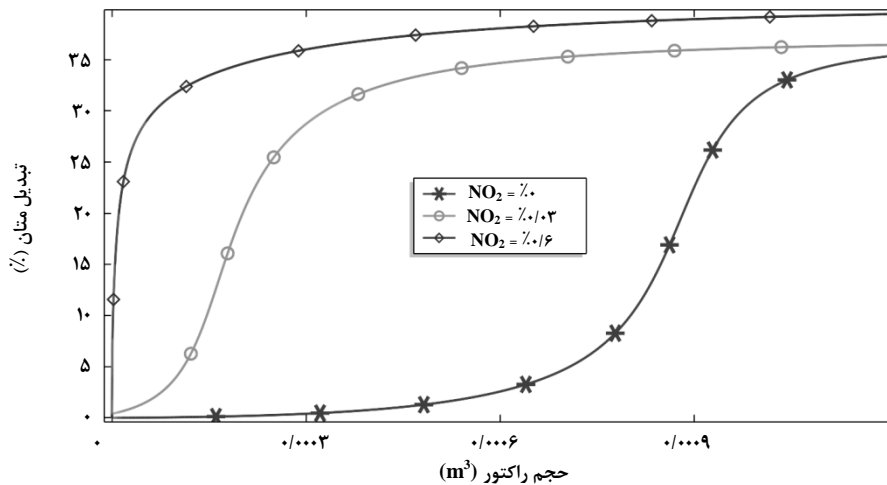
شکل ۴. تبدیل متان بر حسب حجم راکتور در دماهای مختلف.

شرایط واکنش: آرگون ۸۹/۷٪ و  $NO_2 = ۰/۳٪$ ،  $O_2/CH_3$  ratio =  $۰/۴$ ،  $P = ۲$  bar،  $\tau = ۳۰$  ms.



شکل ۵. تبدیل متان بر حسب حجم راکتور در نسبت‌های مختلف  $O_2/CH_4$ .

شرایط واکنش: آرگون ۷/۸۹٪ و  $NO_2 = ۰/۳٪$ ،  $T = ۱۰۰۰ K$ ،  $\tau = ۳۰ ms$ ،  $P = ۲ bar$



شکل ۶. تبدیل متان بر حسب حجم راکتور در درصدهای مختلف  $NO_2$ .

شرایط واکنش:  $NO_2 = ۰/۹۰٪ +$  آرگون و  $T = ۱۰۰۰ K$ ،  $O_2/CH_3$  ratio = ۰/۴،  $\tau = ۳۰ ms$ ،  $P = ۲ bar$

### ۳-۵ گزینش پذیری فرمالدهید<sup>۱</sup>

در فرایندهای اکسایش جزئی متان دستیابی به مرتبه بالایی از گزینش پذیری محصول مطلوب (معادله (۵)) یک چالش مهم به حساب می‌آید. نسبت  $O_2/CH_4$ ، دما، زمان ماند و غلظت  $NO_2$  از جمله پارامترهای مؤثر بر گزینش پذیری فرمالدهید به شمار می‌آیند.

$$S_{CH_2O} = \frac{F_{CH_2O}^{out}}{F_{CH_4}^{in} - F_{CH_4}^{out}} \quad (5)$$

1. Formaldehyde Selectivity

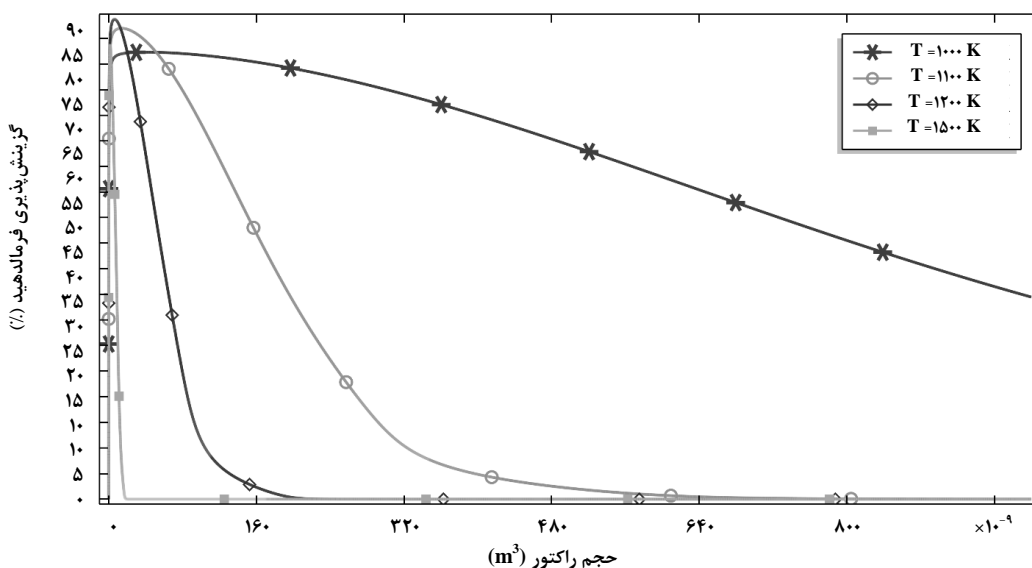
در مورد حل مدل ریاضی پیشنهادی، باید گفت که در طی مدل‌سازی، شدت جریان حجمی جریان و حجم ریزراکتور (حاصل ضرب طول راکتور در سطح مقطع آن) هر دو ثابت در نظر گرفته شدند و سپس مدل حل شد. علیرغم این واقعیت که زمان ماند ثابت است، اما تأثیر زمان ماند با گسسته کردن حجم ریزراکتور، بر تبدیل متان، گزینش پذیری و بازدهی فرمالدهید نیز بررسی شده است. در واقع، مقدار بیشینه فرمالدهید در حجمی از ریزراکتور تولید شده و سپس افت می‌کند. پس حجم بهینه مربوط به بیشینه

می‌کند که گزینش پذیری با درصد غلظت  $\text{NO}_2$  رابطه مستقیم دارد ولی باید دانست که بالا بردن درصد غلظت  $\text{NO}_2$  در خوراک از ۰/۶٪ تا ۱۰٪ تنها باعث افزایش ۰/۵٪ در گزینش پذیری فرمالدهید شده است و از این رو برای  $\text{NO}_2$  نیز از محدوده‌ای به بعد، اثر افزایش غلظت  $\text{NO}_2$  نامحسوس می‌شود. از سوی دیگر، همانند روند افزایش دما، با افزایش درصد غلظت  $\text{NO}_2$  نیز شاهد افت شدیدتر گزینش پذیری فرمالدهید به صفر در فاصله‌های کمتری از ورودی راکتور، مطابق شکل (۹)، هستیم.

### ۳-۶ بازدهی فرمالدهید<sup>۱</sup>

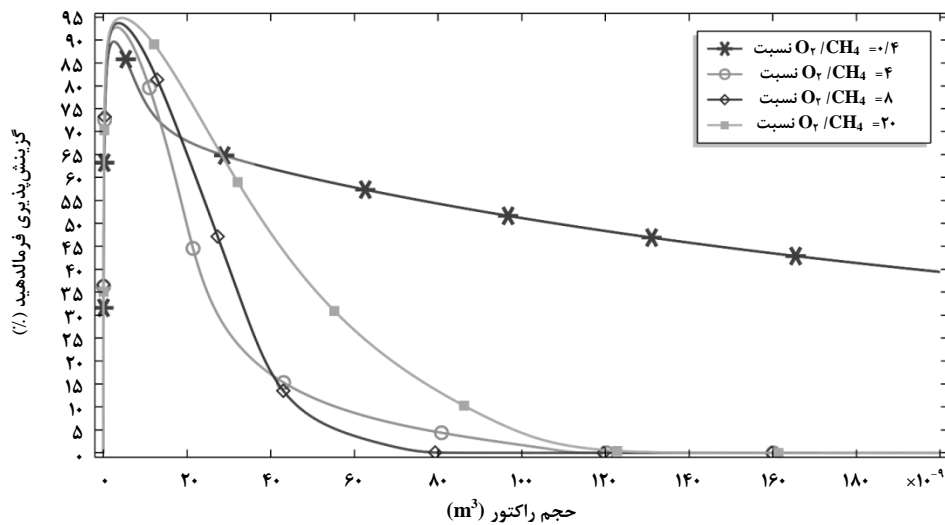
هرچند گزینش پذیری فرمالدهید به ازای یک گذر از راکتور اهمیت دارد، اما باید توجه کرد که انتخاب پارامتر گزینش پذیری به‌عنوان معیار و مبنایی برای طراحی و ساخت راکتور، از دیدگاه عملیاتی و اقتصادی، کاربردی نیست زیرا همواره در زمان ماند (حجم راکتور) به بیشینه گزینش پذیری فرمالدهید، تبدیل متان بسیار کم (کمتر از ۱٪) می‌باشد. از این رو، بازدهی فرمالدهید (معادله (۶)) که تابعی از گزینش پذیری و تبدیل است، مبنای اصلی برای طراحی و ساخت ریزراکتور اختیار شد.

مقدار فرمالدهید، معادل با زمان ماند بهینه ( تقسیم حجم بهینه به دبی حجمی جریان) است. در شکل‌های (۷) تا (۹) گزینش پذیری فرمالدهید بر حسب حجم راکتور را در دماها، نسبت‌های  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  و درصد غلظت‌های مختلف  $\text{NO}_2$  مشاهده می‌کنیم. بنابر نتایج شبیه‌سازی، افزایش دما تا محدوده خاصی اثر افزایشی بر گزینش پذیری فرمالدهید داشته و افزایش بیشتر آن، نه تنها تأثیر چندانی بر افزایش گزینش پذیری نداشته بلکه بر گزینش پذیری فرمالدهید اثر منفی نیز خواهد گذاشت. مثلاً، افزایش دما از ۱۲۰۰ K تا ۱۵۰۰ K باعث کاهش ۴٪ در گزینش پذیری فرمالدهید شده است، همان طور که از شکل (۷) می‌توان فهمید. از سوی دیگر بالا بردن دمای عملیاتی منجر به افت شدیدتر گزینش پذیری فرمالدهید به صفر در فواصل نزدیکتری از طول ریزراکتور می‌شود. با توجه به شکل (۸)، با افزایش نسبت  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  نیز شاهد افزایش گزینش پذیری فرمالدهیدیم و در این مورد نیز از محدوده  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  خاصی به بعد، اثر افزایش  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  بر گزینش پذیری بسیار ناچیز می‌شود. مثلاً، در شکل (۸)، افزایش نسبت  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  از ۸ به ۲۰ تنها باعث افزایش تقریبی ۱٪ در گزینش پذیری شده است. اثر درصد غلظت  $\text{NO}_2$  ورودی بر گزینش پذیری فرمالدهید در شکل (۹) بیان



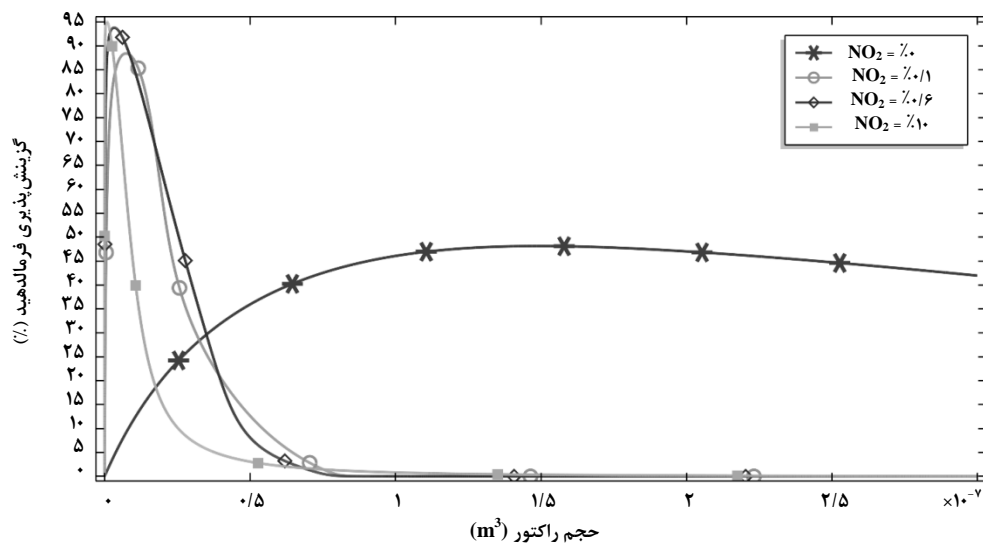
شکل ۷. گزینش پذیری فرمالدهید بر حسب حجم راکتور در دماهای مختلف.

شرایط واکنش: آرگون ۰/۸۹/۵٪ و  $\text{NO}_2 = ۰/۵٪$ ،  $\text{O}_2/\text{CH}_3 \text{ ratio} = ۸$ ،  $\tau = ۳۰ \text{ ms}$ ،  $P = ۲ \text{ bar}$



شکل ۸. گزینه پذیرد فرمالدهید بر حسب حجم راکتور در نسبت‌های مختلف  $O_2/CH_4$ .

شرایط واکنش: آرگون ۵/۸۹٪ و  $NO_2 = 0.5\%$ ،  $T = 1300\text{ K}$ ،  $\tau = 30\text{ ms}$ ،  $P = 2\text{ bar}$



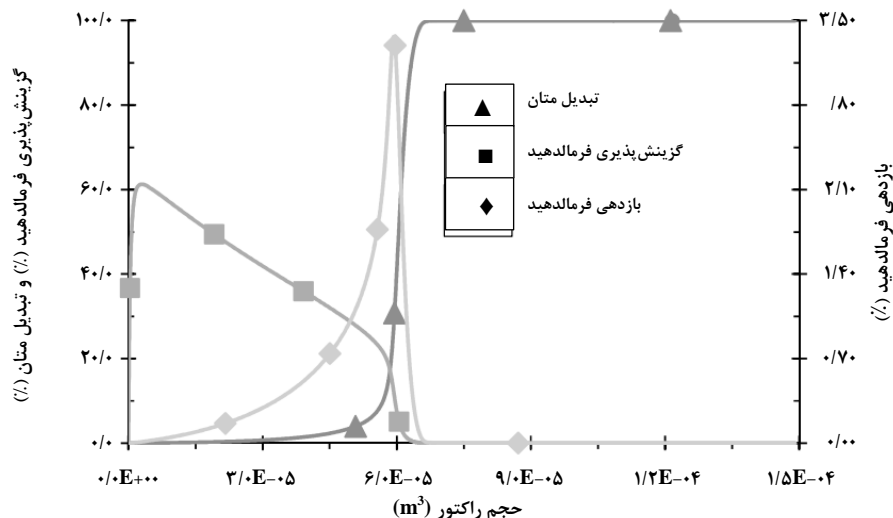
شکل ۹. گزینه پذیرد فرمالدهید بر حسب حجم راکتور در درصدهای مختلف  $NO_2$ .

شرایط واکنش:  $NO_2 = 90\%$  + آرگون و  $O_2/CH_3$  ratio = ۸،  $T = 1300\text{ K}$ ،  $\tau = 30\text{ ms}$ ،  $P = 2\text{ bar}$

توصیف این روندها به این نتیجه‌گیری منجر می‌شود که بازدهی فرمالدهید که تابعی از تبدیل و گزینه پذیرد است، نیز دارای روندی شبیه گزینه پذیرد فرمالدهید است، با این تفاوت که قله مربوط به بیشینه بازدهی فرمالدهید در زمان ماند بیشتری نسبت به قله بیشینه گزینه پذیرد آن رخ می‌دهد (شکل (۱۰)).

$$Y_{CH_2O} = \frac{F_{CH_2O}^{out}}{F_{CH_4}^{in}} = S_{CH_2O} \times X_{CH_4} \quad (6)$$

همان طور که قبلاً نشان داده شد، گزینه پذیرد فرمالدهید بر حسب حجم راکتور روند صعودی و سپس نزولی دارد، در حالی که تبدیل متان در همه طول راکتور تنها روندی صعودی طی می‌کند.

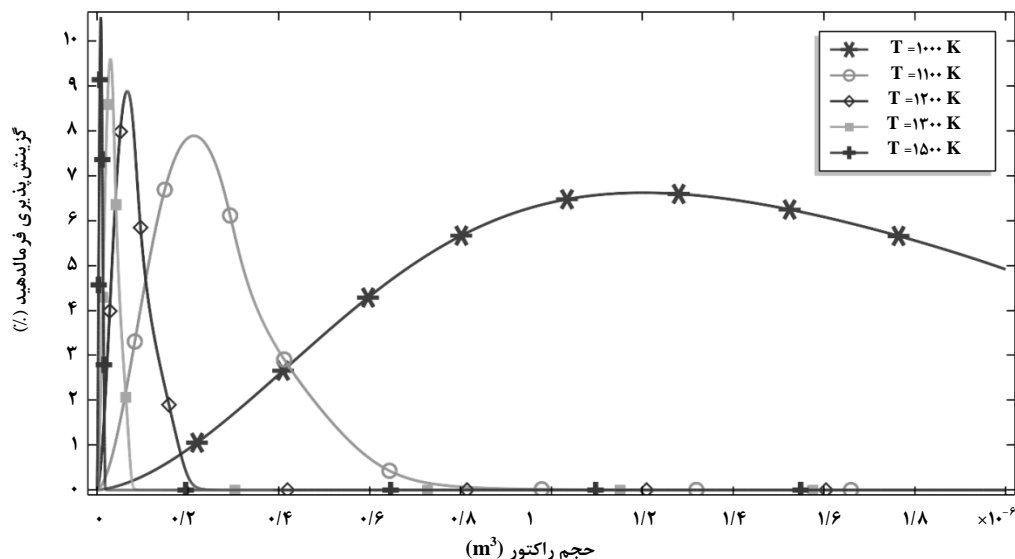


شکل ۱۰. تبدیل متان ▲، گزینش پذیری فرمالدهید ■ و بازدهی فرمالدهید ◆ بر حسب حجم راکتور.

شرایط واکنش: آرگون ۹۰٪ و  $\text{NO}_2 = ۰.۰\%$ ،  $T = ۱۰۵۰ \text{ K}$ ،  $\text{O}_2/\text{CH}_4 = ۲$ ،  $\tau = ۳۰ \text{ ms}$ ،  $P = ۲ \text{ bar}$

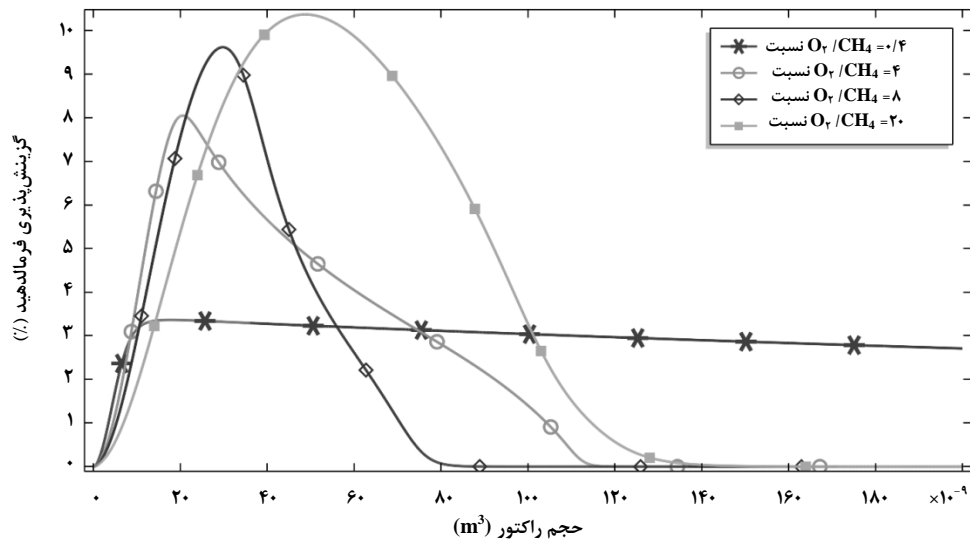
بازدهی فرمالدهید، گزینش پذیری آن ۱۰۰٪ نیست، یعنی محصولات جانبی نیز همراه با فرمالدهید تولید می شوند. کربن دی اکسید، کربن مونوکسید، هیدروژن، آب، متانول و سایر هیدروکربن های  $\text{C}_2$  مانند اتان و اتیلن، از جمله مهمترین محصولات جانبی اند که در حین فرایند اکسایش جزئی متان تولید می شوند.

مطابق شکل های (۱۱) تا (۱۳)، افزایش دما، درصد غلظت  $\text{NO}_2$  و نسبت  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  به افزایش بازدهی فرمالدهید منجر می شوند، اما باید توجه داشت که از محدوده دما، درصد  $\text{NO}_2$  و نسبت  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  به بعد، دیگر شاهد تغییرات محسوس در بازدهی فرمالدهید نیستیم. از این رو، شرایط بهینه عملیاتی برای دستیابی به مقدار بیشینه فرمالدهید باید انتخاب شود. همچنین باید گفت که در بیشینه



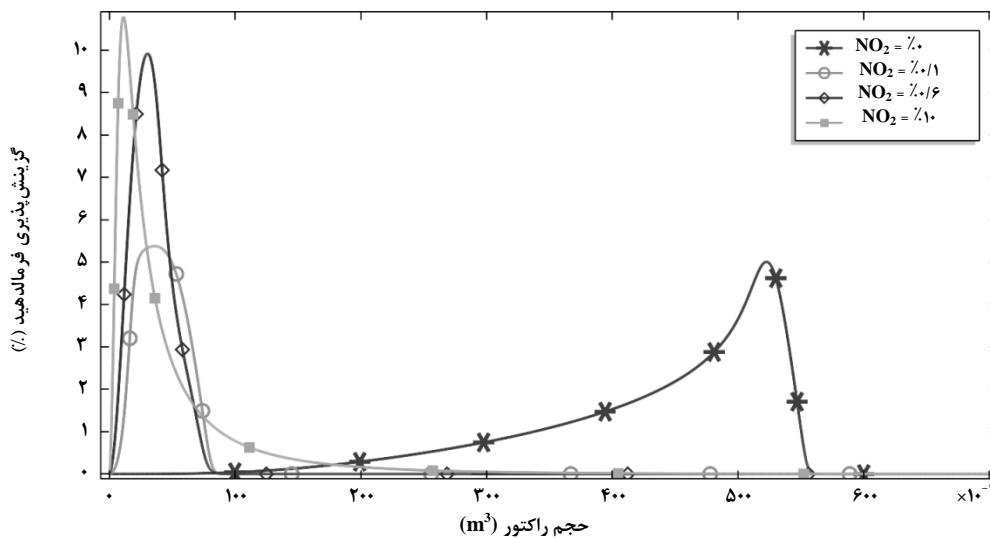
شکل ۱۱. بازدهی فرمالدهید بر حسب حجم راکتور در دماهای مختلف.

شرایط واکنش: آرگون ۸۹/۵٪ و  $\text{NO}_2 = ۰.۰۵\%$ ،  $\text{O}_2/\text{CH}_4 \text{ ratio} = ۸$ ،  $\tau = ۳۰ \text{ ms}$ ،  $P = ۲ \text{ bar}$



شکل ۱۲. بازدهی فرمالدهید بر حسب حجم راکتور در نسبت‌های مختلف  $O_2/CH_4$ .

شرایط واکنش: آرگون ۵/۸۹٪ و  $NO_2 = ۰/۵$ ٪،  $T = ۱۳۰۰$  K،  $\tau = ۳۰$  ms،  $P = ۲$  bar



شکل ۱۳. بازدهی فرمالدهید بر حسب حجم راکتور در درصد‌های مختلف  $NO_2$ .

شرایط واکنش:  $NO_2 = ۹/۰$ ٪ + آرگون و  $O_2/CH_3$  ratio = ۸،  $T = ۱۳۰۰$  K،  $\tau = ۳۰$  ms،  $P = ۲$  bar

باید چنان اختیار شود که بتوان به بیشینه مقدار فرمالدهید در خروجی ریزراکتور دست یافت. مثلاً، در شکل (۱۲)، حجم ریزراکتور در دمای ۱۳۰۰ K، نسبت  $O_2/CH_4 = ۲۰$  و  $NO_2 = ۰/۵$ ٪ باید حدود  $۴/۹ \text{ E-} \lambda m^3$  برای تولید بیشینه مقدار بازدهی فرمالدهید باشد. حال، با تقسیم این حجم به دبی حجمی جریان، زمان ماند بهینه ریزراکتور برای دستیابی به بیشینه مقدار فرمالدهید از خروجی آن

### ۷-۳ معیارهای طراحی و محاسبه زمان ماند

یکی از اهداف مطالعه حاضر معرفی زمان ماند موثری بود که معیار اصلی طراحی و ساخت ریزراکتورها برای دستیابی به بیشینه مقدار محصول مطلوب (فرمالدهید) در خروجی آن باشد. زمان ماند به حجم راکتور و دبی حجمی جریان بستگی دارد. از این رو، در هر شرایط عملیاتی از دما، نسبت  $O_2/CH_4$  و غلظت  $NO_2$ ، زمان ماند

شدت جریان مولی گونه $i$	$F_i$ (mol/s)
شدت جریان مولی ورودی گونه $i$	$F_i^{in}$ (mol/s)
شدت جریان مولی خروجی گونه $i$	$F_i^{out}$ (mol/s)
غلظت گونه $i$	$c_i$ (mol/m <sup>3</sup> )
غلظت ورودی گونه $i$	$c_i^{in}$ (mol/m <sup>3</sup> )
دمای راکتور	$T$ (K)
فشار راکتور	$P$ (bar)
حجم راکتور	$V$ (m <sup>3</sup> )
فشار اولیه در ورودی راکتور	$P_0^{in}$ (bar)
فشار خروجی	$P$ (bar)
طول راکتور	$L$ (m)
قطر راکتور	$D$ (m)
ظرفیت گرمایی مولی ویژه	$C_p$ (J/mol/s)
ظرفیت گرمایی مولی ویژه گونه $i$	$C_p^i$ (J/mol/s)
سرعت واکنشی گونه $i$	$R_i$ (mol/m <sup>3</sup> /s)
سرعت واکنشی از واکنش $z$	$r_z$ (mol/m <sup>3</sup> /s)
آنتالپی واکنش $z$	$H_z$ (J/mol)
گرمای تولیدی واکنش شیمیایی	$Q_{heat\ source}$ (J/mol/s)
گرمای افزوده شده یا دفع شده از راکتور	$Q_{ext}$ (J/m <sup>3</sup> /s)
شار مولی جزء $i$	$N_i$ (mol/m <sup>3</sup> /s)
جهت محوری	$z$
تبدیل متان	$X_{CH_4}$
گزینش پذیری فرمالدهید	$S_{CH_2O}$
بازدهی فرمالدهید	$Y_{CH_2O}$
زمان ماند	$\tau$ (s)
ضریب استوکيومتری گونه $i$ در واکنش $z$	$\nu_{ij}$

### مراجع

- [1] Zalc, J. M., Green, W. H., Iglesia, E., "NOx-Mediated Homogeneous Pathways for the Synthesis of Formaldehyde from CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> Mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 2677-2688, (2006).

به دست می‌آید. در نهایت، می‌توان گفت که زمان ماند معادل با بیشینه بازدهی فرمالدهید تنها به دما، نسبت O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> و درصد NO<sub>2</sub> در خوراک بستگی دارد و از نوع راکتور (حلقوی یا لوله‌ای) و مشخصات آن (طول و عرض) مستقل است، زیرا معیار ما پتانسیل راکتور برای اعمال فرض دما ثابت در تمام محدوده انجام واکنش بوده است.

### ۴. نتیجه‌گیری کلی

از اهداف مطالعه حاضر دستیابی به یک مدل ریاضی پایه، معتبر و منطقی برای پیش بینی رفتار سینتیک‌های واکنشی پیچیده اکسایش متان به فرمالدهید و نیز سایر محصولات با ارزش مانند متانول، اتیلن، اتان، کربن مونو اکسید و از این جمله محصولات بوده است. در این مورد، مدل‌سازی ریاضی تبدیل مستقیم و بدون کاتالیست متان به فرمالدهید درون ریزراکتور حلقوی با روش عنصر محدود حل و سپس اثر پارامترهای مختلف عملیاتی شامل دما، نسبت O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>، زمان ماند و درصد غلظت NO<sub>2</sub> به صورت جامع بحث شد. دمسازی نسبتاً خوبی میان نتایج شبیه‌سازی مدل پیشنهادی با نتایج آزمایشگاهی مربوطه به دست آمد؛ یعنی مدل ریاضی پیشنهادی معتبر و پتانسیل بالایی برای پیش بینی غلظت گونه‌های شیمیایی در فرایند پیچیده اکسایش جزئی متان را دارد. باید گفت که در جریان شبیه‌سازی مدل ریاضی پیشنهادی، در تعدادی شرایط عملیاتی بهینه، به بازدهی حدود ۱۰٪ فرمالدهید به ازای تک پاس از ریزراکتور دست یافته شد که به نوبه خود مقدار بسیار امیدوارکننده‌ای برای پیاده‌سازی در منابع گاز طبیعی در مقیاس‌های کوچک به نظر می‌رسد، زیرا حجم عظیمی از منابع گاز طبیعی فلر یا در مناطق دورافتاده و در مقیاس‌های کوچک یافت می‌شوند که امکان پیاده‌سازی فناوری‌های مبتنی بر گاز سنتز (روش مرسوم تبدیل متان) در این مکان‌ها وجود ندارد. این گونه مطالعات می‌توانند نقطه عطفی برای مطالعات و پژوهش بیشتر در زمینه‌های حذف کاتالیست، حذف روش‌های هزین‌بر تولید گاز سنتز و در نهایت جامع‌نگری به مسایل و حل چالش‌های اقتصادی صنعت تبدیلات گازی باشند.

- [2] Sen, A., Lin, M., "NO<sub>x</sub>-catalyzed partial oxidation of methane and ethane to formaldehyde by dioxygen", *Topics in Catalysis* 32, 175-178, (2005).
- [3] Holmen, A., "Direct conversion of methane to fuels and chemicals", *Catalysis Today* 142, 2-8, (2009).
- [4] Zhang, Q., He, D., Zhu, Q., "Recent progress in direct partial oxidation of methane to methanol", *Journal of Natural Gas Chemistry* 12, 81-89, (2003).
- [5] Zhang, J., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P. M., Wild, G., "Commenge, J. M., Direct conversion of methane in formaldehyde at very short residence time", *Chemical Engineering Science* 66, 6331-6340, (2011).
- [6] Foulds, G., Gray, B., "Homogeneous gas-phase partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde", *Fuel Processing Technology* 42, 129-150, (1995).
- [7] Thomas, D. J., Willi, R., Baiker, A., "Partial oxidation of methane: the role of surface reactions", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31, 2272-2278, (1992).
- [8] Zhang, J., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P., "NO<sub>2</sub>-promoted oxidation of methane to formaldehyde at very short residence time-Part II: kinetic modeling", *Chemical Engineering Journal* 197, 123-134, (2012a).
- [9] Foulds, G. A., Gray, B. F., Miller, S. A., Walker, G. S., "Homogeneous gas-phase oxidation of methane using oxygen as oxidant in an annular reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32, 780-787, (1993).
- [10] Benlounes, O., Mansouri, S., Rabia, C., Hocine, S., "Direct oxidation of methane to oxygenates over heteropolyanions", *Journal of Natural Gas Chemistry* 17, 309-312, (2008).
- [11] Amir-Ebrahimi, V., Rooney, J. J., "Selective air oxidation of methane to formaldehyde using silica-supported MoCl<sub>5</sub>/R<sub>4</sub>Sn olefin metathesis catalysts", *Journal of molecular catalysis* 50, L17-L22, (1989).
- [12] Weng, T., Wolf, E. E., "Partial oxidation of methane on Mo/Sn/P silica supported catalysts", *Applied Catalysis A: General* 96, 383-396, (1993).
- [13] Kobayashi, T., Nakagawa, K., Tabata, K., Haruta, M., "Partial oxidation of methane over silica catalysts promoted by 3d transition metal ions", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1609-1610, (1994).
- [14] Frusteri, F., Arena, F., Martra, G., Coluccia, S., Mezzapica, A., Parmaliana, A., "Mechanistic evidences of the synthesis of methyl formate from methane and air on oxide catalysts", *Catalysis Today* 64, 97-102, (2001).
- [15] Parmaliana, A., Frusteri, F., Arena, F., Mezzapica, A., Sokolovskii, V., "Synthesis of methyl formate via two-step methane partial oxidation", *Catalysis Today* 46, 117-125, (1998).
- [16] Spencer, N. D., "Partial oxidation of methane to formaldehyde by means of molecular oxygen", *Journal of Catalysis* 109, 187-197, (1988).
- [17] Kastanas, G., Tsigdinos, G., Schwank, J., "Selective oxidation of methane over vycor glass, quartz glass and various silica, magnesia and alumina surfaces", *Applied catalysis* 44, 33-51, (1988).
- [18] Otsuka, K., Wang, Y., "Direct conversion of methane into oxygenates", *Applied Catalysis A: General* 222, 145-161, (2001).
- [19] He, J., Li, Y., An, D., Zhang, Q., Wang, Y., "Selective oxidation of methane to formaldehyde by oxygen over silica-supported iron catalysts", *Journal of Natural Gas Chemistry* 18, 288-294, (2009).
- [20] De Vekki, A., Marakaev, S., "Catalytic partial oxidation of methane to formaldehyde", *Russian Journal of Applied Chemistry* 82, 521-536, (2009).
- [21] Lou, Y., Tang, Q., Wang, H., Chia, B., Wang, Y., Yang, Y., "Selective oxidation of methane to formaldehyde by oxygen over SBA-15-supported molybdenum oxides", *Applied Catalysis A: General* 350, 118-125, (2008).
- [22] Banares, M., Alemany, L., Granados, M. L., Faraldos, M., Fierro, J., "Partial oxidation of methane to formaldehyde on silica-supported transition metal oxide catalysts", *Catalysis Today* 33, 73-83, (1997).
- [23] Hall, T. J., Hargreaves, J. S., Hutchings, G. J., Joyner, R. W., Taylor, S. H., "Catalytic synthesis of methanol and formaldehyde by partial oxidation of methane", *Fuel Processing Technology* 42, 151-178, (1995).
- [24] Coda, E. M. G., Kennedy, M., McMonagle, J., Hodnett, B., "Oxidation of methane to formaldehyde over supported molybdena catalysts at ambient pressure: isolation of the selective oxidation product", *Catalysis Today* 6, 559-566, (1990).
- [25] Villa, K., Murcia-López, S., Andreu, T., Morante, J. R., "Mesoporous WO<sub>3</sub> photocatalyst for the partial oxidation of methane to methanol using electron scavengers", *Applied Catalysis B: Environmental* 163, 150-155, (2015).
- [26] Duan, C., Luo, M., Xing, X., "High-rate conversion of methane to methanol by *Methylosinus trichosporium* OB3b", *Bioresource technology* 102, 7349-7353, (2011).
- [27] Lee, S.G., Goo, J. H., Kim, H. G., Oh, J. -I., Kim, Y. M., Kim, S. W., "Optimization of methanol biosynthesis from methane using *Methylosinus trichosporium* OB3b", *Biotechnology letters* 26, 947-950, (2004).
- [28] Zhang, J., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P. -M., "An Investigation on the Role of NO<sub>2</sub> in the Oxidation of Methane to Formaldehyde", *Combustion Science and Technology* 187, 1139-1156, (2015).
- [29] Otsuka, K., Takahashi, R., Yamanaka, I., "Oxygenates from light alkanes catalyzed by NO<sub>x</sub> in the gas phase", *Journal of Catalysis* 185, 182-191, (1999).
- [30] Zhang, J., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P., "NO<sub>2</sub>-promoted oxidation of methane to formaldehyde at very short residence time. Part I: Experimental results", *Chemical Engineering Journal* 189, 393-403, (2012b).

- [31] Zhang, J., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P., Wild, G., Commenge, J., "Direct conversion of methane in formaldehyde at very short residence time", *Chemical Engineering Science* 66, 6331-6340, (2011a).
- [32] Frenklach, M., Bowman, C., Smith, G., Gardiner, W., World Wide Web location [http://www. me. berkeley, edu. gri\\_mech](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech). Version 3, (1999).
- [33] Burkle-Vitzthum, V., Moulis, F., Zhang, J., Commenge, J. -M., Schaer, E., Marquaire, P. -M., "Annular flow microreactor: An efficient tool for kinetic studies in gas phase at very short residence times", *Chemical Engineering Research and Design* 94, 611-623, (2015).
- [34] Da Silva, M. J., "Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM)", *Fuel Processing Technology* 145, 42-61, (2016).
- [35] Anxionnaz, Z., Cabassud, M., Gourdon, C., Tochon, P., "Heat exchanger/reactors (HEX reactors): concepts, technologies: state-of-the-art", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47, 2029-2050, (2008).
- [36] Fukuda, T., Sawada, M., Maki, T., Mae, K., "Basic Design Concept of a Microreactor for Isothermal Operation Including Heat Conductivity", *Chemical engineering & technology* 36, 968-974, (2013).
- [37] Rodríguez-Guerra, Y., Gerling, L. A., López-Guajardo, E. A., Lozano-García, F. J., Nigam, K. D. P., Montesinos-Castellanos, A., "Design of Micro- and Milli-Channel Heat Exchanger Reactors for Homogeneous Exothermic Reactions in the Laminar Regime", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55, 6435-6442, (2016).