

**О.Б. ЦЕЛИЩЕВ**, канд. техн. наук, ТІСНУ ім. В. Даля (м. Сєвєродонецьк)

## РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ГЕНЕРАТОРА ГІДРОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ

Розроблено математичну модель генератора гідроксильних радикалів  $\bullet\text{OH}$ , які утворюються в наслідок фотолізу азотної кислоти  $\text{HNO}_3$  «м'яким» УФ – випромінюванням ( $250 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm}$ ) за реакцією  $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{NO}_2$ . Ця математична модель дозволяє проаналізувати вплив параметрів процесу та розмірів реактору на швидкість утворення радикалів  $\bullet\text{OH}$ .

It is designed mathematical model  $\bullet\text{OH}$ , which is got in effect photolysis nitric acid  $\text{HNO}_3$  "soft" UF – a radiation ( $250 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm}$ ) on reactions  $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{NO}_2$ . This mathematical model will allow to analyzer the influence a parameter process and sizes of the reactor on velocity of the formation radical  $\bullet\text{OH}$ .

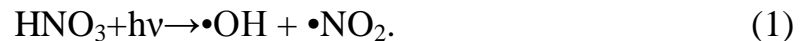
«Пряме» перетворення метану у метанол за нормальних умов давно є предметом пильної уваги дослідників, тому що низькотемпературні процеси є менш енергоємними та більш селективними. Однак у м'яких умовах метан, як правило, є *хімічно інертним реагентом*. Проте, багато практично цікавих низькотемпературних реакцій алканів термодинамічно є сприятливими ( $\Delta_r G^\circ_{298} < 0$ ) і, отже, принципово можуть бути здійснені, якщо підібрати необхідні каталітичні системи та умови. [1]

Добре відомо, що стік метану у верхніх шарах атмосфери Землі реалізується через взаємодію з гідроксильним радикалом  $\text{CH}_4 + \bullet\text{OH} \rightarrow \bullet\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Аналізуючи експериментальні та теоретичні результати досліджень реакцій активації алканів, можна стверджувати [2], що активація метану гідроксильним радикалом є найбільш ефективною, тому що характеризується дуже низькою енергією активації  $E_a$ . Найбільш точне експериментальне значення складає всього  $E_a = 15,1 \text{ кДж/моль}$ . [3]

Таким чином, з хіміко-технологічної точки зору для ефективного протікання процесу активації метану необхідне стійке джерело гідроксильних радикалів. На нашу думку, саме через цю проблему запропонована 20 років тому [3] фотохімічна конверсія метану у метанол успішного продовження не одержала. Це пов'язано з тим, що генерація гідроксил-радикалів при фотолізі водяної пари вимагає дуже жорсткого УФ - випромінювання ( $\lambda < 250 \text{ nm}$ ). Враховуючи, що кварцове скло практично «прозора» для УФ – випроміню-

вання з  $\lambda > 250$  нм, автори [3] помістили джерело випромінювання всередину реактора, що з технологічної точки зору практично неприпустимо. Щоб ви-нести джерело УФ-випромінювання з реактора треба знайти спосіб генерації гідроксил-радикалів при фотолізі води більш «м'яким» УФ-випромінюванням з  $\lambda > 250$  нм. Як відзначається у роботі [4], саме цієї проблемі й були присвячені дослідження з фотохімічної конверсії метану у метанол в останні 20 років. Показано, що розробка новітніх напівпровідникових фотокаталізаторів дозволяє проводити процес конверсії метану у метанол при опроміненні води у *видимій* області спектру ( $\lambda > 410$  нм) замість *ультрафіолетової*. При цьому максимально досягнута ступінь конверсії метану склала  $\sim 4,0\%$  [4].

У цієї роботи, як джерело гідроксильних радикалів для активації метану запропоновано фотоліз пари азотної кислоти. Це дозволяє проводити генерацію гідроксил-радикалів за реакцією:



Процес відбувається при дії «м'якого» УФ-випромінюванні: ( $250 \text{ нм} < \lambda < 350 \text{ нм}$ ). Це дозволяє реалізувати *термодинамічно дозволений* процес утворення метанолу відповідно до реакції (2): [2]



Процес перетворення метану у метанол відбувається у реакторі, який можна розглянути як деякий фотометрований об'єм  $V$  (схему наведено на рис. 1.).

При дослідженні цього способу отримання метанолу, дуже важливим є чітке розуміння процесів, що відбуваються у реакторі, та оцінка впливу параметрів процесу та розміру реактора на ступінь конверсії метану ще на етапі проектування реактору. Найбільш доцільно у цьому випадку розробити математичну модель процесу. Її дослідження дозволять визначити характер впливу та оптимальне значення параметрів процесу.

Відповідно до запропонованого механізму реакції, [2] ступінь конверсії метану у метанол визначається кінетикою утворення у фотометрованому об'ємі гідроксильного радикалу  $\bullet\text{OH}$ . У реактор подається метан, водяна пара та пара азотної кислоти.

Рахуватимемо, що ці компоненти є ідеально перемішаними та рівномірно розподіленими по фотометрованому об'єму.

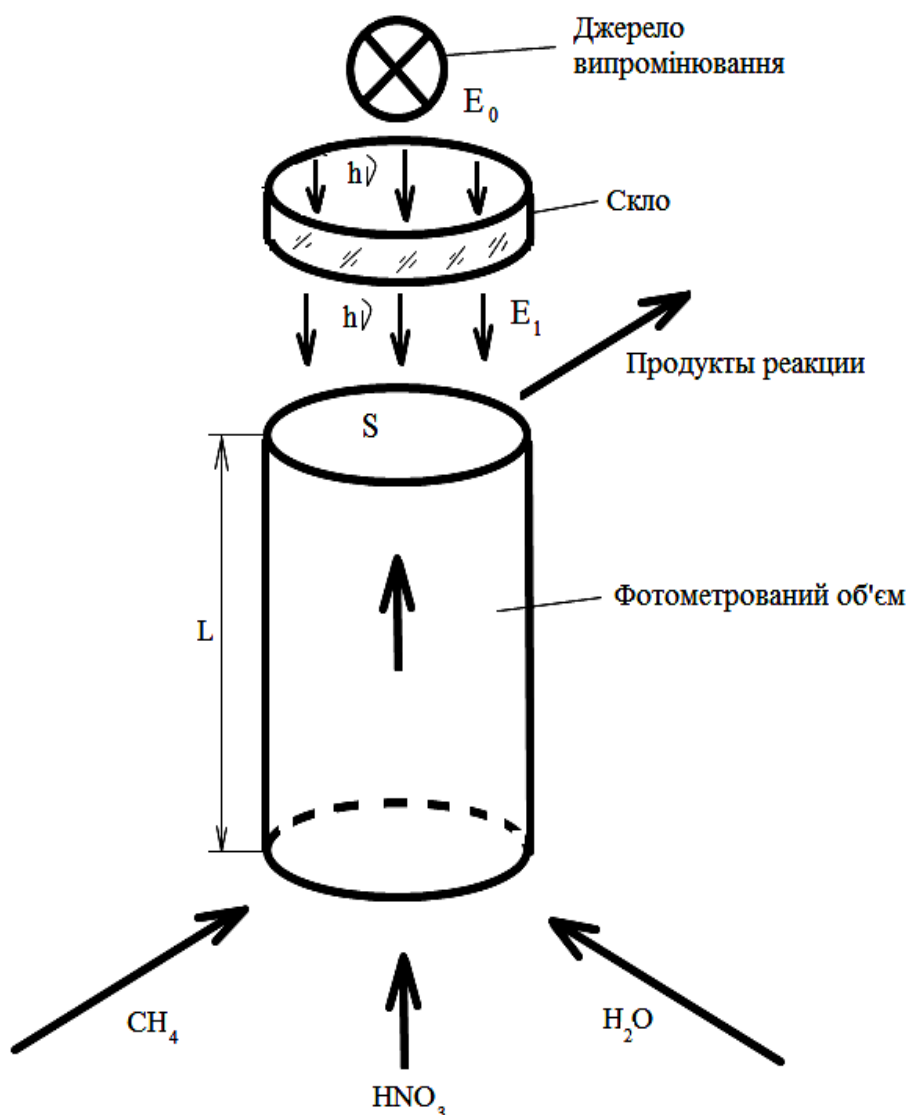


Рис. 1. Схематичне зображення процесу

Як відомо, максимум поглинання парової азотної кислоти УФ - випромінювання припадає на  $\lambda = 330 \text{ нм}$  [6]. Усі інші компоненти газової суміші поглинають випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda < 250 \text{ нм}$ . Слід відмітити, що випромінювання в останньому діапазоні повністю поглинається кварцовим склом, з якого виготовлено вікна для опромінювання [6, 7]. Тому можна прийняти, що інші первинні фотохімічні процеси (фотоліз води, метану [4]) не відбуваються.

Відповідно до першого закону фотохімії, поглинання квантів світла відбувається тільки на строго відповідних довжинах хвиль [8]. Для всіх інших квантів світла фотометрований об'єм є прозорим. Тобто можна стверджувати, що зі всього спектру буде поглинатися тільки смуга  $\lambda + \Delta\lambda$ . Тому розглянемо джерело випромінювання, як монохроматичне.

Отже джерело УФ-випромінювання випромінює світло в діапазоні довжин хвиль  $\lambda + \Delta\lambda$ , який відповідає смузі поглинання речовини (пари азотної кислоти), що знаходиться у фотометрованому об'ємі.

Енергія  $E_0$  джерела УФ-випромінювання 1 через світлофільтр 2 подається у фотометрований об'єм  $V$ . Виділимо із цього об'єму елементарний об'єм  $dV$  розміром  $dx, dy, dz$ . (рис. 2). Енергія потоку на вході об'єму складає  $E_1$ , а на його виході  $E_2$ . Фотометрований об'єм  $V$  заповнено газом з концентрацією  $Q$  пари азотної кислоти, яка є постійною у даному елементарному об'ємі  $dV$  розміром  $dx, dy, dz$ .

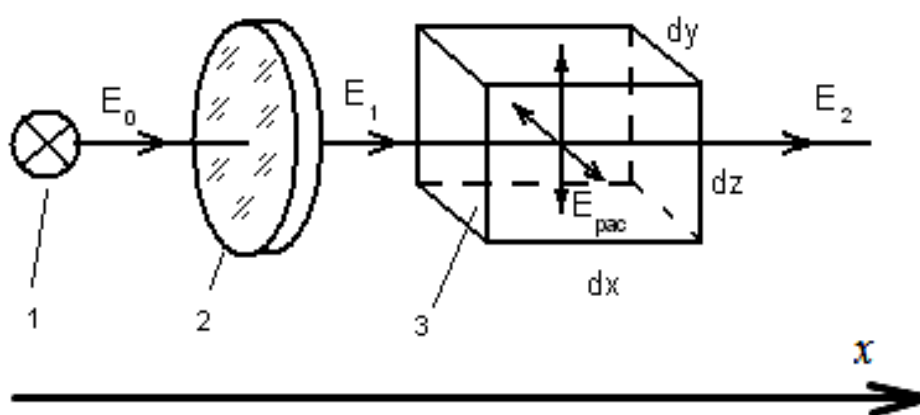


Рис. 2. Схема процесу фотометрування

При проходженні УФ-випромінювання через фотометрований об'єм  $dV$  його енергія зменшується за рахунок поглинання та розсіювання світла.

$$E_1 - E_2 = E_{рас} + E_{погл}. \quad (3)$$

Якщо стінки реактора є поверхнею, що ідеально відбиває випромінювання, або, якщо розміри  $dy, dz$  є співрозмірними із середньою довжиною пробігу УФ-кванту у середовищі, що опромінюється, можна стверджувати, що:

$$E_{рас} \approx 0. \quad (4)$$

Прийmemo це припущення.

Отже ослаблення УФ – випромінювання у діапазоні  $\lambda + \Delta\lambda$  буде проходити тільки за рахунок поглинання.

Ослаблення світлового потоку визначається законом Ламберта – Бера у диференційній формі: [8]

$$\frac{dN_v}{N_v} = k Q(x) dx, \quad (5)$$

де  $dN_v$  – кількість фотонів, що поглинається;  $N_v$  – кількість фотонів на вході фотометрованого об'єму;  $k$  – молекулярний коефіцієнт поглинання;  $Q(x)$  – концентрація речовини у фотометрованому об'ємі (число молекул, що поглинають, віднесене до загального числа молекул);  $dx$  – довжина фотометрованого об'єму (реактора).

Енергія  $E_1$  фотонів на вході фотометрованого об'єму може бути визначена:

$$E_1 = k_1 E_0, \quad (6)$$

де  $k_1$  – коефіцієнт ослаблення потоку кварцовим склом;  $E_0$  – енергія, яка випромінюється джерелом у діапазоні, що досліджується.

Враховуючи, що енергія одного фотону:

$$E_\phi = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (7)$$

де  $h$  – постійна Планка;  $c$  – швидкість світла;  $\lambda$  – довжина хвилі, кількість фотонів на вході фотометрованого об'єму може бути визначена:

$$N_v = \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda. \quad (8)$$

Підставимо (8) в (5).

$$dN_v = \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k Q(x) dx. \quad (9)$$

Для того, щоб визначити кількість фотонів  $N$ , яка поглинається усім фотометрованим об'ємом, проінтегруємо вираз (9) у межах  $x$  от 0 до  $l$ .

$$N = \int_0^l \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k Q(x) dx. \quad (10)$$

Із усіх величин, що входять у (10), змінною величиною у залежності від  $dx$  є концентрація азотної кислоти  $Q(x)$  у даній частині довжини фотометрованого об'єму. Як слідство із закону Ламберта – Бера можна стверджувати, що концентрація молекул азотної кислоти у фотометрованому об'ємі буде зменшуватися із максимального значення  $Q_0$  на вході кислоти у фотометрований об'єм до мінімального значення  $Q$  на його виході (напрямо, зворотний напрям розповсюдження світла).

Ця залежність достатньо точно описується рівнянням:

$$Q = Q_0 \exp(-k_2(L-x)), \quad (11)$$

де  $Q_0$  – концентрація азотної кислоти на вході у фотометрований об'єм;  $k_2$  – постійний коефіцієнт;  $L$  – максимальна довжина фотометрованого об'єму (довжина реактора).

С урахуванням (11) рівняння (10) набуде вигляду:

$$N = \int_0^l \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k Q_0 \exp(-k_2(L-x)) dx. \quad (12)$$

Винесемо постійні величини за знак інтегралу та визначимо його.

$$N = \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k Q_0 \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \quad (13)$$

Визначимо концентрацію  $Q_0$  азотної кислоти на вході фотометрованого об'єму.

Кислота у фотометрований об'єм може вводитися або шляхом її випарування із поверхні збірника, який розташовано у реакторі, або вприскуватися у реактор. Спосіб уведення кислоти особливого впливу на вигляд моделі, що розробляється, не має. Для спрощення сприйняття рахуватимемо, що кислоту вприскують у фотометрований об'єм у кількості  $m_{HNO_3}$  із концентрацією кислоти  $Q_1$ .

Визначимо число моль азотної кислоти, що подається у фотометрований об'єм.

$$V_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3} Q_1}{M_{HNO_3}}, \quad (14)$$

Відповідно до закону Авагадро, кількість молекул азотної кислоти на входе фотометрованого об'єму дорівнює:

$$N_{HNO_3} = N_A \frac{m_{HNO_3} Q_1}{M_{HNO_3}}, \quad (15)$$

Крім пари азотної кислоти, у фотометрований об'єм подається природничий газ (метан) масою  $m_{CH_4}$  та водяна пара масою  $m_{H_2O}$ . Кількість молекул газу и водяної пари, що подається у фотометрований об'єм визначається:

$$N_{CH_4} = N_A \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}}; \quad (16)$$

$$N_{H_2O} = N_A \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}. \quad (17)$$

Таким чином, концентрація пари азотної кислоти в парогазовій суміші визначається:

$$Q_0 = \frac{m_{HNO_3} Q_1}{m_{HNO_3} Q_1 + \frac{m_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{m_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}}. \quad (18)$$

Із врахуванням викладеного вище, кількість фотонів  $N$ , що поглинаються фотометрованим об'ємом, із довжиною хвилі, яка відповідає лінії поглинання пари азотної кислоти, визначається:

$$N = \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k \frac{m_{HNO_3} Q_1}{m_{HNO_3} Q_1 + \frac{m_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{m_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \quad (19)$$

Після диференціювання за часом отримуємо вираз, який характеризує швидкість поглинання фотонів фотометрованим об'ємом.

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k \frac{m_{HNO_3} Q_1}{m_{HNO_3} Q_1 + \frac{m_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{m_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2} \right). \quad (20)$$

Проаналізуємо рівняння (20). У цьому рівнянні всі величини у правої частині, крім  $m_{CH_4}$ ,  $m_{H_2O}$  та  $m_{HNO_3}$ , не залежать від часу. Зміна маси у часі являє собою масову витрату реагенту у фотометрований об'єм. Таким чином, вираз (20) можна записати у вигляді:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k \frac{F_{HNO_3} Q_1}{F_{HNO_3} Q_1 + \frac{F_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}, \quad (21)$$

де  $F_{HNO_3}$ ,  $F_{CH_4}$ ,  $F_{H_2O}$  – масова витрата азотної кислоти; газу та водяної пари.

Із врахуванням другого закону фотохімії, [8] можна стверджувати, що кількість фотонів, яка поглинається, дорівнює кількості молекул азотної кислоти, яка їх поглинула, і як слід із рівняння (1) дорівнює кількості радикалів  $\bullet OH$ , що утворюється. Враховуючи сказане рівняння (21) набуде вигляду:

$$\frac{dN_{OH\bullet}}{dt} = \frac{E_0 k_1}{hc} \lambda k \frac{F_{HNO_3} Q_1}{F_{HNO_3} Q_1 + \frac{F_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \quad (22)$$

Рівняння (22) пов'язує зміну кількості радикалів  $\bullet OH$ , що утворюється, у часі тобто швидкість їх утворення, із основними параметрами процесу і являє собою кінетичну модель процесу утворення радикалів  $\bullet OH$  у фотометрованому об'ємі відповідно до реакції (1).

Проаналізуємо отриману модель.

Швидкість утворення радикалу  $\bullet OH$  прямо пропорційна енергії, яка випромінюється джерелом УФ-радіації на відповідній довжині хвилі, а слід, залежить від потужності джерела випромінювання.



Із врахуванням того, що витрати  $F_{CH_4}$  і  $F_{H_2O}$  значно більші за витрату кислоти  $F_{HNO_3}$  (зміною у знаменнику можна нехтувати), можна говорити о лінійної залежності швидкості процесу утворення радикалу  $\bullet OH$  від витрати азотної кислоти  $F_{HNO_3}$  і концентрації вихідної кислоти  $Q_1$ .

Залежність швидкості утворення радикалу  $\bullet OH$  від довжини фотометрованого об'єму (реактору) є нелінійною.

Вона має експонентційний характер.

Враховуючи цю залежність можна визначати оптимальні розміри реактору для кожного конкретного випадку.

Розроблена модель дозволить не тільки визначити силу цих залежностей, але й визначити вплив лінійної швидкості проходження парогазової суміші через реактор на швидкість утворення радикалу  $\bullet OH$ , а, відповідно, визначити оптимальний час перебування у реакторі реагентів.

**Список літератури:** 1. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металло-комплексами и радикалами в растворах / Е.С. Рудаков. – К.: Наукова думка, 1985. – 248 с. 2. Целищев А.Б. Физико-химические основы фото-автокаталитического процесса окисления метана в метанол / [А.Б. Целищев, О.И. Захарова, М.Г. Лория, И.И. Захаров] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 43 – 55. 3. Fokin A.A. Selective alkane transformations via radicals and radical cations: Insights into the activation step from experiment and theory / A.A. Fokin, P.R. Schreiner // Chem. Rev. – 2002. – Vol. 102. – P. 1551 – 1593. 4. Taylor C. E. Methane conversion via photocatalytic reactions / C.E. Taylor // Catalysis Today. – 2003. – Vol. 84. – P. 9 – 15. 5. Калверт Дж. Фотохимия / Дж. Калверт, Дж. Питтс. – М.: Изд-во Мир, 1968. – 670 с. 6. Лунин В.В. Физическая химия озона / В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 480 с. 7. Айзенберг Ю.Б. Справочная книга по светотехнике / Ю.Б. Айзенберг. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 471 с. 8. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: учеб. пособие [для университетов и химико-технологических вузов] / Е.Н. Еремин. – [2-е изд., доп.]. – М.: «Высш. школа», 1976. – 375 с.

Надійшла до редколегії 05.04.10