



ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ ЧАСТИЦЫ КАТАЛИЗАТОРА НА РЕЖИМЫ РАБОТЫ ДАТЧИКА ПРИМЕСЕЙ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ В ВОЗДУХЕ

Калинчак В.В., Черненко А.С., Федоренко А.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

(г. Одесса, Украина)

Софронков А.Н.

Одесский экологический университет

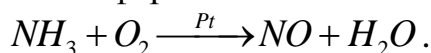
(г. Одесса, Украина)

Использование частиц катализатора металлов платиновой группы для изготовления чувствительных первичных преобразователей каталитических газоанализаторов примесей горючих газообразных веществ в нагретом воздухе и выхлопных газах остается актуальной и недостаточно изученной проблемой. В данной работе исследуется малоизученный вопрос роли теплотерь излучением и о влиянии внутри пористого реагирования на концентрации воспламенения и погасания примеси горючего газа на пористой частице катализатора в зависимости от температуры газовой смеси диаметра частицы катализатора. В [1] показано, что в области малых размерах частиц катализатора осуществляется большая теплоотдача к несущему газу, поэтому малые частицы катализатора не эффективны при работе в кинетическом режиме каталитического окисления. Однако при переходе в диффузионный режим малые частицы катализатора могут оказаться достаточно эффективными в результате увеличения плотности массового потока и, следовательно, скорости реакционного тепловыделения. Для больших частиц катализатора велики теплотери излучением, поэтому такие частицы также не работают.

Как отмечалось в [1] учет теплотерь на тепловое излучение в области больших диаметров приводит к увеличению концентрации воспламенения и погасания с ростом диаметра сплошной частицы катализатора. При этом важным и невыясненным остается вопрос о влиянии пористости на температуру и скорость беспламенного горения примеси горючего газа на частице катализатора, на концентрации воспламенения, зажигания и погасания.

Целью данной работы является установление механизма влияния пористости катализатора на критические характеристики высокотемпературного тепломассообмена и кинетики гетерогенного каталитического горения малых количеств горючих газов в нагретом воздухе. В задачу работы входит определение роли внешнего и внутреннего массопереноса горючего газа к поверхности частицы, на которой адсорбировался кислород из воздуха, в процессах беспламенного горения примеси горючего газа на пористой частице катализатора.

В данной работе в качестве примера рассматривается реакция окисления аммиака на платиновом сферическом катализаторе:





На рис. 1 приведены гистерезисные зависимости стационарной температуры платиновой частицы и толщины проникновения реакции в поры от концентрации аммиака в воздухе для сплошной и пористой частицы. Температура каталитического горения и низкотемпературного окисления растет с ростом концентрации окислителя (рис 1.a). Однако, влияние пористости практически на температуру горения не сказывается. Это объясняется внешнедиффузионным режимом реагирования и, как следствие малой глубиной проникновения реакции в поры (рис 1.b).

На стационарной зависимости $Z_a(T)$, максимум характеризует критическое условия самовоспламенения газов (т.і), а минимум – критическое условие самопроизвольного погасания (т.е).

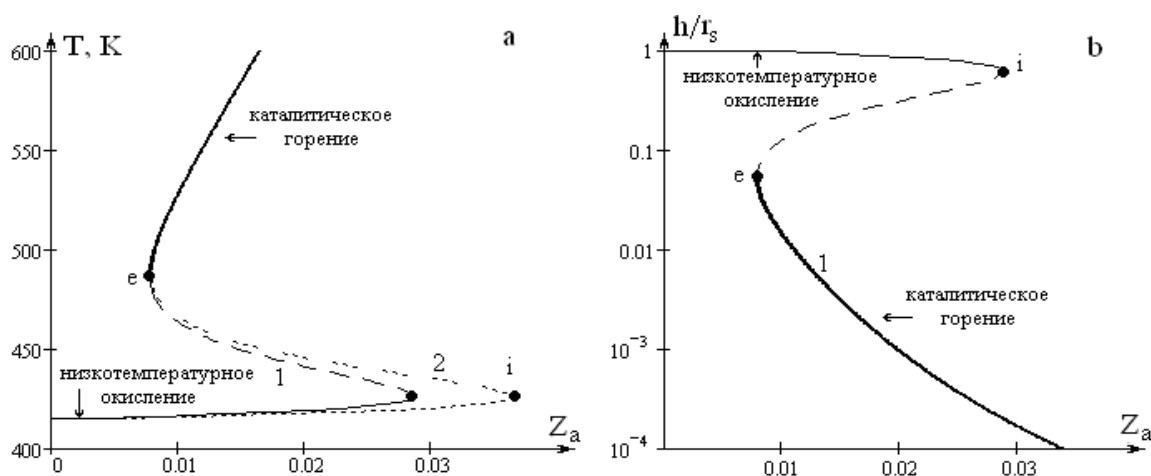


Рисунок 1. Зависимости а) стационарной температуры частицы катализатора и б) толщины проникновения реакции в поры от массовой доли аммиака с учетом (кривая 1) и без учета (кривая 2) пористости неподвижной частицы платинового катализатора: диаметр $d^* = 1000$ мкм, температура газовой среды $T_g = 420$ К, стенка $T_w = 293$ К, удельная поверхности пор $F_v = 103$ м⁻¹, порозность- $m = 0.1$

В интервале $Z_{ai} < Z_a < Z_{ae}$ наблюдается аномальное уменьшение стационарной температуры катализатора с ростом концентрации аммиака Z_a (неустойчивые критические состояния, соответствующие влиянию начальной температуры катализатора T_{bi}). Процесс поведения температуры катализатора с изменением концентрации аммиака можно описать следующим образом (рис. 1a). В режиме низкотемпературного окисления при достижении T_i происходит скачкообразный переход на устойчивый высокотемпературный режим каталитического горения газов на поверхности частицы катализатора. С обратным уменьшением Z_a температура каталитического горения уменьшается и при достижении Z_{ae} и T_e происходит погасание каталитической химической реакции.

Пористость катализатора понижает критическое значение концентрации для воспламенения аммиака в воздухе на частице катализатора. При этом химическая реакция протекает практически во всем объеме катализатора, о чем говорит близость числа Se_v (внутреннее число Семенова – отношение скорости



реакции в порах к массопереносу аммиака внутри пор) к единице (рис. 1b). Здесь $h = \sqrt{D_v / (kF_v)}$ – толщина проникновения химической реакции внутрь частицы, r_s – радиус внешней поверхности частицы, м; D_v – коэффициент внутренней диффузии горючего внутри пор, $\text{м}^2/\text{с}$; k – константа гетерогенной каталитической реакции, м/с; F_v – удельная поверхность пор; m – порозность частицы (отношение объема пор к объему целой частицы), $d_* = d / Sh$ – приведенный диаметр частицы, м; Sh – число Шервуда.

На рис. 2 представлены критические условия самовоспламенения аммиака в воздухе на частице катализатора в зависимости от размера частицы при различной ее пористости, как совокупность всех точек, соответствующих экстремумам функции $Z_a(T)$.

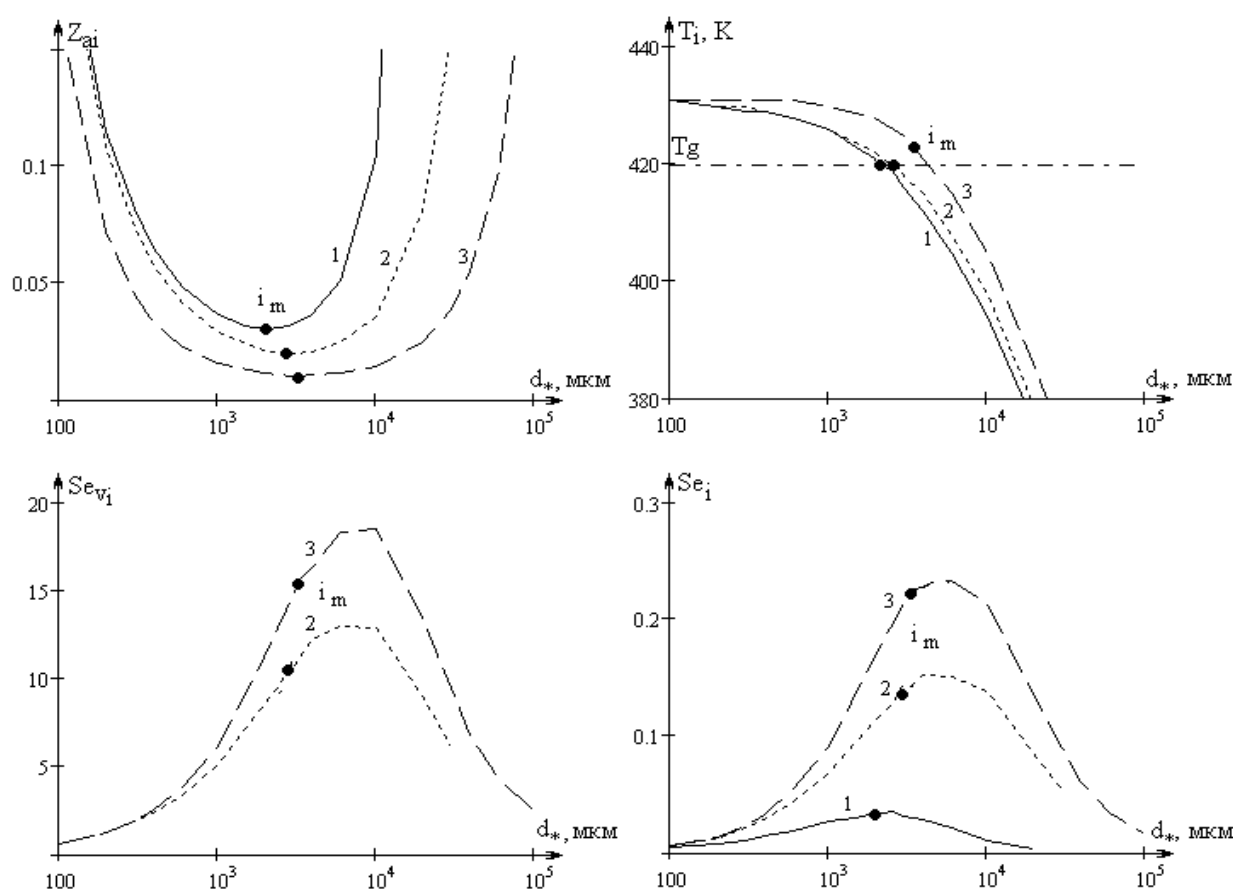


Рисунок 2. Зависимости а) концентрации воспламенения горючего и б) критической температуры катализатора, с) внутреннего числа Семенова и д) числа Семенова от диаметра при температуре газовой смеси $T_g = 420$ К, стенка $T_w = 293$ К. 1 – сплошная частица, 2 – пористая, $F_v = 10^3 \text{ м}^{-1}$, $m = 0.1$; 3 – пористая, $F_v = 10^4 \text{ м}^{-1}$, $m = 0.1$

При малых диаметрах частицы с ростом размера катализатора уменьшается теплоотдача с единицы поверхности к более холодному газу (рис. 2 а). Поэтому для каталитического самовоспламенения газов можно понизить концентрацию аммиака в газовой среде. Вблизи точки минимума (i_m) критическая температура частицы катализатора близка к температуре газовой среды (практически равны). При дальнейшем увеличении диаметра газ уже нагревает частицу (критическая температура частицы меньше температуры



газа), но тем меньше, чем больше размер частицы (рис. 2а). Помимо этого увеличивается относительная роль теплопотерь на излучение. Таким образом, для самовоспламенения необходимо повысить концентрацию горючего. На всей кривой самовоспламенения (рис.2d) химическая реакция протекает практически в кинетической области ($Se_i < 0.2$). Таким образом, для заданной концентрации горючего нижний предел самовоспламенения по диаметру частицы катализатора определяется теплопотерями с газом молекулярно-конвективным путем, а теплопотери на излучение определяют верхний предел.

Использование пористого катализатора, даже с небольшой удельной поверхностью пор (например, 10^3 м^{-3}) приводит к существенному понижению минимального значения концентрации воспламенения примеси горючего газа, выше которой происходит его самовоспламенение совместно с кислородом на поверхности частицы. Соответствующий диаметр частицы катализатора при повышении пористости образца возрастает.

Отметим, что критические условия самовоспламенения соответствуют внешней кинетической области протекания химической реакции (мало число Семенова Se – отношение скорости реакции на единице поверхности частицы к массопереносу аммиака к ней) и внутренней диффузионной области (для $d_* > 300 \text{ мкм}$ величина $Se_v > 2$). Это позволяет для определения параметров точки минимума (т. i_m) использовать для задания константы внутреннего реагирования зависимость:

$$k_v = \sqrt{kD_v F_v} - \frac{2D_v}{d}, \quad D_v = m^2 D_g,$$

где D_g – коэффициент внутренней диффузии аммиака в газе, $\text{м}^2/\text{с}$; d – диаметр частицы катализатора, м ; m – порозность катализатора; F_v – внутренняя поверхность в единице объема частицы.

Выводы:

В результате получены аналитические выражения для минимальных концентраций воспламенения примеси горючего газа и соответствующего диаметра частицы катализатора в точке минимума (т. i_m), позволяющие оценить роль пористости и теплопотерь на излучение в процессах теплообмена и неизотермического окисления примеси горючего газа на пористой частице катализатора. Показано, что воспламенение осуществляется почти во внутренней диффузионной области, но лимитируется массопереносом примеси горючего газа к поверхности пористой частицы.

Установлено, что увеличение удельной поверхности пор приводит к увеличению области диаметров, где происходит воспламенение, и смещению минимальной концентрации воспламенения в область больших диаметров.

Доказано, что беспламенное горение осуществляется во внешне- и внутренне глубоко диффузионном режиме практически только на внешней поверхности частицы (бесконечно малая глубина проникновения химической реакции), и в этом случае температура катализатора практически линейно увеличивается с ростом концентрации примеси горючего газа.



ЛИТЕРАТУРА

1. Калинин В.В., Черненко А.С., Калугин В.В. Предельные критические условия высокотемпературного окисления газов на частице катализатора // Кинетика и катализ. – 2014. – Т.55, №3. – С. 283-291.