

*М.А. Грохотов, И.Р. Бегисhev, А.К. Беликов, А.А. Комаров*  
(Академия ГПС МЧС России; e-mail: migrokhotov@yandex.ru)

## **МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗРЫВООПАСНЫХ РЕЖИМОВ ПРИ ФОТОХЛОРИРОВАНИИ МЕТАНА**

*Представлен подход к разработке математической модели фототеплового взрыва смеси метана с хлором при действии УФ-излучения. Модель базируется на уравнении теплопроводности с источником тепла в виде фотохимической реакции.*

*Ключевые слова: фотохлорирование, ультрафиолетовое излучение, метан, математическая модель, фототепловое воспламенение.*

*М.А. Grokhotov, I.R. Begishev, A.K. Belikov, A.A. Komarov*

## **A MATHEMATICAL MODEL OF EXPLOSIVE MODES IN THE PHOTOCHLORINATION OF METHANE**

*It presents an approach to the development of a mathematical model of photothermal explosion in mixtures of methane with chlorine under the action of UV radiation. The model is based on the heat conduction equation with a heat source in the form of a photochemical reaction.*

*Key words: photochlorination, ultraviolet radiation, methane, a mathematical model, photothermal ignition.*

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 22 апреля 2016 г.

### **Введение**

В настоящее время природный газ, основным компонентом которого является метан, используется, главным образом, как топливо для получения тепла и выработки электроэнергии.

Решение задач рационального использования природных ресурсов и применения современных технологий требуют развития методов глубокой переработки природного газа, направленной на получение полезных химических продуктов. Одним из таких методов является хлорирование метана.

Хлорпроизводные метана, например, метилхлорид, используют в производстве силиконов, метилцеллюлозы и бутилкаучуков. Также привлекательным направлением является использование хлорметана в качестве промежуточного продукта для конверсии природного газа в олефины и бензин.

Получение хлорпроизводных метана с использованием молекулярного хлора (газофазное хлорирование) или, благодаря участию в реакции активных компонентов, например,  $\text{CuOCl}_2$  – каталитической системы, применяемой в оксихлорировании метана, являются примерами современных промышленных процессов переработки метана при относительно умеренных (350-600 °С) температурах [1].

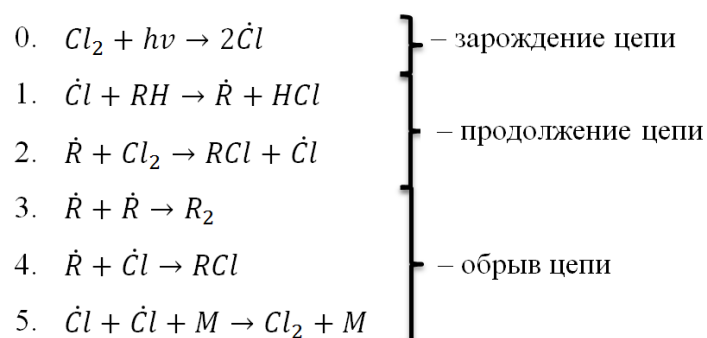
Температура процесса может быть существенно снижена и при этом образование побочных продуктов сведено к минимуму, если для инициирования реакции использовать ультрафиолетовое излучение.

Использование УФ-излучения позволяет легко управлять процессом, регулируя его скорость изменением интенсивности излучения. Но поскольку газовые смеси углеводородов с хлором горючи, способны воспламеняться и распространять пламя, то с увеличением мощности излучения возникает опасность взрыва реагирующей смеси. Поэтому для безопасного использования фотоиницирования в промышленных масштабах необходимо установить критические параметры фототеплового взрыва.

Определение параметров фототеплового воспламенения проводят экспериментально, воздействуя УФ-излучением ртутной лампы ДРТ-1000 на смеси хлора с углеводородом. О характере развития процесса (стационарный или взрывной) судят по изменению температуры реагирующей смеси, которую измеряют микротермопарами, расположенными внутри реакционного сосуда. Полученные зависимости  $T(t)$  дают представление о режиме фотохлорирования и позволяют установить, при каких условиях режим реакции становится взрывным и смесь воспламеняется. Поскольку такой эксперимент достаточно трудоёмкий, то возникает потребность в построении математической модели, описывающей изменение температуры смеси при действии УФ-света. Такая модель позволит прогнозировать условия взрывобезопасного фотохлорирования углеводородов в фотореакторе.

### Кинетика фотохимической реакции углеводорода с хлором

Реакция хлорирования углеводородных газов под действием ультрафиолетового света является цепной неразветвлённой, протекающей в несколько стадий. Зарождение цепи происходит при поглощении молекулой хлора  $Cl_2$  ультрафиолетового света, хлор переходит в возбуждённое состояние и диссоциирует на два радикала (активные частицы)  $2\dot{Cl}$ . Продолжение цепи происходит по реакциям 1 и 2. Обрываются цепи при встрече двух активных частиц (реакции 3, 4 и 5):



Скорость химической реакции зависит от концентрации исходных веществ, температуры и скорости инициирования. Общее выражение для скорости реакции можно получить из анализа механизма реакции и кинетической схемы процесса:

$$W_{\text{х.р.}} = \sqrt{\frac{W_i k_1^2 [RH]^2 k_2^2 [Cl_2]^2}{k_3 k_1^2 [RH]^2 + 2k_4 k_1 k_2 [Cl_2] [RH] + k_5 k_2^2 [Cl_2]^2 [M]}} \quad (1)$$

где  $k_i$  – константы скорости соответствующей элементарной реакции (приведены в [2]);

$W_i$  – скорость инициирования реакции;

$[Cl_2]$  и  $[RH]$  – концентрации хлора и углеводорода;

$[M]$  – общая концентрация молекул в смеси.

Скорость инициирования фотохимической реакции определяется интенсивностью излучения.

По мере прохождения поглощающей среды (хлора), интенсивность излучения  $I$  изменяется в соответствии с законом Ламберта-Бугера-Бера:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\varepsilon \cdot [Cl_2] \cdot x), \quad (2)$$

где  $I_0$  – начальная интенсивность излучения;

$\varepsilon$  – коэффициент поглощения излучения хлором;

$x$  – расстояние по направлению потока излучения.

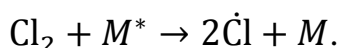
Ранее нами проводились измерения интенсивности излучения лампы ДРТ-1000 в направлении светового потока в непоглощающей среде и было установлено, что коэффициент ослабления интенсивности излучения  $K_{oc}$  в результате его рассеивания аппроксимируется уравнением:

$$K_{oc} = \exp(-10,59 \cdot x). \quad (3)$$

Учитывая уравнения (2) и (3), скорость фотоиницирования примет вид:

$$W_i^\phi = 2\varepsilon [Cl_2] \cdot I_0 \cdot K_{oc} \cdot \exp(-\varepsilon \cdot [Cl_2] \cdot x). \quad (4)$$

Реакция хлорирования углеводородов является экзотермической и при высокой скорости инициирования протекает с интенсивным тепловыделением. Рост температуры смеси приводит к увеличению термической диссоциации молекул хлора:



Скорость диссоциации равна

$$W_i^T = 2k_T \exp\left(-\frac{E_T}{RT}\right) [M][Cl_2], \quad (5)$$

где  $k_T$  – константа скорости термической диссоциации;

$E_T$  – энергия активации;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$[M]$  – общая концентрация молекул в смеси;

$T$  – термодинамическая температура.

Таким образом, скорость инициирования в общем случае будет иметь две составляющие – фотохимическую и термическую:

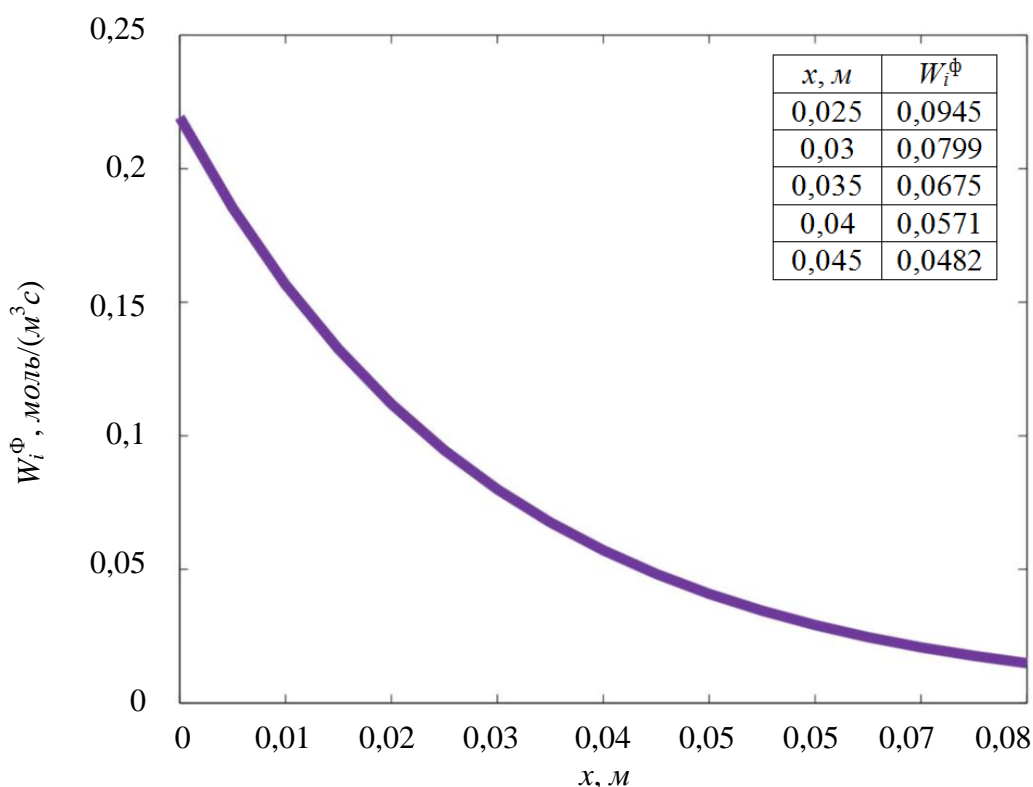
$$W_i = W_i^\Phi + W_i^T, \quad (6)$$

или

$$W_i = 2\varepsilon[Cl_2] \cdot I_0 \cdot K_{oc} \cdot \exp(-\varepsilon \cdot [Cl_2] \cdot x) + 2k_T \exp\left(-\frac{E_T}{RT}\right) [M][Cl_2], \quad (7)$$

Чтобы определить, при каких температурах термическую диссоциацию необходимо учитывать, проанализируем фотохимическую и термическую составляющие скорости инициирования  $W_i$ .

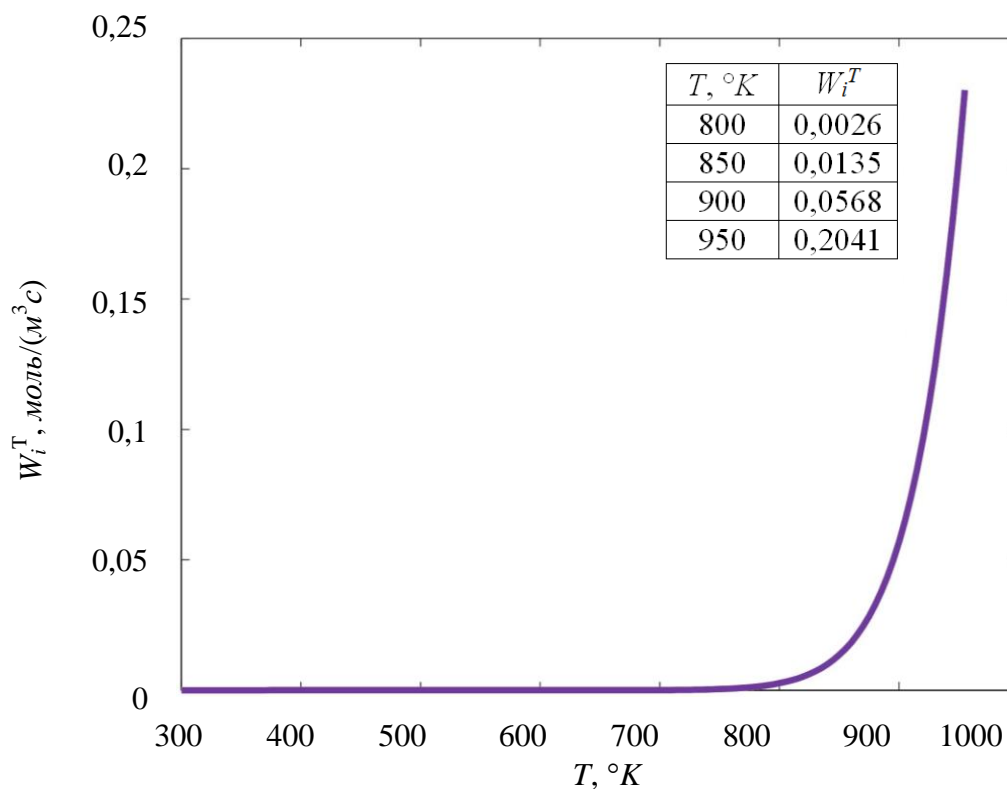
На рис. 1 показано, как изменяется скорость образования атомов хлора под действием УФ-излучения с увеличением толщины слоя смеси.



**Рис. 1.** Изменение скорости фотоиницирования химической реакции вдоль направления светового потока

Следует иметь в виду, что приведенная зависимость (рис. 1) имеет место в начальный момент времени ( $t = 0$ ), а по мере расходования хлора скорость фотоиницирования в дальних слоях смеси будет повышаться вследствие увеличения оптической прозрачности среды.

На рис. 2 приведена зависимость термической скорости инициирования от температуры, из которой видно, что до температуры  $800 \text{ }^\circ K$  скорость образования атомов хлора низка  $\sim 0,0026 \text{ моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ , а выше  $800 \text{ }^\circ K$  происходит её резкое увеличение.



**Рис. 2.** Зависимость скорости инициирования от температуры

Скорость тепловыделения в реагирующей системе пропорциональна скорости химической реакции:

$$q = W_{x.p.} \cdot Q, \quad (8)$$

где  $Q$  – количество энергии, выделившейся в результате реагирования 1 моля углеводорода.

Для описания процесса распространения тепла в смеси используется двумерное уравнение теплопроводности, процесс теплообмена за счёт конвекции не рассматривается, так как он протекает в горизонтальном сосуде небольшого объёма и химическая реакция начинается сразу во всём объёме смеси.

Для решения поставленной задачи совместно решаются уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c\rho} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \frac{W_{x.p.} \cdot Q}{c\rho}, \quad (9)$$

где  $T$  – температура;

$c$  – удельная теплоёмкость;

$\rho$  – плотность смеси;

$\lambda$  – коэффициент теплопроводности;

$$0 \leq x \leq L;$$

$$0 \leq y \leq R$$

и уравнение (1) для скорости химической реакции.

Начальные и граничные условия следующие:

$$T(x, y, 0), [Cl_2](x, y, 0) = [Cl_2]_0;$$

$$T_c(L, y, t) = T_0, T_c(0, y, t) = T_0, T_c(x, R, t) = T_0.$$

Решение дифференциального уравнения теплопроводности проводится методом конечных разностей с равномерной сеткой [3] с использованием явной конечно-разностной схемы (рис. 3).

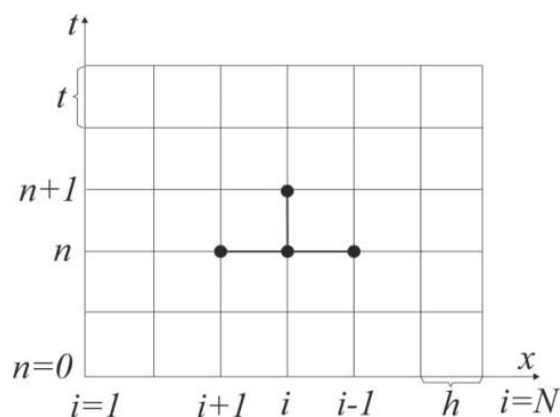


Рис. 3. Четырёхточечная разностная схема

Производные в уравнении теплопроводности заменены на их конечно-разностные аналоги:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{t};$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{T_{i+1}^{n+1} - 2 \cdot T_i^{n+1} + T_{i-1}^{n+1}}{4h^2};$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{T_{j+1}^{n+1} - 2 \cdot T_j^{n+1} + T_{j-1}^{n+1}}{4h^2}.$$

И чтобы решение конечно-разностной задачи сходилось, необходимо выполнение условия устойчивости разностной схемы:

$$t < \frac{\rho \cdot c \cdot h^2}{2 \cdot \lambda}.$$

Из этого условия определяется шаг интегрирования по временной координате.

Для решения данной задачи в системе MATLAB разработана программа.

## Сравнение экспериментальных и расчётных результатов

Экспериментальное исследование проводили в цилиндрическом реакционном сосуде (рис. 4) диаметром 0,035 м и длиной 0,04 м.

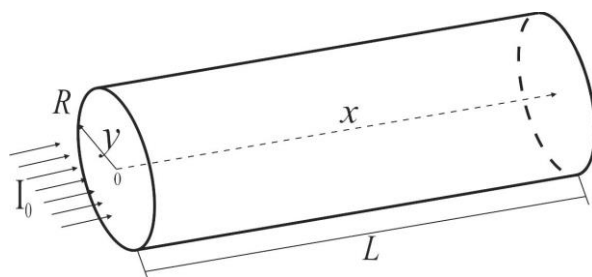


Рис. 4. Схематическое изображение фотореактора

В сосуд, с использованием вакуумной установки, набирали смесь с содержанием 60 % метана и 40 % хлора. Начальная температура смеси составляла 20 °С, давление – атмосферное.

В качестве источника УФ-света использовали ртутную лампу ДРТ-1000, излучающую электромагнитные волны длиной 240-320 нм, что соответствует видимому и ультрафиолетовому спектрам излучения. Облучение проводили с торца сосуда. Максимальная интенсивность излучения составляла  $I_0 = 2 \cdot 10^{21}$  квант/(м<sup>2</sup>·с).

Изменения температуры в реакционном сосуде регистрировали с использованием вольфрамиевой термопары, изготовленной из проволоки  $d = 25 \cdot 10^{-6}$  м. Спай термопары располагался в центре реакционного сосуда.

На рис. 5 приведены результаты расчёта и эксперимента, показывающие изменения температуры во времени в выбранных точках реакционного сосуда.

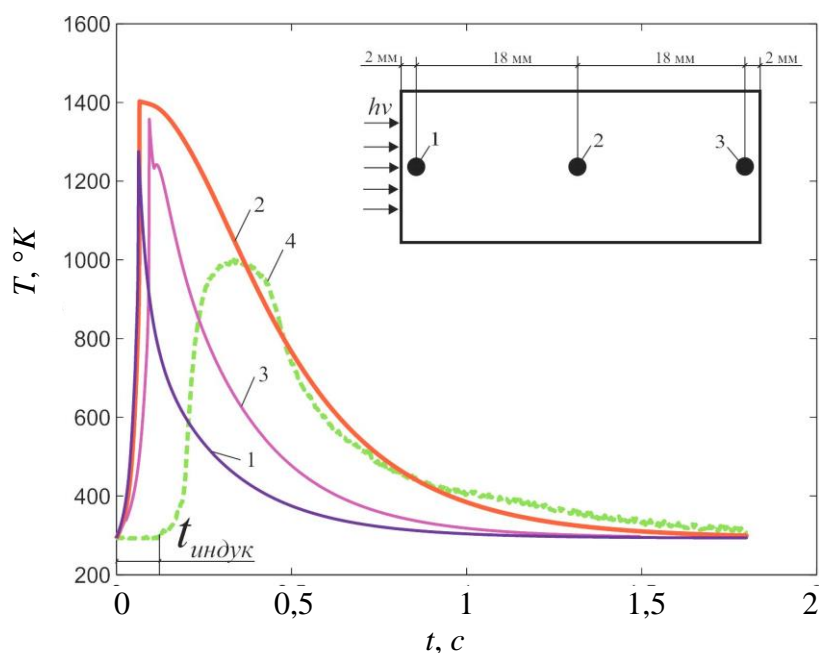


Рис. 5. Изменения температуры в смеси (0,6 CH<sub>4</sub> + 0,4 Cl<sub>2</sub>) в различных точках сосуда: 1, 2 и 3 – расчётные зависимости, полученные соответственно в точках 1, 2 и 3; 4 – экспериментальная зависимость, полученная в центре сосуда

Приведённые расчётные и экспериментальные зависимости показывают, что при заданной интенсивности ультрафиолетового излучения в смеси метана и хлора происходит фототепловое воспламенение. Сравнивая кривые 2 и 4, можно заметить, что расчётное значение максимальной температуры разогрева существенно выше экспериментального. Это объясняется тем, что в расчётах не учитывались теплопотери, а, как известно, при сгорании углеводородов в хлоре значительная часть теплового эффекта расходуется не на нагревание продуктов реакции, а на их излучение [4]. Помимо этого на результатах эксперимента отражается инерционность термопары. Наблюдаемый значительный период индукции на экспериментальной кривой, по-видимому, обусловлен ингибированием реакции хлорирования кислорода воздухом, который в небольшом количестве ( $\sim 1\%$ ) присутствовал в техническом метане.

Таким образом, анализируя полученные результаты можно прийти к выводу, что разработанная математическая модель качественно правильно описывает поведение системы "углеводород – хлор" при действии ультрафиолетового света. Её дальнейшее совершенствование и более полный учёт всех факторов, даст возможность прогнозировать условия возникновения теплового воспламенения в подобных системах и разработать рекомендации по обеспечению взрывобезопасного фотохлорирования углеводородов.

### Выводы

1. В процессе развития фототеплового взрыва скорость инициирования до температуры  $800\text{ }^{\circ}\text{K}$  определяется главным образом фотодиссоциацией молекул хлора, а выше  $800\text{ }^{\circ}\text{K}$  – их термической диссоциацией.

2. Математическая модель, построенная на уравнении теплопроводности с источником тепла в виде фотохимической реакции, численно решенная в системе MATLAB, даёт температурные зависимости, удовлетворительно совпадающие с экспериментом.

3. Для более точного прогнозирования взрывоопасных режимов необходимо дальнейшее совершенствование модели.

### Литература

1. *Артюнов В.С., Стрекова Л.Н., Липидус А.Л., Жагфаров Ф.Г.* Газохимия на современном этапе развития: учебное пособие. М.: ИЦ РГУ нефти и газа, 2015. 172 с.
2. *Кондратьев В.Н.* Константы скоростей газофазных реакций: справочник. М.: Наука, 1970. 351с.
3. *Кузнецов Г.В., Шеремет М.А.* Разностные методы решения задач теплопроводности: учебное пособие. Томск: изд-во ТПУ, 2007. 172 с.
4. *Розловский А.И.* Горение систем, в которых окислителем служит хлор // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18. № 1. С. 8-16.