

GASES'S CRITICAL TERMS AND INDUCTION TIME OF BURNING ON SURFACE OF CATALYST PARTICLES

Kalinchak V.V.¹, Sofronkov A.N.², Chernenko A.S.¹, Moysa A.A.¹, Golovko A.A.¹

¹Ukraine, I.I. Mechnikov Odessa National University

²Poland, University Opole

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ И ПЕРИОД ИНДУКЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВ НА ЧАСТИЦАХ КАТАЛИЗАТОРА

Калинчак В.В.¹, Софронков А.Н.², Черненко А.С.¹, Мойса А.А.¹, Головки А.А.¹

¹Украина, Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
²Польша, университет Ополе

Critical terms was founded, when start initiating on gases catalyst burning on catalyst particles. Time dependences of catalyst particles temperature are analyzed at different values of active component concentration at flowing of catalytic reaction on its surface. Due to the analyzed of results of the characteristic points on these dependences the time necessary to achieve the high temperature oxidization mode can be divided as follows: 1) the inert warming up is a catalyst; 2) warming up due to chemical generating during the reaction in kinetic range; 3) to that in diffusive range. The analytical timing the third stage allowed us to define the induction period, as the time when catalyst reaches temperature close to the set one.

Получены критические условия, при которых инициируется каталитическое горение газов на частицах катализатора. Проанализированы временные зависимости температуры частицы катализатора для различных значений концентрации активного компонента при протекании на его поверхности каталитической реакции. Анализ характерных точек на этих зависимостях позволил разделить всё время выхода на высокотемпературный режим окисления на три стадии: инертный прогрев катализатора, разогрев за счет химического тепловыделения при протекании реакции, как в кинетической, так и в диффузионной областях. Аналитический расчет времени третьей стадии позволил определить период индукции, как время достижения катализатором температуры, близкой к установившейся.

Детальная информация механизма управления устойчивыми стационарными высокотемпературными и гистерезисными режимами теплообмена и кинетики гетерогенно-каталитической реакции на поверхности частиц катализатора при малых содержаниях горючего компонента в воздухе необходима для разработки оптимальных режимов работы термохимических газоанализаторов и установок аэрозольного катализа [1]. Именно определение критических условий, при которых инициируется каталитическое горение, и времени выхода на высокотемпературный режим каталитического горения в зависимости от различных концентраций горючего компонента в газовой фазе стало целью данной работы.

Из условия стационарности температуры катализатора получена зависимость эффективной температуры газа от стационарной температуры при постоянной концентрации аммиака в воздухе:

$$T_s = T - \frac{1}{\alpha} \left[C_{av} \frac{M_a Q_a \rho_p k_0}{M_g 1 + Se} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \beta \sigma (T^4 - T_s^4) \right], \quad (1)$$

$$Se = \frac{k \rho_p}{\beta_s \rho_g}, \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \beta_s = \frac{D_a Nu}{d}, \quad \alpha = \frac{\lambda_s Nu}{d},$$

$$\rho_{av} = \rho_{s0} \left(\frac{T_0}{T_s}\right) \left(\frac{P}{P_0}\right), \quad D_s = D_0 \left(\frac{T_0}{T_s}\right)^{0.75}, \quad \lambda_s = \lambda_{s0} \left(\frac{T_0}{T_s}\right)^{0.7}, \quad T_s = \frac{T + T_{g*}}{2}.$$

Здесь Q_a – тепловой эффект реакции, рассчитанный на килограмм активного компонента; C_{av} – относительная объемная концентрация активного компонента вдали от частицы; T_{g*} – эффективная температура газовой смеси; T_s – температура стенок реакционной установки; β_s , α – коэффициенты массо- и теплообмена; M_g , M_a – молярная масса газа окружающего частицу и активного компонента реакции; Se – диффузионно-кинетическое отношение, число Семенова. В частном случае для нити катализатора, по которой протекает электрический ток, эффективной температурой газа является $T_{g*} = T_g + \frac{q_l}{\alpha}$, где q_l – плотность мощности нагрева нити электрическим током.

Все стационарные состояния, которые образуются в результате изменения температуры газа и, следовательно, изменения температуры катализатора (рис. 1) описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial q_{эф}}{\partial T} \partial T + \frac{\partial q_{эф}}{\partial T_s} \partial T_s = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial T_s}{\partial T} = - \frac{\partial q_{эф}}{\partial T} / \frac{\partial q_{эф}}{\partial T_s}.$$

В критических точках i и e , соответствующих каталитическому зажиганию и потуханию, выполняется условие Семенова $\partial q_{эф} / \partial T = 0$ и, так как величина $\partial q_{эф} / \partial T_s$ всегда положительна, то $\partial T_s / \partial T = 0$. Вырождение критических и гистерезисных условий отвечает $\partial^2 T_s / \partial T^2 = 0$.

При достижении температуры газа и температуры частицы катализатора критических значений (точка i , каталитическое зажигание) происходит скачкообразный переход на высокотемпературную ветвь. Дальнейшее увеличение температуры газа приводит к плавному росту температуры катализатора. Если на высокотемпературной ветви уменьшать температуру газа, то при достижении критических значений T_{s*} и T (точка e , каталитическое потухание) произойдет скачкообразный переход на низкотемпературную ветвь (рис. 1). Интервал $T_{s**} < T_{s*} < T_{s*}$ описывает влияние T_{s*} на критические значения начальной температуры, при которых начинается вынужденное каталитическое зажигание (гистерезисный режим) [2].

Исследование роли теплообмена излучением и диффузионно-кинетического отношения показало, что каталитическое зажигание происходит в кинетическом режиме, а горение в диффузионном при пренебрежимо малом влиянии теплотерей излучением [4]. С учетом сказанного, применяя условие экстремума на зависимости (2), получены аналитические выражения для критического условия каталитического зажигания газов на частице катализатора:

$$T_i = T_{g^*} + \frac{R \cdot T_{g^*}^2}{E}, \quad \alpha_i = \frac{M_g}{M_s} \frac{\alpha(T_s) \cdot RT_{g^*}^2}{Q_s C_{g^*} k(T_{g^*}) \rho_s(T_{g^*}) E} = e;$$

позволяющие провести анализ влияния размеров катализатора, температуры газовой среды и других условий вынужденного нагрева частицы и проволоки катализатора на критические значения концентрации горючего газообразного вещества, выше которого происходит его «зажигание», и на время задержки «зажигания».

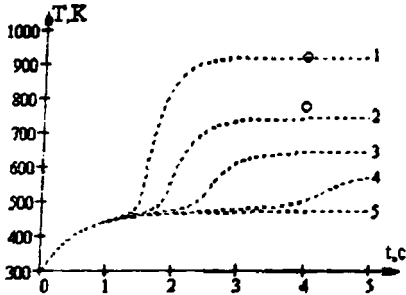


Рис. 1. Зависимость температуры катализатора от эффективной температуры газа при концентрации аммиака в воздухе: 1) $C_{g^*} = 3.1\%$, 2) $C_{g^*} = 5.2\%$; \circ, \bullet - экспериментальные данные [3]; — - теоретическая кривая, расчет по (1).

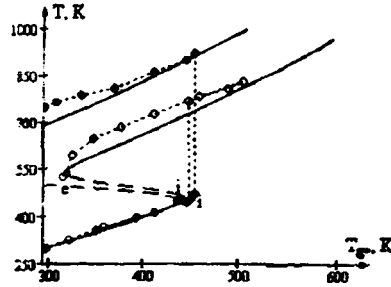


Рис. 2. Временные зависимости температуры частицы платинового катализатора при различных объемных концентрациях C_{g^*} для $T_{g^*} = 456\text{K}$, $T_s = 293\text{K}$, $T_b = 293\text{K}$: 1 - 5.2%, 2 - 3.1%; 3 - 2.0%; 4 - 1.3%; 5 - 1.0%. \circ - экспериментальные данные для концентраций 3.1% и 5.2% [3].

Показано, что в режиме каталитического горения температура катализатора линейно увеличивается с ростом температуры газовой среды и содержания в ней горючего вещества (степень увеличения с ростом концентрации горючего связана с тепловым эффектом реакции): $T_n = T_{g^*} + \frac{Q_s C_{g^*} M_g}{c_s M_s}$.

На рис. 2 приведены временные зависимости температуры катализатора (1) при каталитическом окислении аммиака для различных объемных концентрациях на платиновой частице. Из рис. 2 видно, что существует такое значение концентрации активного компонента, при бесконечно малом увеличении которого наблюдается через некоторое время переход платинового катализатора на высокотемпературный режим, а уменьшении - платиновый катализатор ведет себя как инертный. Приведенные расчеты температуры каталитического горения дают хорошее согласование с экспериментальными данными Бубена [3] (стационарная температура 775K и 918K при $T_{g^*} = 456\text{K}$, $C_{g^*} = 3.1\%$ и $C_{g^*} = 5.2\%$), когда расчеты дают, соответственно, 738K и 916K.

Полученная информация о закономерностях временных зависимостей диффузионно-кинетического отношения и температуры катализатора позволила определить аналитические выражения для времени задержки каталитического

зажигания горючих газовых смесей на частицах катализатора. Установлены три характерные временные стадии.

Первая стадия характеризуется бесконечно малым химическим тепловыделением и диффузионно-кинетическим отношением. Длительность первой стадии найдена из решения дифференциального уравнения разогрева инертной частицы до температуры, отстоящей от точки срыва теплового равновесия на величину «предвзрывного» разогрева:

$$t_1 = \frac{V_c \rho_c \rho_c}{S_c \alpha(T_1)} \ln \left(\frac{\theta_1}{|\ln \alpha_c - 1|} \right),$$

$$\theta_1 = \frac{T - T_{cr}}{RT_{cr}^2} E.$$

Следующая временная стадия характеризуется самоускорением экзотермической каталитической реакции, протекающей в кинетической области; диффузионно-кинетическое отношение увеличивается, но остается меньше единицы. Длительность этой стадии определена приближенно методом Франк-Каменецкого и стремится к бесконечности при приближении концентрации горючего компонента к критическому значению:

$$t_2 = \frac{c_p \rho_c V_c C_{mj}}{\alpha(T_2) S_c C_{mj}} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{1 - \frac{C_{mj}}{C_m} - \left(1 - \frac{C_{mj}}{C_m}\right)^2}},$$

$$C_{mj} = \frac{M_j}{M_c} \frac{\alpha(T_c) \cdot RT_c^2}{Q_c C_m k(T_c) \rho_c(T_c) E} \cdot \frac{1}{e}.$$

Завершающая стадия характеризуется переходом реакции в глубокую диффузионную область и приближением температуры катализатора к стационарной теоретической температуре; диффузионно-кинетическое отношение становится значительно больше единицы. Задавая точность достижения δ теоретической температуры каталитического горения T_m , нами получено аналитическое выражение для длительности третьей стадии и для времени каталитического «зажигания» горючих

газовых смесей на частицах катализатора: $t_3 = \frac{V_c \rho_c \rho_c}{S_c \alpha(T_3)} \ln \left(\frac{Q_c/c_p - RT_{cr}^2/E}{Q_c/c_p + T_{cr}} \frac{1}{\delta} \right)$.

Температуры T_1 , T_2 и T_3 – характерные температуры каждой из стадий.

Сумма времен первых двух стадий (время, которое обычно связывают с периодом индукции [3]) не значительно отличается от времени третьей стадии, что указывает на необходимость учета времени разогрева катализатора в диффузионной области протекания химической реакции до установившегося значения температуры для определения периода индукции.

Литература

1. Смирнов П.В., Беляев В.Д., Собянин В.А. Кинетическая модель и механизм селективного окисления СО в присутствии водорода на платиновых катализаторах // Кинетика и катализ. – 2007. Т.48 – № 1. – С.100-109.
2. Ассовский И. Г. О зажигании, погасании и тепловом гистерезисе гетерогенной экзотермической реакции // Физика горения и взрыва. 1998. – Т. 34, - №34. – С. 51-57.
3. Франк - Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 491 с.
4. Калинин В.В., Черненко А.С., Софронков А.И. Высокотемпературные и гистерезисные режимы каталитического окисления горючих газовых смесей на твердых катализаторах // Inżynieria procesowa w ochronie środowiska. – Opole, 2008. – С. 113 – 126.