

ТЕПЛОФІЗИКА КАТАЛІТИЧНИХ ГАЗОАНАЛІЗАТОРІВ ДОМІШОК ГОРЮЧИХ ГАЗІВ

В. В. Калінчак¹, О. С. Черненко¹, О. Н. Софронков²,
І. С. Андріанова², А. В. Федоренко³

¹Одеський національний університет ім.І.І.Мечникова, м.Одеса, Україна

²Одеський державний екологічний університет, м.Одеса, Україна

³Одеська національна морська академія, м.Одеса, Україна

teplophys@onu.edu.ua

В роботі представлені результати комплексних досліджень механізмів гістерезису тепломасообміну та каталітичного безполум'яного стаціонарного стійкого горіння газоповітряних сумішей з домішками водню і аміаку на платинових частинках і дротиках. Побудовано аналітичні моделі гістерезису тепломасообміну і кінетики горіння домішок горючих газів при наявності тільки однієї односторонньої реакції та двох паралельних реакцій першого порядку на прикладі каталітичного окислення водню і аміаку. Запропоновано метод аналітичного отримання гістерезисних областей тепломасообміну частинок (дротиків) каталізатора, всередині яких спостерігається каталітичне запалювання, а ззовні – стаціонарні стани окислення та каталітичного горіння малих домішок горючого газу в повітрі.

Ключові слова: частинка, металеві каталізатори окислення, домішки горючого газу в повітрі, водень, аміак, гістерезис тепломасообміну, самозаймання, погасання, поверхневе (безполум'яне) горіння.

УДК 536.4

В основі роботи термохімічних газоаналізаторів малих домішок горючих газів в газоповітряній суміші лежить використання залежності швидкості хімічного тепловиділення або температури каталізатору від концентрації домішки [1-3]. При їх каталітичному безполум'яному горінні збільшення температури каталізатора може відбуватися по лінійному закону. Нами доказано, що це можливо при малості тепловтрат випромінюванням, першому порядку каталітичної реакції по горючому газу і її протікання в дифузійному режимі. Сформульовано критерій променевого теплообміну з холодними стінками реакційного приладу у вигляді безрозмірного діаметру [2], менше якого залежність температури частинки (дротику) каталізатора лінійно залежить від концентрації домішки горючих газу, що необхідно для вибору режимів роботи термохімічного газоаналізатору.

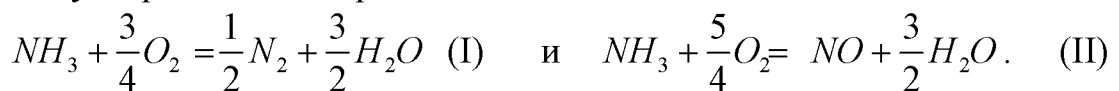
Особливими процесами каталітичного горіння газів є ті, при яких їх неізотермічне окислення на каталізаторі протікає за двома або більше паралельними реакціями [2]. Тоді залежність швидкості каталітичного

тепловиділення від температури каталізатора може визначатися конкуренцією реакцій, які характеризуються різними теплотами згорання і енергіями активації. Питання про механізми самоприскорення, займання, запалювання та стійкого каталітичного горіння при паралельних неізотермічних реакціях домішки горючого газу з адсорбованим на каталізаторі киснем є практично маловивченими.

Метою даної роботи стало вивчення впливу дифузійно-кінетичного відношення (критерій Семенова Se), відношення коефіцієнтів концентраційної дифузії до температуропровідності газоповітряної суміші (критерію Льюїса Le), термодифузії та схеми реакції на характеристики гістерезису тепломасообміну та їх виродження, на температуру та швидкість каталітичного горіння в залежності від температури газоповітряної суміші, концентрації домішки горючих газу і приведенного діаметру металевих частинок (ниток) каталізатору.

Для випадку однієї каталітичної реакції (наприклад, окислення водню на платині $H_2 + 0.5O_2 = H_2O$), коли критерій $Le \approx 3$ і роль термодифузії суттєва [4].

Експериментальні дослідження показують, що при відносно низьких температурах окислення домішок аміаку на платині протікає переважно з утворенням азоту, з підвищенням температури з'являється окис азоту, швидкість утворення якого зростає:



Для аналізу стаціонарних станів (стійких і критичних) температури каталізатора може бути використана залежність концентрації горючого газу від стаціонарної температури каталізатора

$$Z_a = \frac{c_{pg}\rho_g\beta(T - T_g)Le^{-1+m}}{(Q_{a1}k_1 + Q_{a2}k_2)(1 + \psi_T)\rho_{gs}} \left(\frac{k_1 + k_2}{\beta} \frac{\rho_{gs}}{\rho_g} + 1 \right). \quad (1)$$

Тут Z_a – масова частка горючого газу, $k_i = k_{0i} \exp(-E_i/RT)$ – константи хімічних реакцій, E_i – енергії активацій; Q_a – теплові ефекти реакцій на 1 кг горючого газу; T , T_g – температури каталізатора і навколишнього газу; $\beta = D_a Sh/d$ – коефіцієнт масопереносу; D_a – коефіцієнт дифузії горючого газу в повітрі; c_{pg} – теплоємність повітря; ρ_g , ρ_{gs} – густина повітря при середній температурі газу і температурі каталізатора; ψ_T – поправка на термодифузію.

На стаціонарній залежності $Z_a(T)$ максимум (рис 1, 2) характеризує критичну умову каталітичного самовільного займання (точка **і**), а мінімум – критичну умову погасання (точка **е**). В режимі низькотемпературного окислення температура каталізатора повільно зростає з ростом концентрації пального. При досягненні T_i відбувається стрибкоподібний

перехід на стійкий режим каталітичного горіння газу на поверхні частинки каталізатора. Температура каталітичного горіння також зростає при збільшенні Z_a . Навпаки, при зменшенні Z_a температура каталітичного горіння зменшується і при досягненні критичних значень Z_{ae} і T_e відбувається згасання каталітичної хімічної реакції. Крива, що лежить між точками і та е, визначає температури запалювання реакції при нагріванні каталізатора.

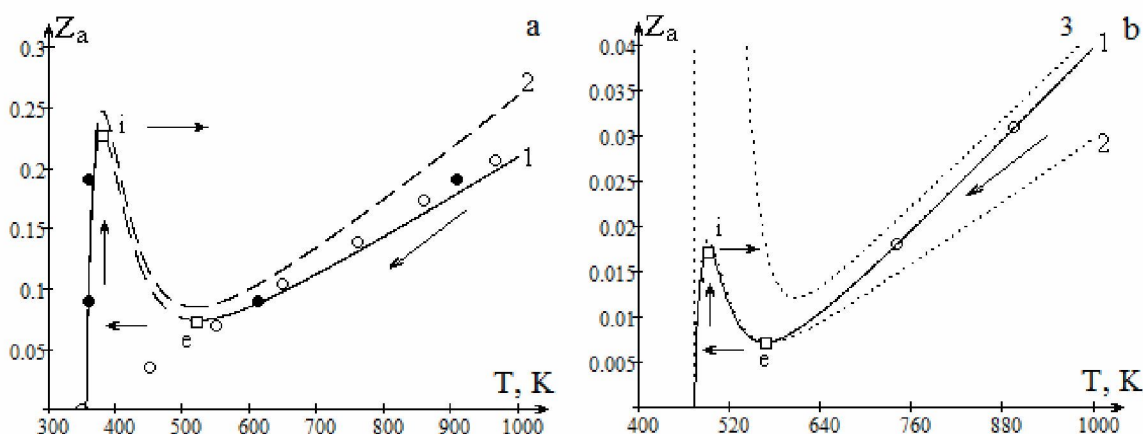


Рис. 1. Залежність відносної масової концентрації а) водню і б) аміаку в повітрі від стаціонарної безрозмірної температури дротика платинової нитки діаметром 100 мкм. Температура газоповітряної суміші а) $T_g = 350$ К, б) $T_g = 475$ К. ●, ○ – експеримент [5]. а) крива 1 – розрахунок по (1), крива 2 – $\psi_T = 0$. б) крива 1 – розрахунок по (1), криві 2, 3 – облік лише реакції до N_2 або NO .

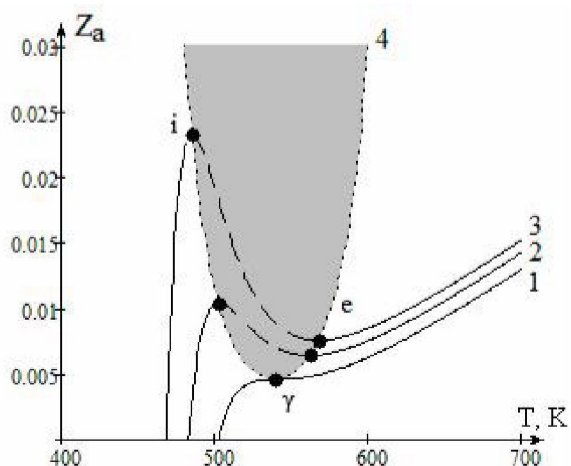


Рис. 2. Залежність масової частки аміаку від стаціонарної температури каталізатора. Температура аміачно-повітряної суміші T_g : 1) 435 К, 2) 485 К, 3) 505 К. Крива 4 – залежність (3).

При високотемпературному каталітичному окисленні хімічна реакція протікає практично в дифузійній області $k_1 + k_2 \gg \beta$. При цьому температура каталізатора при каталітичному горінні газів для випадку протікання однієї і паралельних реакцій визначається тільки лише концентрацією горючої речовини в несучому газі:

$$T_{bur} = T_g + \frac{Q_{ef} Z_a}{c_{pg}} Le^{1-m} (1 + \psi_T),$$

$$Q_{ef} = \frac{Q_{a1} k_1 + Q_{a2} k_2}{k_1 + k_2}. \quad (2)$$

Хімічне тепловиділення при каталітичному горінні домішок аміаку слабо залежить від температури аміачно-повітряної суміші і прямо пропорційно масовій частці аміаку [3]. Однак, облік паралельних реакцій окислення аміаку дозволяє отримати більш точне узгодження з експериментальними даними по температурах каталітичного горіння на платиновому каталізаторі різних концентрацій аміаку в газовому середовищі [2]. Видно (рис 1b), що реакція окислення аміаку до N_2 визначає його критичні умови каталітичного займання і погасання, а реакція до NO – характеристики каталітичного горіння.

Використовуючи умову екстремуму на залежності (1) $\partial Z_a / \partial T|_{i,e} = 0$ без врахування термодифузії, визначимо рівняння спінодалі, що обмежує область параметрів системи, яка об'єднує умови каталітичного запалювання (гістерезисна область) (рис.2):

$$Z_a|_{i,e} = \frac{c_{pg} \rho_g \beta RT^2 (1 + Se)^2}{(Q_{a1} k_1 + Q_{a2} k_2) \rho_{gs} E_{eff2} (1 + Se - Se E_{eff1} / E_{eff2})}, \quad (3)$$

$$Se = \frac{(k_1 + k_2) \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad E_{eff1} = \frac{Q_{a1} k_1 E_1 + Q_{a2} k_2 E_2}{Q_{a1} k_1 + Q_{a2} k_2}, \quad E_{eff2} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}.$$

При збільшенні температури газової суміші виникає виродження гістерезисної петлі на залежності температура нитки(частинки) каталізатору від концентрації домішки горючого газу (точка γ).

Таким чином, нами сформульовано області умов, при яких спостерігається гістерезис тепломасообміну та лінійна залежність температури нитки(частинки) каталізатору від концентрації домішки горючого газу та температури газоповітряної суміші при односторонньому і паралельному утворенні газоподібних продуктів в дифузійному режимі безполум'яного горіння і де можливо знехтувати променевими тепловтратами.

Література

1. *Калинчак В.В., Черненко А.С., Софронков А.Н.* Высокотемпературные и гистерезисные режимы каталитического окисления горючих газовых смесей на твердых катализаторах // *Inzynieria procesowa w ochronie srodowiska.* – Opole, 2008. – P. 113-126.
2. *Kalugin V.V., Kalinchak V.V., Chernenko A.S.* High-temperature ammonia oxidation over a platinum catalyst under conditions of the parallel formation of nitrogen-containing products // *Kinetics and Catalysis.* – 2015. – Vol. 56, №.3. – P. 335–342.
3. *Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Kalugin V.V.* Effect of the Concentration of a combustible gas on the limiting critical conditions of its catalytic oxidation // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics.* – 2015. – Vol.88, Issue 3. – P.737-742.

4. *Калинчак В.В., Черненко А.С., Калугин В.В., Софронков А.Н.* Гистерезис теплообмена при неизотермическом окислении примесей горючих газов в воздухе на платиновой проволоке // *Физика аэродисперсных систем.* – 2014. – № 51. – С. 41-52.
5. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 491 с.