

В.В. КАЛИНЧАК <sup>1)</sup>  
А.С. ЧЕРНЕНКО <sup>1)</sup>  
А.Н. СОФРОНКОВ <sup>2)</sup>  
А.А. МОЙСА <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
Украина,

<sup>2)</sup> университет Ополе  
Польша,  
УДК 543.46

## **О ПЕРИОДЕ ИНДУКЦИИ ЗАЖИГАНИЯ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ НА ПРОВОЛОКАХ И ЧАСТИЦАХ КАТАЛИЗАТОРА**

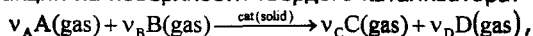
Проанализированы временные зависимости температуры нити катализатора для различных значений концентрации активного компонента при протекании на его поверхности каталитической реакции. Анализ характерных точек на этих зависимостях позволил разделить всё время выхода на высокотемпературный режим окисления на три стадии: инертный прогрев катализатор, 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.

Time dependences of catalyst filament 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.

Детальная информация механизма управления устойчивыми стационарными высокотемпературными и гистерезисными режимами теплообмена и кинетики гетерогенно-каталитической реакции на поверхности катализатора при малых содержаниях горючего компонента в воздухе необходима для разработки оптимальных режимов работы термохимических газоанализаторов и установок аэрозольного катализа [1-4].

Целью данной работы является определение времени срабатывания термохимического газоанализатора, путем исследования временных зависимостей температуры, диффузионно-кинетического отношения, тепловых, массовых потоков и скорости каталитической реакции при различных концентрациях активного компонента в воздухе.

Формальное уравнение гомофазной гетерогенно-каталитической окислительной реакции на поверхности твердого катализатора:



В результате этой реакции выделяется энергия, которая идет на нагревание катализатора.

В общем случае нестационарная задача теплопроводности катализатора должна учитывать распределение температуры внутри катализатора. Эта задача упрощается, если учесть соотношение между коэффициентами теплопроводности газовой фазы и твердого катализатора, а так же между коэффициентами температуропроводности. Когда коэффициент теплопроводности катализатора значительно больше коэффициента теплопроводности газовой фазы, можно пренебречь распределением температуры внутри катализатора.

Произведя усреднение температуры по объему всего катализатора уравнение нестационарного теплового баланса катализатора, на поверхности которого протекает экзотермическая гетерогенно-каталитическая реакция, представится в виде

$$\frac{V_c c_p \rho_c}{S_c} \frac{dT}{dt} = q_{\text{eff}}, \quad T(t=0) = T_b. \quad (1)$$

Формально примем, что увеличение температуры катализатора с течением времени определяется суммой плотности химического  $q_{\text{ch}}$  и джоулевого тепловыделения  $q_j$  (для цилиндрического катализатора), а уменьшение – в результате теплоотдачи окружающим телам (газу  $q_g$  и стенкам реакционной установки  $q_w$ ) [1]:

$$\begin{aligned} q_{\text{eff}} &= q_{\text{ch}} - q_g - q_w + q_j = q_{\text{ch}} - q_h, \\ q_{\text{ch}} &= Q_s W_s, \quad q_g = \alpha(T - T_g), \quad q_w = \varepsilon \sigma(T^4 - T_w^4), \\ q_j &= \frac{I^2 R_{\text{el}}}{\pi d L} = \frac{4 I^2 \eta}{\pi^2 d^3}, \quad W_s = k \rho_{gs} C_{as}, \\ C_{as} &= C_s \left(1 + \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g}\right)^{-1} = C_s (1 + \text{Se})^{-1} = C_{av} \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_g} (1 + \text{Se})^{-1}, \\ \text{Se} &= \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta_s \cdot \rho_g}, \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \beta_s = \frac{D_s \text{Nu}}{d}, \quad \alpha = \frac{\lambda_g \text{Nu}}{d}, \\ \rho_{gs} &= \rho_{g0} \left(\frac{T_0}{T_s}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right), \quad D_s = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g}, \\ \lambda_g &= \lambda_{g0} \left(\frac{T_s}{T_0}\right)^n, \quad T_* = \frac{T + T_g}{2}, \quad \text{Nu} = 1.18 (\text{Gr} \cdot \text{Pr})^m, \\ \text{Gr} &= \frac{g d^3}{\nu_g^2} \cdot \frac{(T - T_g)}{T_0}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$R_{cl} = \frac{4\eta}{\pi d^2} L, \quad \eta = \eta_0 [1 + \Omega(T - T_0)].$$

Здесь  $Q_a$  – тепловой эффект реакции, рассчитанный на килограмм активного компонента;  $T$  – температура поверхности катализатора;  $E$  – энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $k$  – константа скорости химической реакции;  $C_{as}$ ,  $C_a$  – относительная массовая концентрация активного компонента на поверхности катализатора и вдали от него;  $V_c$  – объем катализатора;  $S_c$  – боковая поверхность катализатора;  $d$  – диаметр цилиндрического или сферического катализатора;  $L$  – длина цилиндрического катализатора;  $c_c$  – удельная теплоемкость катализатора;  $\rho_c$  – плотность катализатора;  $T_g$  – температура газовой смеси на границе приведенной пленки;  $T_w$  – температура стенок реакционной установки;  $\epsilon$  – интегральный коэффициент черноты;  $\sigma$  – постоянная Стефана–Больцмана;  $I$  – сила тока протекающего по нити катализатора;  $R_{cl}$  – электрическое сопротивление катализатора;  $\eta$  – удельное сопротивление;  $\eta_0$  – удельное сопротивление при  $T_0$ ;  $D_a$  – коэффициент концентрационной диффузии активного компонента в газе;  $\rho_{gs}$ ,  $\rho_g$  – плотность газовой смеси на поверхности частицы и средняя по приведенной пленке;  $\nu_g$  – кинематическая вязкость газа;  $\beta_a$  – коэффициент массообмена;  $M_g$  – молярная масса газа;  $Se$  – диффузионно-кинетическое отношение, число Семенова.

Анализ временных зависимостей температуры платиновой проволоки (цилиндрического катализатора), нагреваемой электрическим током, проводится (в качестве примера) для воздушно-аммиачных с малым объемным содержанием аммиака ( $C_{av} < 14\%$ , т.е. ниже нижнего концентрационного предела воспламенения аммиака в воздухе).

Расчеты проводились при следующих значениях параметров:  $E = 139$  кДж/моль,  $k_0 = 13 \cdot 10^{13}$  м/с,  $Q_a = 13.3$  МДж/кгNH<sub>3</sub>,  $T_g = T_w = 293$  К;  $c_c = 131$  Дж/(кг·К),  $\rho_c = 21460$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_{g0} = 1.293$  кг/м<sup>3</sup>,  $c_{g0} = 1005$  Дж/(кг·К),  $\lambda_{g0} = 0.024$  Вт/(м·К),  $\eta_0 = 9.81 \cdot 10^{-8}$  Ом·м,  $\Omega = 39.27 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup>,  $n = 0.82$ ,  $L = 10.8$  мм,  $d = 0.1$  мм,  $T_0 = 273$  К,  $m = 0.125$ ,  $\epsilon = 0.15$  [16–18].

На рис. 1 приведены временные зависимости температуры катализатора  $T$ , эффективной плотности тепловыделения  $q_{eff}$ , при каталитическом окислении аммиака при различных объемных концентрациях на платиновом цилиндрическом проводнике. Из рис. 1 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. Причем критическое значение концентрации аммиака в воздухе при силе тока, проходящего через катализатор, равной 0.7А составляет  $C_{avi} = 1.15 \pm 0.15$  %.

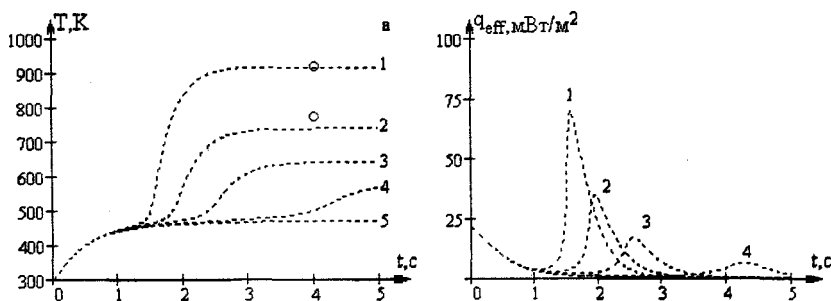


Рис. 1 Временные зависимости температуры платиновой нити (а), эффективной плотности теплового потока (б) при различных объемных концентрациях  $C_{av}$  для  $T_g = T_w = 293K$ ,  $T_b = 293K$ : 1 – 5.2%, 2 – 3.1%; 3 – 2.0%; 4 – 1.3%; 5 – 1.0%. Расчет по уравнениям (1). О – экспериментальные данные для концентраций 3.1% и 5.2% [5].

Увеличение концентрации почти в 2 раза от 3.1 % до 5.2 % практически не оказывает влияние на время выхода на высокотемпературный режим (период индукции) (рис.1, кривые 1 и 2). Это объясняется тем, что каталитическое зажигание в основном определяется джоулевым нагревом, а не химическим тепловыделением. С уменьшением концентрации период индукции возрастает. Увеличение концентрации приводит к существенно увеличению температуры каталитического горения. Приведенные расчеты дают хорошее согласование с экспериментальными данными Бубена [5] (стационарная температура 775K и 918K при  $I = 0.7A$ ,  $C_{av} = 3.1\%$  и  $C_{av} = 5.2\%$ ), когда расчеты дают, соответственно, 738K и 916K. Переход на высокотемпературный режим осуществляется в кинетическом режиме, где скорость химической реакции по аммиаку мала, а стационарный режим горения определяется диффузионным сопротивлением ( $Se \gg 1$ ), где скорость химической реакции достигает стационарного большого значения. Анализ роли различных механизмов теплообмена показал, что в случае платинового катализатора влияем теплотерь на излучение можно пренебречь.

Период индукции определялся как время от момента помещения катализатора в активную газовую среду до момента когда его температура переставала меняться. Следует заметить, что за период индукции некоторые исследователи выбирали время достижения температуры рабочего тела второй точки перегиба на временной зависимости временной производной температуры, а некоторые и до первой. Нетрудно заметить, что данные времена заметно отличаются от действительного времени индукции (рис. 1) и не могут служить для определения инерционности катализатора.

На рис. 2 представлены зависимости периода индукции и установившейся температуры каталитического окисления платиновой проволоки от концентрации аммиака в воздухе. С ростом концентрации аммиака в воздухе и силы тока, протекающего по проводнику, период индукции

естественно уменьшается (рис.2а). Обратим внимание, что время инерции катализатора значительно определяется именно джоулевым нагревом: при малом изменении силы тока время индукции и критическое значение концентрации аммиака значительно может изменяться.

Температура каталитического горения при концентрациях аммиака выше критических практически линейно возрастает с ростом концентрации и слабо зависит от силы нагревающего катализатор тока (рис. 2б), что указывает на определяющую роль при каталитическом «горении» диффузионного режима химической реакции и теплопотерь, определяемых законом Ньютона-Рихмана (ньютоновских теплопотерь)[1].

Для аналитического определения периода индукции разобьем время достижения стационарной температуры на три участка, границами которых выберем точки, где наблюдается экстремум временной производной температуры (точки  $i_1$  и  $i_2$ ) (рис. 2).

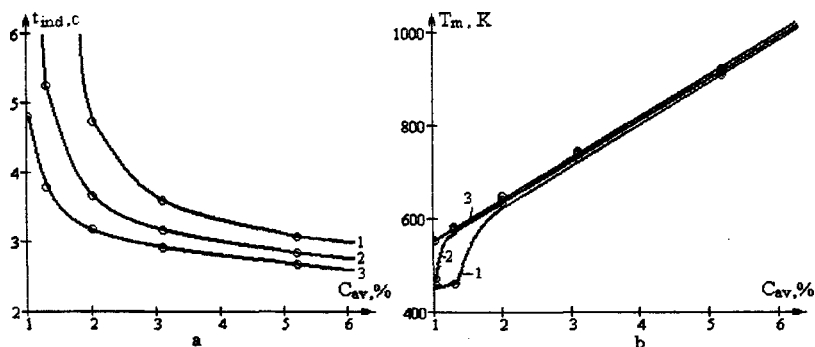


Рис. 2 Зависимости а) периода индукции и б) установившейся температуры каталитического окисления платиновой проволоки от концентрации аммиака в воздухе при 1)  $I = 0.69$  А; 2)  $I = 0.70$  А; 3)  $I = 0.71$  А.

Для упрощения дальнейшего анализа введем эффективную температуру окружающих тел, до которой будет стремиться температура инертного катализатора при пропускании через него электрического тока. При отсутствии химического тепловыделения и теплообмена излучением (при невысоких температурах оно пренебрежимо мало) условие стационарности будет иметь вид

$$0 = \alpha(T - T_{g,*}) - q_j \quad \text{или} \quad 0 = \alpha(T - T_{g,*}),$$

где  $T_{g,*} = T_g + q_j/\alpha$  – эффективная температура окружающих тел, где второе слагаемое в первом варианте рассчитывается при температуре  $T_g$  (при точных расчетах оно должно рассчитываться при температуре  $T_{g,*}$ ).

Уравнение нестационарного баланса (1) при отсутствии теплопотерь излучением для цилиндрического или сферического катализатора примет вид

$$\frac{V_c}{S_c} c_p d \frac{\partial T}{\partial t} = Q_a \rho_{gs} C_a k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 + Se)^{-1} - \alpha(T - T_{g,*}), \quad (3)$$

$$T(t=0) = T_b.$$

Для катализатора цилиндрической формы отношение объема к поверхности катализатора  $\frac{V_c}{S_c} = \frac{d}{4}$ , для сферической  $\frac{V_c}{S_c} = \frac{d}{6}$ .

Введя известные безразмерные величины

$$1. \text{ температура катализатора } \theta = \frac{T - T_{g,*}}{RT_{g,*}^2} E;$$

$$2. \text{ эффективная температура газа } \gamma = \frac{RT_{g,*}}{E};$$

$$3. \text{ характерное адиабатическое время } t_{ch} = \frac{V_c c_c \rho_c RT_{g,*}^2}{S_c Q_a \rho_{gs} C_a k_0 E} \exp\left(\frac{E}{RT_{g,*}}\right);$$

$$4. \text{ характерное время инертного разогрева } t_a = \frac{V_c c_c \rho_c}{S_c \alpha};$$

5. безразмерный коэффициент теплоотдачи:

$$\alpha_* = \frac{\alpha RT_{g,*}^2}{Q_a \rho_{gs} C_a k_0 E} \exp\left(\frac{E}{RT_{g,*}}\right).$$

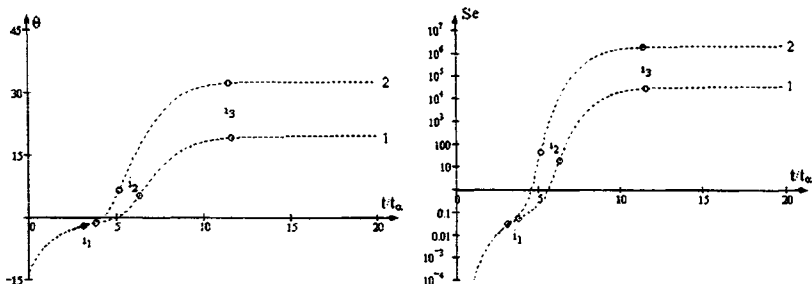


Рис. 3 Временные зависимости безразмерной температуры катализатора  $d = 100$  мкм при каталитическом окислении аммиака объемной концентрацией 1 – 3.1% и 2 – 5.2%.

В результате из (3) получим диффузионное уравнение

$$t_{ch} \frac{d\theta}{dt} = \exp\left(\frac{\theta}{1 + \gamma\theta}\right) (1 + Se)^{-1} - \alpha_* \theta, \quad \theta(t=0) = \theta_b, \quad (4)$$

согласно которому  $\theta = f\left(\frac{t}{t_{ch}}, \gamma, Se, \alpha_*, \theta_b\right)$ , т.е. временные зависимости определяются четырьмя параметрами.

На рис. 3 представлены безразмерные временные зависимости температуры катализатора при различных объемных концентрациях аммиака в воздухе. Для точки  $i_1$  безразмерная температура меньше значения  $\theta = -1$ ,

поэтому, химическое тепловыделение пренебрежимо мало и число Семенова значительно меньше единицы, для точки  $i_2$  – число Семенова больше единицы, для  $i_3$  (конец выхода на высокотемпературный режим окисления) – число Семенова значительно больше единицы (см. табл. 1).

Это позволяет разделить все время на три стадии:

1. инертный разогрев катализатора до температуры от начальной температуры  $\theta_b$  до температуры  $\theta_{f1}$ , при которой еще можно считать катализатор инертным;

Таблица 1 Свойства точек  $i_1, i_2, i_3$

|                    |       | $\theta$ | $\theta_{f1}$ | Se                | $q_{ch},$<br>кВт/м <sup>2</sup> | $q_b,$<br>кВт/м <sup>2</sup> | $q_w,$<br>кВт/м <sup>2</sup> | $q_r,$<br>кВт/м <sup>2</sup> |
|--------------------|-------|----------|---------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $C_{av}$<br>= 3.1% | $i_1$ | -1.51    | -1.35         | 0.04              | 1.47                            | 23.32                        | 0.28                         | 32.91                        |
|                    | $i_2$ | 5.21     |               | 19.67             | 39.51                           | 43.07                        | 0.67                         | 40.11                        |
|                    | $i_3$ | 19.07    |               | $1.7 \cdot 10^5$  | 51.16                           | 105.76                       | 3.22                         | 58.95                        |
| $C_{av}$<br>= 5.2% | $i_1$ | -2.05    | -1.87         | 0.03              | 2.15                            | 30.74                        | 0.28                         | 32.78                        |
|                    | $i_2$ | 6.50     |               | 40.52             | 89.30                           | 60.86                        | 0.78                         | 41.55                        |
|                    | $i_3$ | 32.30    |               | $1.75 \cdot 10^6$ | 115.36                          | 176.55                       | 5.70                         | 68.06                        |

2. разогрев катализатора (нить, сферическая частица) при протекании химической реакции в кинетической области от температуры  $\theta_{f1}$  до температуры, соответствующей точке  $i_2$ ;
3. разогрев катализатора при протекании химической реакции в диффузионной области от температуры, соответствующей точке  $i_2$  до температуры, отличающей незначительно от стационарной температуры (например, на 3%).

На **первой стадии**, как видно из таблицы 1, пренебрежимо мало химическое тепловыделение по сравнению с джоулевым тепловыделением. Поэтому уравнение (4) примет вид

$$t_{ch} \frac{d\theta}{dt} = -\alpha \cdot \theta, \quad \theta(t=0) = \theta_b.$$

Температуру, соответствующую точке перегиба нетрудно определить, применив условие для первой точки перегиба  $\partial \bar{q}_{eff} / \partial \theta = 0$ , где  $\bar{q}_{eff} = \exp \theta - \alpha \cdot \theta$ . Откуда температура, соответствующая первой точке перегиба равна  $\ln \alpha$ . Поэтому время **первой стадии** определим как время инертного разогрева до температуры  $\theta_{f1} = \ln \alpha - 1$ , т.е.

$$t_1 = -t_\alpha \int_{\theta_b}^{\theta_{f1}} \frac{d\theta}{\theta} = \frac{V_c c_c \rho_c}{S_c \alpha (T_1)} \ln \left( \left| \frac{\theta_b}{\ln \alpha - 1} \right| \right) \quad (5)$$

где  $T_1$  – характерная средняя температура первой стадии, при которой рассчитываются теплофизические свойства:

$$T_1 = \frac{T_b + T_{s*}}{2}, \text{ и } \alpha(T_1) = \lambda_g(T_1) \frac{Nu}{d}$$

Для определения длительности времени **второй стадии** предположим, что на ее протяжении  $Se \ll 1$ . Таким образом, для нахождения времени стадии необходимо решить уравнение

$$t_{ch} \frac{d\theta}{dt} = \exp\left(\frac{\theta}{1+\gamma\theta}\right) - \alpha_*\theta$$

при изменении температуры от  $\theta_{f1}$  до  $\theta_{i2}$ .

Решением этого дифференциального уравнения будет интеграл

$$t_2 = t_{ch} \int_{\theta_{f1}}^{\theta_{i2}} \frac{d\theta}{\theta \exp \frac{\theta}{1+\gamma\theta} - \alpha_*\theta}.$$

Окончание данной стадии определяется достижением температуры до значений, которые на 7-8 характерных интервалов  $(RT_{g,*}^2/E)$  больше

общеизвестной температуры воспламенения  $(\theta = 1, T = T_{g,*} + \frac{RT_{g,*}^2}{E})$ . При таких значениях  $\theta$  экспонента под интегралом начинает принимать большие значения и вклады в интеграл становятся пренебрежимо малы. Поэтому верхний предел можно заменить на бесконечность. Величина  $\gamma$  мала и искомое время можно определить как

$$t_2 = t_{ch} \int_{\theta_{f1}}^{\infty} \frac{d\theta}{\exp \theta - \alpha_*\theta}.$$

Данный интеграл не берется в элементарных функциях.

Разлагая безразмерные температуру и коэффициент теплоотдачи вблизи их критических значений:

$$\alpha_* = e(1-\eta), \quad \theta = 1+x,$$

где  $\eta \ll 1$  и  $x \ll 1$ , удается приближенно найти данный интеграл в виде

$$t_2 \approx \frac{\sqrt{2\pi} t_{ch}}{e \sqrt{1 - \frac{\alpha_*}{e} + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\alpha_*}{e}\right)^2}}.$$

Влияние концентрации на время данной стадии периода индукции можно проследить, если ввести критическую концентрацию:

$$C_i = \frac{\alpha(T_{g,*})RT_{g,*}^2}{Q_s \rho_{gs} k_0 E e} \exp\left(\frac{E}{RT_{g,*}}\right).$$

Тогда длительность второй стадии в зависимости от концентрации активного компонента

$$t_2 = \frac{c_s \rho_c V_c C_{si}}{\alpha(T_2) S_c C_s} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{1 - \frac{C_{si}}{C_s} - \left(1 - \frac{C_{si}}{C_s}\right)^2}} \quad (6)$$

Расчет теплофизических свойств на этой стадии проводится при температуре  $T_2 = T_{g*}$ .

На третьей стадии число Семенова значительно больше единицы, т.е. химическая реакция протекает в диффузионной области. Уравнение для определения времени этой стадии можно представить в виде

$$\frac{V_c c_p \rho_c}{S_c} \frac{\partial T}{\partial t} = Q_a k \rho_{gs} C_a \frac{1}{Se} - \alpha (T - T_{g*}).$$

Учитывая, что  $\alpha = \beta_a c_g \rho_g Lu^{-1+m}$  и введя  $T_q = \frac{Q_a C_a}{c_g} Lu^{1-m}$ , данное

$$\text{уравнение сведем к виду } t_{ch} \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_* (T_q - T + T_{g*}).$$

$$\text{Решением будет интеграл } t_3 = \frac{V_c c_p \rho_c}{S_c \alpha(T_3)} \int_{T_2}^{T_3} \frac{dT}{T_q + T_{g*} - T},$$

где  $T_3$  – характерная средняя температура третьей стадии, при которой рассчитываются теплофизические свойства:

$$T_3 = \frac{T_{gs} + T_{g*}}{2} = T_{g*} + \frac{T_q}{2} \text{ и } \alpha(T_3) = \lambda_g(T_3) \frac{0.5}{d}.$$

В работе [1] было показано, что установившаяся температура каталитического горения есть температура  $T_{bur} = T_q + T_{g*}$ . Так, как для достижения асимптотической температуры теоретически необходимо бесконечно большое время, поэтому окончание времени индукции будем считать достижением катализатором температуры близкой к асимптотической на некоторую величину.

Так как пределы интегрирования зависят от режимных параметров (концентрации и силы тока) в первом варианте нижний предел был взят равным  $\theta=1$  и  $T = T_{g*} + RT_{g*}^2/E$ , а верхний предел соответствует температуре отличающейся от температуры горения на малую величину  $T_{f3} = (1-\delta)T_{bur}$ .

Для случая  $\delta = 0.03$ ,  $T_{f3}$  отличается от стационарной на 3%, т.е.  $T_{f3} = (1-\delta)(T_q + T_{g*})$ . В результате интегрирования, что длительность третьей стадии зависит от точности задания верхнего предела интегрированием:

$$t_3 = \frac{V_c c_p \rho_c}{S_c \alpha(T_3)} \left( \ln \frac{1}{\delta} + \ln \frac{T_q - RT_{g*}^2/E}{T_q + T_{g*}} \right) = \frac{V_c c_p \rho_c}{S_c \alpha(T_3)} \ln \left( \frac{T_q - RT_{g*}^2/E}{T_q + T_{g*}} \frac{1}{\delta} \right) \quad (7)$$

Сумма полученных трех времен (5) – (7) и является периодом индукции или временем срабатывания термохимического сенсора:

$$t_{ind} = t_1 + t_2 + t_3.$$

В таблице 2 приведено сравнение времен отдельных стадий, рассчитанных по аналитическим формулам, и времен, взятых из временных зависимостей

при различных концентрациях аммиака, что удовлетворительно согласуются между собой.

Увеличение концентрации активного компонента почти в два раза, приводит к заметному уменьшению длительностей первых двух стадий, т.к.

Таблица 2. Сравнение длительностей стадий периода индукции

| $\text{NH}_3$           |                                | $t_1, \text{с}$ | $t_2, \text{с}$ | $t_3, \text{с}$ | $t_{\text{ind.}} \text{с}$ |
|-------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------|
| $C_{\text{ав}} = 3.1\%$ | аналитически по (5),(6) и (7)  | 1.02            | 0.75            | 1.37            | 3.14                       |
|                         | численно из (1)                | 1.30            | 0.67            | 1.17            | 3.14                       |
| $C_{\text{ав}} = 5.2\%$ | аналитически по (5), (6) и (7) | 0.88            | 0.44            | 1.27            | 2.59                       |
|                         | численно из (1)                | 1.08            | 0.50            | 1.21            | 2.79                       |

химическая реакция, протекающая в кинетической области, определяет начало и длительность второй стадии. Длительность третьей стадии, где химическая реакция протекает в диффузионной области и, следовательно, химическое тепловыделение не зависит от концентрации, при этом практически не изменяется.

Сумма времен первых двух стадий не значительно отличается от времени третьей стадии, что указывает на необходимость учета времени разогрева катализатора в диффузионной области протекании химической реакции до установившееся значения температуры.

Таким образом, в результате проделанной работы проанализированы временные зависимости температуры катализатора при различных значениях концентрации активного компонента, при протекании на его поверхности каталитической реакции. Показано, что расчет периода индукции до второй точки перегиба временной зависимости температуры катализатора, давал заниженное значение. Получены аналитические выражения для времени выхода на высокотемпературный устойчивый режим работы катализатора при объемных концентрациях больше критических значений каталитического зажигания термохимического сенсора. Установлены три характерные стадии прогрева сенсора:

1. Время инертного разогрева при пренебрежимо малом влиянии химического тепловыделения определяется достижением температуры катализатора, отличающейся от первой точки срыва теплового равновесия  $\theta_1 = \alpha_c - 1$ , где  $\theta$  – безразмерная температура катализатора,  $\alpha_c$  – эффективный коэффициент теплоотдачи катализатора.
1. Время разогрева за счет химической реакции, протекающей в кинетической области при ньютоновском теплоотводе, определялось путем разложения температуры и коэффициента теплоотдачи вблизи критических условий.
3. Длительность третьей стадии определяется временем протекании реакции в глубокой диффузионной области до достижения асимптотической температуры с заданной точностью  $\delta$ .

## Литература:

- [1]. Калинин 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. – С/ 113 – 126.
- [2]. 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.
- [3]. Прудникова Ю. В. Калинин В. В. *Критические режимы теплообмена и кинетики гетерогенно-каталитического окисления водорода на платине* // Физика аэродисперсных систем. – 1998. – Т. 37. – С. 114 – 118.
- [4]. Гликин М. А. *Аэрозольный катализ* // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, – №4. – С. 430 – 434.
- [5]. *Пожарная безопасность. Взрывоопасность. Справочник*, под ред. А.Н. Баратова. – М. – 1987.
- [6]. Франк - Каменецкий Д. А. *Диффузия и теплопередача в химической кинетики*. - М.: Наука, 1987. – 491 с.