

Міністерство освіти і науки України
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені І. І. МЕЧНИКОВА

В. В. Калінчак, О. С. Черненко

**Теплофізика
безполуменевого горіння газів**

Монографія

Одеса
«Астропринт»
2020

УДК 544.3/4(075.8)
К172

Рецензенти:

В. І. Вишняков — доктор фізико-математичних наук, головний науковий співробітник Фізико-хімічного інституту охорони навколишнього середовища і людини (м. Одеса);

В. П. Желзний — доктор технічних наук, професор кафедри теплофізики і прикладної екології Одеської національної академії харчових технологій;

О. Н. Софронков — доктор технічних наук, професор кафедри хімії навколишнього середовища Одеського державного екологічного університету

Рекомендована до друку вченою радою ОНУ імені І. І. Мечникова
(протокол № 4 від 17 грудня 2019 р.)

Калінчак В. В.

К172 Теплофізика безполуменового горіння газів: монографія / В. В. Калінчак, О. С. Черненко. — Одеса: Астропринт, 2020. — 200 с.

ISBN 978–966–927–643–8

В монографії представлені результати комплексних досліджень механізмів гістерезису тепломасообміну та каталітичного окислення (горіння) домішок водню і аміаку в повітрі на платинових частинках і дротиках. Вивчені механізми впливу тепловтрат випромінюванням, а також дифузійно-кінетичного відношення (критерію Семенова), критерію Льюїса, термодифузії і схеми реакції на характеристики гістерезису тепломасообміну і його виродження. Досліджений вплив перерахованих процесів на температуру і швидкість каталітичного горіння в залежності від сили нагріваючого струму, температури газової суміші (повітря з домішками горючого газу), концентрації горючого газу і приведенного діаметру частинки (дротика) каталізатора.

УДК 544.3/4(075.8)

© Калінчак В. В., Черненко О. С., 2020

© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2020

ISBN 978–966–927–643–8

ЗМІСТ

ВСТУП	6
СПИСОК ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ІНДЕКСІВ	10
Розділ 1. МЕХАНІЗМ І КІНЕТИКА ПРОТІКАННЯ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОЇ РЕАКЦІЇ НА МЕТАЛЕВОМУ КАТАЛІЗАТОРІ	
§1.1. Особливості протікання гетерогенно-каталітичних реакцій	12
§1.2. Платиновий каталізатор окислення аміаку	17
§1.3. Механізм окислення аміаку на платині	20
§1.4. Механізм окислення водню на платині	24
Розділ 2. ТЕРМОХІМІЧНІ ГАЗОАНАЛІЗАТОРИ	
§2.1. Тепловий гістерезис при гетерогенно-каталітичних реакціях	28
§2.2. Термохімічні газоаналізатори горючого газу	29
§2.3. Проточні (динамічні) методи	35
§2.4. Термохімічні газоаналізатори компонентів газових сумішей	38
Розділ 3. ТЕПЛОМАСООБМІН І КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ЧАСТИНКИ (НИТКИ) КАТАЛІЗАТОРА З ГАЗОПОВІТРЯНИМ ПОТОКОМ	
§3.1. Взаємовплив тепломасообміну і кінетики каталітичних реакцій на дротиках каталізатора	41
§3.2. Загальний аналіз стійкості стаціонарної температури каталізатора	49
Розділ 4. ІНЕРТНИЙ ТЕПЛООБМІН ДРОТУ КАТАЛІЗАТОРА	
§4.1. Термокондуктивні газоаналізатори	56
§4.2. Залежність властивостей газового середовища від її складу	59
§4.3. Узагальнення даних по теплообміну тонких металевих дротиків в газових сумішах	60
Розділ 5. ТЕПЛОВИЙ ГІСТЕРЕЗИС ПЛАТИНОВОГО ДРОТУ	
§5.1. Експериментальні дослідження поведінки платинового дроту в газо-повітряних середовищах	63
§5.2. Гістерезис тепломасообміну тонкого платинового дроту, що нагрівається електричним струмом, у воднево-повітряній суміші	71
§5.3. Гістерезис тепломасообміну тонкого платинового дроту в нагрітій воднево-повітряній суміші	75
§5.4. Вплив розміру каталізатора на характеристики гістерезису безполум'яного горіння газоповітряних сумішей	82
§5.5. Аналітичне визначення критичних умов каталітичного займання, погасання і запалювання	86

§5.6. Области самопідтримуючого каталітичного горіння	91
§5.7. Гістерезис тепломасообміну тонкого платиногового дроту в аміачно-повітряній суміші	93
Розділ 6. ПЕРІОД ІНДУКЦІЇ ТЕРМОХІМІЧНОГО ГАЗОАНАЛІЗАТОРА	
§6.1. Зміна температури каталізатора в часі при каталітичному самозайманні	102
§6.2. Визначення критичних умов без урахування теплообміну випромінюванням	106
§6.3. Аналітичне визначення періоду індукції каталітичного займання газів	109
§6.4. Аналітичне визначення періоду індукції каталітичного запалювання газів	114
§6.5. Експериментальні дослідження періоду індукції каталітичного запалювання	118
Розділ 7. ВПЛИВ ТЕПЛООБМІНУ ВИПРОМІНЮВАННЯМ НА КРИТИЧНІ УМОВИ КАТАЛІТИЧНОГО ЗАЙМАННЯ І ПОГАСАННЯ ГОРЮЧОГО ГАЗУ	
§7.1. Зв'язок температур каталітичного самозаймання і погасання домішки газової суміші з його концентрацією в суміші	122
§7.2. Вплив розміру каталізатора на критичні концентрації каталітичного займання і погасання горючого газу	126
§7.3. Области займання і погасання по діаметру частинки каталізатора	132
§7.4. Критичні умови, що визначаються температурою газової суміші і розміром частинки каталізатора	134
§7.5. Мінімальні концентрації каталітичного займання і погасання домішок горючого газу	138
§7.6. Параметри виродження гістерезисних петель	143
§7.7. Перевірка критичних умов на нестационарних залежностях	145
§7.8. Вплив швидкості руху частинки каталізатора	149
§7.9. Особливості критичних умов при каталітичному окисленні водню на платиновій частинці	149
Розділ 8. РОЛЬ ПАРАЛЕЛЬНИХ РЕАКЦІЙ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ КРИТИЧНИХ УМОВ ЗАЙМАННЯ І ПОГАСАННЯ АМІАКУ НА ПЛАТИНОВОМУ КАТАЛІЗАТОРІ	
§8.1. Вплив розміру частинки каталізатора на критичні температури займання і погасання горючого газу	156
§8.2. Вплив розміру частинки каталізатора на критичні концентрації займання і погасання горючого газу	159

Розділ 9. ВПЛИВ ПОРИСТОСТІ ЧАСТИНКИ КАТАЛІЗАТОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕЗПОЛУМЕНЕВОГО ГОРІННЯ	
§9.1. Врахування реагування всередині пористого каталізатора	163
§9.2. Стационарні стійкі і критичні стани	168
§9.3. Вплив пористості каталізатора на період індукції	172
Розділ 10. УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ПО КАТАЛІТИЧНОМУ ГОРІННЮ МАЛИХ ГАЗОВИХ ДОМІШОК	
§10.1. Безрозмірні величини	174
§10.2. Аналіз стійкості стационарних станів	175
§10.3. Критичні умови високотемпературного тепломасообміну частинки каталізатора для каталітичної реакції першого порядку	177
§10.4. Узагальнення даних по температурах каталітичного горіння домішок газів в повітрі	181
§10.5. Критичні умови каталітичного займання і погасання без урахування теплообміну випромінюванням	182
ВИСНОВКИ	186
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	189

ВСТУП

Каталізатори в дисперсному і аеродисперсному стані грають виключно важливу роль в живій природі: майже всі реакції в живих організмах завдяки участі біологічних гетерогенних каталізаторів протікають з великою швидкістю.

З поширених нині в промисловій практиці твердих каталізаторів першою широке застосування отримала металева платина: розкладання пероксиду водню, окислення водню, аміаку, оксиду вуглецю, діоксиду сірки і вуглеводнів, окислення спирту в оцтову кислоту. Зараз відкриті тисячі каталізаторів, багато з яких знаходять застосування в гетерогенному і гомогенному каталізі. Значення каталізаторів і каталітичних процесів в нафтопереробці і нафтохімії важко переоцінити. Каталітичні процеси грають важливу роль у виробництві миючих засобів, фарбників і лікарських речовин. Отримання аміаку, сірчаної і азотної кислоти стало можливим завдяки відкриттю відповідних каталізаторів і розробці способів їх застосування. Отримання водню можливе шляхом конверсії природного газу (в основному метану) з водяною парою.

Каталітичне горіння газів зазвичай протікає безпосередньо на поверхні твердих каталізаторів без відкритого полум'я в газовому середовищі. Саме тому таке горіння газів називають **безполуменим** [136]. Проте полум'я біля поверхні каталізатора може виникнути, якщо температура каталізатора підвищиться до температури займання газової суміші з високим вмістом горючого газу.

Принцип дії термокаталітичного газоаналізатора заснований на безполуменим згоранні газоподібного пального на поверхні каталітичного активного елементу і вимірюванні кількості теплоти, що виділяється і пропорційна концентрації домішки газу [3]. Таким методом часто визначають зміст CO , H_2 , O_2 , NH_3 , CH_4 .

Найбільш відомим прикладом безполуменим горіння газів є дослід «ацетоновий ліхтарик», що виявляється в світінні задалегідь прогрітого мідного або платинового дротика у вигляді спіралі в колбі з налитим на дно ацетоном. Світіння продовжується до тих пір, поки не закінчиться випаровування ацетону, або його концентрація не знизиться до певної критичної величини. Якщо дротик не звернути в густу спіраль, то в реакції не вистачає тепла для компенсації тепловтрат.

Управління високотемпературними процесами тепломасообміну і кінетикою каталітичного горіння домішок горючих речовин в повітрі на частинках і дротиках каталізатора є актуальною і недостатньо дослідженою проблемою [1-15]. Її розв'язок має два прикладні напрямки [16-28]. По-перше, створення теоретичних основ теплофізики каталітичних газоаналізаторів і сигналізаторів (охорона навколишнього середовища і здоров'я

людини); по-друге, управління процесами тепломасообміну і каталітичного окислення неорганічних і органічних горючих газів з метою отримання необхідних цільових речовин і енергії (хімічна технологія, теплоенергетика). Знання механізмів взаємовпливу кінетики окислення і тепломасообміну дозволяє робити вибір необхідних каталізаторів для забезпечення на них стійкого протікання високотемпературних процесів окислення і тепломасообміну. Існують експерименти і теоретичні дослідження, в яких показано, що гістерезисні залежності температури тонкого платинового дротика від сили нагріваючого струму при протіканні на поверхні платини каталітичних реакцій окислення домішок водню і аміаку зв'язані з критичними умовами займання і погасання.

Гістерезис тепломасообміну позначає двозначність стаціонарних значень температури металеві нитки (частинки) каталізатора і, отже, поверхневих (гетерогенних) швидкостей хімічних реакцій і тепловиділень, теплових і масових потоків при певному значенні сили струму, концентрації домішки горючого газу, температурі потоку газоповітряної суміші або діаметру нитки.

Власне гістерезис без необхідного обґрунтування теоретично описувався в моделі, яка не враховувала стадійність механізмів кінетики окислення водню і аміаку, можливу зміну схеми реакції зі зростанням температури [28], зокрема по паралельних каналах окислення. Такі особливості зустрічаються при реагуванні таких молекул, як NH_3 , що мають складнішу структуру, ніж молекули водню [35, 36]. В сучасних запропонованих моделях, як правило, не враховується зменшення температури частинки (дротика) каталізатора, отже, зменшення швидкості хімічного тепловиділення і швидкості виходу цільового продукту, яке обумовлене променистими тепловтратами. Променисті тепловтрати збільшуються зі зростанням діаметру дроту (частинки) каталізатора і можуть привести до існування мінімальних критичних температур газової суміші і концентрацій домішки горючого газу, нижче за яких стають неможливими гістерезисні явища.

В монографії Франк-Каменецького [32] приведені експериментальні результати, але не приведені механізми по гістерезисним залежностям температури платинової нитки від сили електричного струму в залежності від концентрації домішки горючого газу (водень, аміак) в газоповітряній суміші кімнатної температури. Вказується, що при заданих режимних параметрах тепловий гістерезис і двозначність стаціонарних стійких станів визначається перетином нелінійної функції швидкості тепловиділення і конкуруючої функції тепловідводу від параметра стану (температура нитки) при трьох стаціонарних температурах і, відповідно, трьох стаціонарних значеннях швидкості тепловиділення.

Слід відмітити відсутність систематичних і комплексних досліджень механізмів впливу: променистих тепловтрат, термодифузії, дифузійно-

кінетичного відношення, відношення коефіцієнту концентраційної дифузії домішки горючого газу до теплопроводності газової суміші на характеристики гістерезису і виродження гістерезисних петель, температури і швидкості горіння домішок горючого газу на частинках і дротиках каталізатора.

Знання механізмів взаємовпливу на різних стадіях процесів тепломасообміну, адсорбції і екзотермічних реакцій газоподібних реагентів на поверхні частинки каталізатора необхідне для цілеспрямованого вибору режимних параметрів, що забезпечують необхідний температурний рівень безполуменового горіння газоповітряних сумішей з домішками горючого газу на частинці каталізатора і швидкість виходу цільового газоподібного продукту. Зокрема ці дослідження необхідні для розробки теплофізичних основ каталітичних газоаналізаторів, первинний перетворювач яких виконаний на основі нитки (частинки) з металів платинової групи.

У загальному випадку необхідною умовою спостереження теплового гістерезису є умова самоприскорення, яке в наближеному вигляді виглядає таким чином:

$$\zeta = \frac{Q_f \beta \rho_g Y_f}{\alpha R T_g^2 / E} = \frac{T_0 T_E}{T_g^2} Y_f = \xi Y_f > 4.$$

Окрім високої енергії активації E , необхідний і високий тепловий ефект реакції Q_f .

Дана робота направлена на комплексні дослідження впливу різних механізмів каталітичного безполуменового горіння водню і аміаку на платинових частинках, теплообміну випромінюванням з холодними стінками реакційного приладу, різних механізмів масопереносу (конвекція, термодифузія) на характеристики гістерезису тепломасообміну і його виродження, температури і швидкості каталітичного горіння.

Об'єкт дослідження: кінетика каталітичного окислення домішок водню і аміаку в повітрі на платинових частинках і дротиках.

Предмет дослідження: механізми гістерезису тепломасообміну, кінетика окислення і безполуменового горіння домішок горючих газів на частинках і дротиках каталізатора.

Для експериментального дослідження закономірностей гістерезису тепломасообміну і кінетики окислення домішки горючого газу на нагрітому електричним струмом тонкому платиновому дроті застосовувався електротермографічний метод. Для аналізу гістерезисних петель використовувався вдосконалений метод дослідження стійких і критичних умов, що відповідають екстремумам на залежностях режимних параметрів від стаціонарної температури дроту (частинки) каталізатора, який полягає в представленні в параметричному вигляді гістерезисних областей тепломасообміну каталізатора.

Представлені в монографії матеріали були отримані на кафедрі теплофізики Одеського національного університету імені І.І. Мечникова в рамках держбюджетної теми № 449 «Дослідження високотемпературного тепломасообміну, фазових і хімічних перетворень, на поверхні металів і їх оксидів», номер державної реєстрації 0109U000934 (2009-2011 рр.), держбюджетної теми № 485 «Дослідження ефективних режимів високотемпературного тепломасообміну при згорянні твердих натуральних і рідких палив і металів в дисперсному стані» (2012-2014 рр.); і кафедральної теми «Дослідження теплофізичних і плазмових явищ при хімічних і фазових перетвореннях в дисперсних системах» (номер державної реєстрації 0115U001309) (2015-2019 рр.).

Отримані результати дозволяють виявити нові шляхи управління високо- і низькотемпературними режимами тепломасообміну частинок каталізатора в газоповітряних сумішах кімнатної температури шляхом раціонального вибору інтервалів розмірів, початкових температур частинок і навколишніх умов. Можуть бути використані в металургії і промисловості, де необхідно керувати паралельним утворенням продуктів реакцій, а також при створенні і налаштуванні кондуктометрів і газоаналізаторів малих домішок горючих газів.

Запропоновані безрозмірні комплекси дозволяють узагальнити результати гетерогенно-каталітичного окислення малих домішок різних горючих речовин в повітрі, зокрема при паралельному утворенні продуктів реакції і з урахуванням подібності теплових і масових потоків.

СПИСОК ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ІНДЕКСІВ

Величина	Поняття	Розмірність
E	енергія активації хімічної реакції	Дж/моль
k	константа гетерогенно-каталітичної хімічної реакції	м/с
k_0	передекспоненціальний множник	м/с
Q_f	тепловий ефект реакції, розрахований на 1 кг горючого (активного) компоненту	Дж/кг
R	універсальна газова стала	Дж/(моль·К)
Y_f, Y_{f0}	масова частка (відносна масова концентрація) горючого (активного) компоненту в газовій суміші	
Y_{fs}	масова частка (відносна масова концентрація) горючого (активного) компоненту у поверхні каталізатора	
Y_{fv}	об'ємна (молярна) частка горючого (активного) компоненту у поверхні каталізатора	
T_g	ефективна температура газової суміші	К
T_{g0}	дійсна температура газової суміші, в якій знаходиться дріт каталізатора, що нагрівається електричним струмом	К
T	температура каталізатора	К
T_w	температура стінок (навколишніх тіл)	К
T_O	характерна температура хімічного розігрівання	К
T_E	активаційна температура	К
T_0	характерна температура	К
d	діаметр дроту або частинки каталізатора	м
d^*	приведений діаметр дроту або частинки каталізатора	м
L	довжина дроту каталізатора	м
V	об'єм каталізатора	м ³
S	площа зовнішньої поверхні каталізатора	м ²
ρ_c	густина матеріалу каталізатора	кг/м ³
c_{pg}	питома теплоємність газу при сталому тиску	Дж/(кг·К)
λ_g	коефіцієнт теплопровідності газової суміші	Вт/(м·К)
a_g	коефіцієнт температуропровідності суміші	м ² /с
D_f	коефіцієнт дифузії горючого газу в суміші	м ² /с
D_T	коефіцієнт термодифузії горючого газу в суміші	м ² /с
μ_g	динамічна в'язкість газової суміші	кг/(м·с)
ρ_g	густина газової суміші	кг/м ³

R_c	електричний опір дроту каталізатора	Ом
U	напруга на кінцях дроту каталізатора	У
I	струм, що протікає через дріт каталізатора	А
η	питомий опір платини	Ом·м
W	масова швидкість гетерогенно-каталітичної реакції	кг/(м ² ·с)
J_f	густина масового потоку горючого компоненту	кг/(м ² ·с)
q_{ch}	густина хімічного тепловиділення	Вт/м ²
q_g	густина теплового потоку за рахунок теплообміну з газом	Вт/м ²
q_w	густина теплового потоку за рахунок тепловтрат випромінюванням	Вт/м ²
q_j	потужність нагріву електричним струмом з розрахунку на одиницю зовнішньої поверхні дроту	Вт/м ²
q_h	густина сумарних тепловтрат	Вт/м ²
β	коефіцієнт масообміну	м/с
α	коефіцієнт теплообміну	Вт/(м ² ·К)
U	швидкість потоку газової суміші	м/с
Se	дифузійно-кінетичне відношення (число Семєнова)	
Le	число Льюїса	
Nu	число Нуссельта	
Sh	число Шервуда	
Re	число Рейнольдса	
Sc	число Шмідта	
Pr	число Прандтля	
ε	коефіцієнт чорноти поверхні каталізатора	
σ	константа Стефана-Больцмана	Вт/(м ² ·К ⁴)
M	молярна маса	кг/моль

Основні індекси

1, 2 – номери реакцій (I) і (II);
 g – газ, газова суміш (*gas*);
 ch – хімічний (*chemical*);
 h – тепловий (*heat*);
 f – горючий компонент (*fuel*);
 i – займання (*ignition*);
 e – погасання (*extinction*);

γ – виродження;
 c – каталізатор (*catalyst*);
 m – мінімум (*minimum*);
 s – поверхнева (*surface*);
 v – об'ємна (*volume*);
 w – стінка (*wall*).

Розділ 1. МЕХАНІЗМ І КІНЕТИКА ПРОТІКАННЯ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОЇ РЕАКЦІЇ НА МЕТАЛЕВОМУ КАТАЛІЗАТОРІ

§1.1. Особливості протікання гетерогенно-каталітичних реакцій

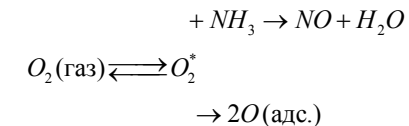
Гетерогенним каталізом прийнято називати збільшення швидкості хімічної реакції між газоподібними речовинами при дії каталізаторів, утворюючих самостійну фазу і відокремлених від реагуючих речовин межею розділу. Каталітична реакція протікає зазвичай на поверхні твердого каталізатора і обумовлена активацією молекул реагентів при взаємодії з поверхнею [24-34].

Прийнято вважати, що гетерогенні каталітичні реакції протікають, принаймні, через п'ять основних стадій: масоперенос реагуючих компонент до поверхні каталізатора; адсорбція газоподібних реагентів на поверхні; хімічна реакція на поверхні з утворенням активованих проміжних сполук і їх розпад з появою продуктів реакції; десорбція газоподібних продуктів і масоперенос продуктів реакції від поверхні каталізатора в газоподібну фазу.

Прискорююча дія гетерогенного каталізатора пов'язана з екзотермічним процесом адсорбції активного комплексу на каталізаторі. Для протікання реакції на поверхні твердих каталізаторів необхідне виникнення хемосорбції. На хемосорбцію чинять вплив фізичний стан поверхні і її хімічний склад. Поверхня каталізатора неоднорідна і хімічні реакції протікають лише на певних ділянках поверхні. Ці ділянки зазвичай називають активними ділянками або активними центрами. Слід зазначити, що хемосорбція обмежена утворенням мономолекулярного шару і, таким чином, є однією із стадій реакції на поверхні, оскільки валентні сили швидко убувають із збільшенням відстані.

Для участі в послідовних каталітичних перетвореннях хемосорбована частинка (атом, молекула) повинна бути активована, тобто переведена в більш реакційно здатний (в порівнянні з початковим) стан. Цей процес може вимагати витрати енергії (подолання енергетичного бар'єру), протікати поволі і виявитися лімітуючою стадією гетерогенного каталізу (активована адсорбція).

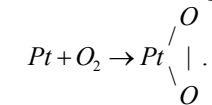
У багатьох процесах гетерогенного каталізу адсорбція реагуючих речовин на поверхні каталізатора відбувається через утворення так званого передсорбційного стану, або прекурсора, яке далі або бере участь в каталізі, або перешкоджає йому. Прикладом може бути утворення на поверхні слабо зв'язаного прекурсора O_2^* , що дифундує до різних активних центрів, на яких він може або перейти в міцно адсорбований атомарний кисень, або взаємодіяти, наприклад, з молекулою NH_3 , адсорбованою на Pt :



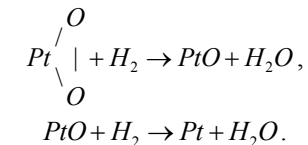
На атомарно чистих поверхнях металів (вільних від адсорбованих частинок) всі атоми (їх число $\sim 10^{19} \text{ м}^{-2}$) є активними центрами.

Для каталітичного перетворення на поверхні каталізатора можливе застосування так званого ударного механізму, коли частинка активного компоненту з газової фази стикається з адсорбованою на поверхні частинкою, утворюючи продукти реакції.

Склад активного центру визначається насамперед числом і типом зв'язків молекул, що розриваються, в первинному акті активації, який і задає подальший перебіг процесу. Так, для окислювальних процесів на платині характерне утворення проміжного з'єднання пероксидного типу по схемі



Після цього, наприклад, при окисленні водню, відбувається передача активного кисню молекулі H_2 :



Оскільки активація кисню відбувається при взаємодії молекули O_2 з одним атомом металу, активний центр має найбільш просту одноатомну структуру.

Для утворення сполуки PtO_2 необхідно, щоб атом платини володів двома вільними валентностями. Зовнішня електронна оболонка атома платини може знаходитися в станах $5d^9 6s^1$, $5d^{10} 6s^0$ і $5d^8 6s^2$. Перше з цих станів володіє двома вільними валентностями, які служать для утворення проміжного з'єднання. Два останніх неактивні, але не унеможливлено їх активування за рахунок теплоти утворення проміжного з'єднання (PtO_2 $\Delta H = -30 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Масивний металевий каталізатор працює тільки своєю поверхнею, яка складає по кількості діючої речовини нікчемну частку всієї маси каталізатора. Тому вже давно почали використовувати адсорбційні каталізатори, що готуються нанесенням тонкого шару активної речовини на каталітично інертний носій. Як носії найчастіше використовують речовини з високорозвинутою поверхнею: вугілля, пемза, кизельгур, скло, фарфор та ін.

Для величезної більшості каталізаторів, попереднє їх прогрівання, починаючи з деякої, характерної для кожного каталізатора температури, приводить до пониження, а при подальшому збільшенні температури прогрівання – і до повної втрати активності. Відбувається, як то кажуть, «спікання» каталізатора. Носій перешкоджає спіканню, підвищуючи термін і температурний інтервал дії каталізатора. Завдяки цьому виявляється можливим у багатьох випадках підвищувати температуру проведення процесу, прискорюючи його і підвищуючи вихід продукту реакції.

Існують два основні механізми каталітичного перетворення на поверхні каталізатора.

У разі **механізму Ленгмюра-Хіншельвуда** в реакції беруть участь тільки адсорбовані частинки, а швидкість реакції пропорційна ступеню заповнення θ поверхні (часткам поверхні, зайнятих адсорбованими частинками). При цьому передбачається, що адсорбція на будь-якій її ділянці проходить з однаковим тепловим ефектом і має місце тільки взаємодія між адсорбуючою молекулою і поверхнею адсорбенту (каталізатора); між собою молекули в адсорбційному шарі не взаємодіють.

При малому тиску і малих значеннях θ реакція має перший порядок, тобто $W = k'bp$. При великому парціальному тиску і сильній адсорбції спостерігається нульовий порядок реакції, тобто $W = k'$. Тут b – коефіцієнт адсорбції, p – парціальний тиск молекул активного компонента k' – константа реакції.

Для каталітичного перетворення на поверхні каталізатора можливе застосування так званого **ударного механізму (механізму Ріділа-Ілі)**, коли частинка активного компонента A з газової фази стикається з адсорбованою на поверхні частинкою B , утворюючи продукти реакції. В цьому випадку реакція має перший порядок і її швидкість визначається як

$$W = k'p_A\theta_B = k\rho_g Y_A,$$

де p_A – парціальний тиск реагенту A , ρ_g – густина газової суміші, Y_A – масова частка компоненту A в суміші, k – константа хімічної реакції, м/с.

Як правило, для гетерогенного каталізу необхідно, щоб одна з молекул перейшла в стан слабкої адсорбції і дифундувала до другої молекули. Елементарною стадією каталізу при цьому може бути саме поверхнева дифузія.

Крива потенціальної енергії для гомогенного процесу має звичайний вигляд, піднімаючись на величину енергії активації $E_{гом}^a$ і знижуючись до рівня енергії кінцевих продуктів. В випадку гетерогенного процесу спочатку відбувається адсорбція вихідних речовин, яким відповідає енергія активації $E_{адс}^a$. Оскільки адсорбція являється екзотермічним процесом, $\Delta H_{адс}$ від'ємна і система в цілому переходить на більш низький енергети-

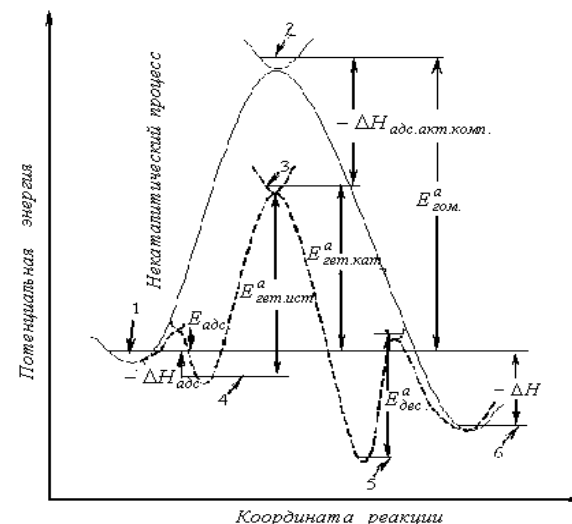


Рис. 1.1. Залежність потенціальної енергії від координати гетерогенно-каталітичної реакції, що протікає на поверхні твердого каталізатора

чний рівень. Для того, щоб відбулася реакція, повинен утворитися активний комплекс з енергією активації $E_{гет.исп}^a$, адсорбований на поверхні каталізатора. Важко стверджувати в яких співвідношеннях знаходяться $E_{гом}^a$ та $E_{гет.исп}^a$. Після переходу через потенціальний бар'єр на поверхні каталізатора знаходяться адсорбовані продукти реакції. Потім, з енергією активації $E_{адс}^a$, відбувається десорбція в газову фазу. Тепловий ефект гетерогенної реакції рівний тепловому ефекту гомогенної реакції. Між тим в гетерогенному процесі енергетичний рівень активного комплексу знижений в порівнянні з гомогенним на величину теплоти адсорбції активного комплексу на даному каталізаторі $\Delta H_{адс.акт.компл.}$. Таким чином, знайдена в досліді по рівнянню Арреніуса енергія активації, так звана «уявна» енергія активації $E_{гет.уяв}^a$, менша $E_{гом}^a$ на $\Delta H_{адс.акт.компл.}$, тобто

$$E_{гет.уяв}^a = E_{гом}^a - Q_{адс.акт.компл.}$$

Що ж стосується, так званої «уявної» енергії активації гетерогенної реакції, то вона зв'язана з теплотою адсорбції початкових речовин. Якщо прийняти, що передекспоненційні члени в виразах для констант швидкості

гетерогенної та гомогенної реакцій рівні, то вирази для цих констант приймуть вигляд:

$$k_{\text{гом}} = k_{0\text{гом}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{гом}}^a}{R \cdot T}\right) \quad \text{і} \quad k_{\text{гет.уяв.}} = k_{0\text{гет.уяв.}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{гет.уяв.}}^a}{R \cdot T}\right),$$

а зростання швидкості, що досягається в гетерогенній каталітичній реакції, в порівнянні з гомогенною реакцією буде рівне

$$\frac{k_{\text{гет.уяв.}}}{k_{\text{гом.}}} = \frac{\exp\left(-\frac{E_{\text{гет.уяв.}}^a}{R \cdot T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_{\text{гом.}}^a}{R \cdot T}\right)} = \exp\left(\frac{E_{\text{гом.}}^a - E_{\text{гет.уяв.}}^a}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{адс. акт. ком.}}}{R \cdot T}\right)$$

Прискорююча дія гетерогенного каталізатора пов'язана з екзотермічним процесом адсорбції активного комплексу на каталізаторі. Проте не слід забувати, що цей результат отриманий в припущенні, що передекспоненціальні члени в обох випадках (гомогенна і гетерогенна реакції) рівні. Енергії активації змінюється мало, і практично можна було б прийняти для них деяку середню величину. Швидкості процесу, віднесені до рівних поверхонь каталізаторів, різняться в 10 разів. Ця різниця цілком може бути віднесена за рахунок передекспоненціальних членів. Пояснити таку розбіжність можна виходячи з припущення, що активна не вся поверхня каталізатора, а тільки окремі її ділянки, так звані активні центри. Число цих центрів може бути різним для різних активних зразків і, відповідно, буде різна швидкість процесу, не дивлячись на наближену рівність енергії активації.

Таким чином, приходимо до висновку, що окрім прискорюючого ефекту адсорбційної спорідненості каталізатора робить вплив число активних центрів на поверхні каталізатора, що позначається на величині передекспоненціального множника у виразі для константи швидкості реакції. Енергії активації однієї і тієї ж реакції різні на різних каталізаторах.

Згідно молекулярно-кінетичної теорії передекспоненціальний множник в законі Арреніуса визначається як

$$k_0 = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}, \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Наприклад, якщо розглядати реакцію окислення аміаку з киснем на платині, для аміаку молекулярна маса $M = 0.017$ кг/міль. У результаті маємо $k_0 = 279$ м/с. Отримане значення k_0 істотно нижче за реальні значення.

Пояснити це можна наступним. У молекулярно-кінетичній теорії від енергії активації розуміється мінімальна кінетична енергія активної молекули, що приводить до хімічного реагування. Проте, як відмічено раніше

ше в дослідах зазвичай визначають «уявну» енергію активації, яка відрізняється від істинної на величину теплоти адсорбції кисню (рис.1.1):

$$E_{\text{уяв.}} = E - Q_{\text{адс.}}$$

де $Q_{\text{адс.}} = -\Delta H_{\text{адс.}} = 42$ кДж/моль – теплота адсорбції кисню на платині.

Фактично це означає, що частина кінетичної енергії витрачається на від'єднання адсорбованого кисню для участі в реакції.

Тоді закон Арреніуса представиться у вигляді:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{Q_{\text{адс.}}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Тоді величина уявного передекспоненціального множника рівна

$$k_{0\text{уяв.}} = k_0 \exp\left(\frac{Q_{\text{адс.}}}{RT}\right) = 279 \exp\left(\frac{42000}{8.31 \cdot 1000}\right) = 4.4 \cdot 10^4 \text{ (м/с)}.$$

Метали зазвичай значно активніше за оксиди і володіють більш універсальною каталітичною дією, хоча, як правило, менш селективні [23-26, 34-51]. Найбільш універсальні метали VIII групи періодичної системи, особливо *Pt* і *Pd*, що каталізують різні реакції окислення, гідрування, дегідрування і т.д. при низьких температурах (кімнатної та нижчих). Каталітична активність визначається електронною конфігурацією і симетрією *d*-орбіталей поверхневих атомів. У хімічній взаємодії з молекулами реагуючих на поверхні речовин беруть участь тільки ті *d*-орбіталі, які направлені від поверхні назовні і мають однакову групу симетрії з молекулярними орбіталями реагентів.

§1.2. Платиновий каталізатор окислення аміаку

В даний час єдиним промисловим способом виробництва азотної кислоти є спосіб, заснований на розчиненні у воді оксидів азоту, отриманих шляхом каталітичного окислення аміаку. У зв'язку з цим визначальною стадією всього виробництва вважають каталітичну конверсію аміаку в контактних апаратах, конструкція яких безперервно удосконалюється. Вдосконалення виробництва азотної кислоти включає також питання підбору нових покращених каталізаторів.

Сплави платини з деякими металами платинової групи (*Pd*, *Rh*) є неперевершеними каталізаторами для виборчого окислення аміаку в оксид азоту. Їх використовують у вигляді сіток різних розмірів, завдяки чому створюється велика поверхня каталізатора в конвекторі при відносно малій витраті платини. Зазвичай застосовують сітки з діаметром дроту 45 – 90 мкм.

Площа сітки, не зайнята дротом, складає приблизно 50 – 60 % загальної площі. При виготовленні сіток з дроту іншого діаметру число сплетень змінюють так, щоб вільна площа сітки залишалася в вказаних межах.

Таблиця 1.1. Характеристика каталізаторних платинових сіток

Діаметр дроту, мкм	Число сплетіння на 1 м ² сітки, 10 ⁴	Маса 1 м ² сітки, г	Площа поверхні ниток на 1 мг сітки, м ²	Вільна поверхня, %	Вільний об'єм, %
50	3600	505	1.884	49.0	72.9
60	1024	389	1.206	65.3	69.8
70	1024	529	1.407	60.2	64.8
90	1024	876	1.810	50.7	54.8

Платинові каталізатори мають порівняно велику робочу площу поверхні, яка складається з площі поверхні всіх ниток сітки, що приходяться на масу 1 м² сітки каталізатора. В процесі роботи каталізатора в контактному апараті фактична площа поверхні дроту зростає в десятки разів, проте всі розрахунки ведуть на початкову поверхню. В табл. 1.1 дана характеристика деяких каталізаторних сіток, які використовуються в промисловості [114].

Платина, призначена для виготовлення каталізатора, не повинна містити залізо, оскільки в присутності навіть 0.2 % *Fe* значно знижується вихід оксиду азоту. Чиста платина при високих температурах швидко руйнується, і її найдрібніші частинки несуться з потоком газу. Додаток родію до платини підвищує механічну міцність, збільшує термін служби сітки і каталізатор стає стійкішим в умовах експлуатації при підвищеній температурі. Паладій трохи здешевлює каталізатор і ненабагато (на 1 – 2%) підвищує його активність. Його додаток призводить до невеликого зниження механічної міцності каталізатора, проте його активність виявляється при декілька знижених температурах. Термін служби платинових сіток – рік-півтора.

Поширення набули каталізаторні сітки наступного складу % (мас.): *Pt* – 92.5; *Pd* – 4; *Rh* – 3.5 (для роботи при атмосферному тиску); *Pt* – 92.5; *Rh* – 7.5 (для роботи при підвищеному тиску). Цим сіткам притаманна висока активність, вибірковість. Вони мають хорошу механічну міцність і в короткий термін легко піддаються регенерації. Каталітичні сітки зазвичай є сплавом наступного складу: 95 % платини – 5 % родію або 90 % платини – 10 % родію. Останній сплав переважний для проведення реакції при високих температурах і тиску.

Платинові каталізатори чутливі до деяких домішок, що містяться в початковому газі. Так, наявність в газі 0.00002 % *PH₃* знижує ступінь конверсії до 80 %. Менш сильними отрутами є *H₂S*, пари ацетилену *C₂H₂*, змащувальних масел, оксиди заліза і інші речовини. Регенерують сітки, обробляючи їх 10–15 % розчином *HCl* при 60 – 70 °С протягом 2 годин. Потім сітки ретельно промивають дистильованою водою, сушать і прожарюють в полум'ї водню. В процесі роботи змінюється фізична структура

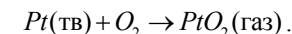
сіток і зменшується механічна міцність сплаву, що збільшує втрати металу і скорочує термін служби каталізатора.

Платинові каталізатори прискорюють багато інших практично важливих реакцій: гідратування жирів, циклічних і ароматичних вуглеводнів, олефінів, альдегідів, ацетилену, кетону, окислення *SO₂* в *SO₃* в сірчанокислотному виробництві. Їх використовують також при синтезі вітамінів і деяких фармацевтичних препаратів.

Не менш важливі платинові каталізатори в нафтопереробній промисловості. За їх допомогою отримують високооктановий бензин, ароматичні вуглеводні і технічний водень з бензинових і лігроїнових фракцій нафти. Тут платину зазвичай використовують у вигляді мілкодисперсного порошку, нанесеного на оксид алюмінію, кераміку, глину, вугілля, тощо. В цій галузі працюють і інші каталізатори (алюміній, молібден), але у платинових – незаперечні переваги: велика активність і довговічність, висока ефективність.

Ще одним великим споживачем платини стала автомобільна промисловість, де каталітичні властивості цього металу використовуються для допалювання і знешкодження вихлопних газів.

Свіжа платинова сітка не проявляє високої активності. Проте протягом декількох перших днів роботи відбувається істотна перебудова макроструктури металу, в результаті якої на його поверхні утворюються нарости і тріщини. Він стає шорстким, а його активність при цьому істотно зростає. Такому перетворенню піддаються насамперед верхні сітки, на яких в основному і відбувається реакція. Тому в структурі поверхонь активних сіток спостерігаються істотні відмінності. Електронно-мікроскопічні дослідження показують, що процес перебудови активної поверхні каталізатора відбувається постійно протягом всього часу роботи каталізатора. Ця перебудова є наслідком самої реакції, оскільки вона не відбувається при таких же температурах в атмосфері лише одного аміаку або кисню. В ході процесу спостерігається втрата платини, що йде практично з постійною швидкістю і обумовлена в основному реакцією утворення газоподібного оксиду платини:



Тиск пари металевої платини (наприклад, $8.9 \cdot 10^{-7}$ Па, 1570°C) дуже низький для того, щоб безпосереднє її випаровування було значним.

Зменшення виходу цільового продукту може викликатися також забрудненнями сітки залізом (залізо гарний каталізатор розкладання аміаку), що потрапляє на неї з технологічного устаткування або при її виготовленні. Навіть невеликі концентрації поверхневого заліза приводять до істотної зміни каталітичної активності.

У пошуках заміни платинових каталізаторів вивчалася активність в реакції окислення аміаку різних твердих контактів [34-37, 75]. З великого

числа запропонованих оксидних (неплатинових) каталізаторів жоден не знайшов самостійного промислового застосування, деякі з них мають високу активність на початку роботи, але знижують її в процесі експлуатації і термін їх служби не перевищує 2 - 3 місяців. Крім того, деякі каталізатори працюють у вузькому інтервалі температур.

Відомі каталізатори окислення аміаку, що складаються з 90 % Fe_2O_3 , 5 % Mn_2O_3 і 5 % Bi_2O_3 . З цієї ж метою використовувався також оксид кобальту, як в чистому вигляді, так і в комбінації з іншими оксидами, зокрема оксидами заліза і хрому. Активною формою в них є, мабуть, оксид $Co_3(II, III)$, який відновлюється в неактивний оксид $Co(II)$ при вмісті аміаку в повітрі більше 7 %.

Як заміна однієї платинової сітки (з трьох) під атмосферним тиском використовувався шар залізо-хромового каталізатора (93 % Fe_2O_3 + 7 % Cr_2O_3). Ступінь конверсії аміаку на такому двоступінчатому каталізаторі складає 96 - 97 %, як і на трьох платинових сітках. Залізо-хромовий каталізатор є дешевим і простим за способом приготування.

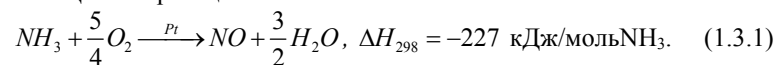
Проте, основний компонент залізо-хромового каталізатора, оксид заліза Fe_2O_3 , при температурах вище 800 °C переходить в неактивну форму Fe_3O_4 , що приводить до його дезактивації.

Найбільш перспективним напрямом вирішення питання приготування активного і термостабільного каталізатора слід вважати використання тугоплавких оксидних матеріалів в якості основного компоненту. Такою основою міг бути оксид хрому(III), який має температуру плавлення 2340 °C і зберігає при цьому постійний стехіометричний склад. В якості промоторів найцікавіші результати були отримані з оксидами літію, берилію і рідкоземельних елементів (РЗЕ), які зробили позитивний вплив на термостійкість і селективність оксиду хрому (III).

Проте всі ці системи економічно значно менш вигідні, чим каталізатори на основі платини.

§1.3. Механізм окислення аміаку на платині

Окислення аміаку на частинці каталізатора (платина) є класичним прикладом гетерогенно-каталітичної реакції, вивчення якої не припиняється [52-71]. У сучасному виробництві окислення аміаку здійснюється повітрям. Суміш аміаку і повітря пропускають зверху вниз через шар тонких сіток з платинових сплавів (сплав $Pt-Rh-Pd$) під тиском в інтервалі 0.1 - 0.9 МПа. Цільова реакція:



На цьому каталізаторі в лабораторних умовах можна окислити 98 - 99 % початкового аміаку, в промисловості - 97 - 98 % до оксиду азоту (II).

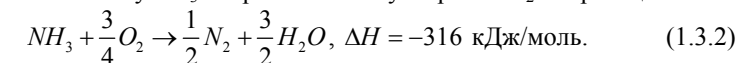
Платиноїдний каталізатор протягом тривалого часу зберігає свою активність, володіє достатньою термостійкістю і механічною міцністю, легко регенерується [115].

Стехіометрія реакції (1.3.1) відповідає вмісту 14.2 % аміаку в повітрі, проте його вибухонебезпечна концентрація при тиску 0.8 МПа дорівнює 12.4 мол. %, а при 0.1 МПа навіть декілька вище. Тому концентрація аміаку в установках високого тиску зазвичай не перевищує 11%, а в установках, що працюють при атмосферному тиску, - 13.5 %. В такій суміші вміст кисню майже в 2 рази перевищує стехіометричне. Тому іноді суміш додатково збагачують киснем. Реакція супроводжується інтенсивним виділенням тепла, йде з надзвичайно високою швидкістю, лімітується процесами масопередачі і повністю закінчується вже приблизно за 1 мс або навіть швидше. Передбачається, що в ході реакції утворюються такі проміжні частинки, як NH , HNO і NH_2OH , проте в цілому про механізм реакції відомо досить мало.

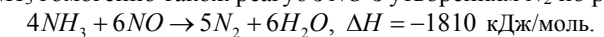
В виробництві азотної кислоти [24, 72] для ініціації цільової реакції необхідно нагрівати каталізатор до необхідної температури. При цьому температура в реакторі піднімається до стаціонарного значення, яке завжди значно вище за температуру запалення реакції. Каталітичне окислення аміаку на платинових сітках проводять при атмосферному тиску з подальшим підвищенням тиску газоподібних продуктів реакції, які охолоджують. NO в охолодженій суміші гомогенно окислюється до NO_2 . Далі NO_2 поглинається водою, що супроводжується його окисленням з утворенням HNO_3 .

Підвищення тиску збільшує швидкість переносу NH_3 і O_2 до поверхні каталізатора і, отже, збільшує швидкість реакції, що дозволяє зменшити кількість каталізатора і розміри реактора. Проте при використанні надмірного тиску в оптимальних умовах селективність реакції декілька знижується, а втрати платини збільшуються. Втрати платини обумовлені утворенням і випаровуванням оксиду платини та механічними втратами. При окисленні аміаку під атмосферним тиском втрати складають 0.05 - 0.15 г, а при тиску 0.716 МПа - 0.25-0.30 г на 1 т азотної кислоти.

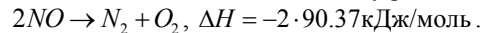
При тиску 0.8 МПа оптимальна температура платинових сіток складає 920 - 940 °C, а при атмосферному тиску - 810 - 850 °C. При тиску від 0.7 до 0.9 МПа вихід рівний близько 95 %, а при атмосферному тиску - від 97 до 98 %. Решта аміаку NH_3 витрачається на утворення N_2 по реакції:



Аміак NH_3 гомогенно також реагує з NO з утворенням N_2 по реакції:



Ця побічна небажана реакція посилюється, якщо в газовому потоці, що проходить через шар сіток, утворюються завихорення, що зменшують ймовірність контакту молекул NH_3 з поверхнею каталізатора. Тому, щоб унеможливити утворення вільного простору між сітками, їх укладають в шар дуже ретельно. При дуже малих швидкостях потоку газової суміші деяка кількість NO може піддаватися каталітичному розкладанню:



Темкін і Апелъбаум вперше показали, що в промислових умовах окислення аміаку відбувається в зовнішньо-дифузійній області [116, 117]. При надлишку кисню концентрація аміаку біля поверхні каталізатора набагато менша його концентрації в газовій фазі і швидкість визначається швидкістю дифузії аміаку до поверхні каталізатора. Виміряна швидкість вступу аміаку в реакцію виявилася близькою до швидкості його дифузії, розрахованої в припущенні, що концентрація аміаку у поверхні дорівнює нулю. Різниця температур сіток і початкової газової суміші близька до величини так званого адіабатичного розігрівання. Вказані величини повинні співпадати, якщо коефіцієнт дифузії аміаку дорівнює коефіцієнту температуропровідності газової суміші (при нехтуванні втратою тепла випромінюванням).

У роботі [118] вперше показано, що окисел азоту утворюється на поверхні каталізатора, тобто є первинним продуктом. Встановлено, що при 900°C і тиску близько 10 мм.рт.ст. у надлишку кисню швидкість окислення аміаку на платині пропорційна тиску аміаку і не залежить від тиску кисню. Звідси був зроблений висновок, що реакція відбувається при ударі молекули аміаку об поверхню платини практично повністю покриту киснем, тобто по ударному механізму. Зіставлення швидкості реакції з числом ударів молекул аміаку об поверхню показало, що приблизно один з 20 ударів об поверхню приводить до реакції.

Дослідження реакції окислення аміаку на платині методом молекулярних пучків [119] показало, що число ударів молекул O_2 і NH_3 об поверхню було еквівалентне тиску близько 10 мм рт.ст. Єдиними азотомісними продуктами були NO і N_2 . Швидкість утворення окислу азоту проходить через максимум при збільшенні тиску аміаку. Був зроблений висновок про те, що реакція відбувається через взаємодію на поверхні адсорбованого кисню з адсорбованим аміаком, тобто по адсорбційному механізму. Автори приймають, що на поверхні кисень, адсорбований без дисоціації, реагує з фрагментом, з утворенням окислу азоту і води.

Кучаєв і Нікітушина [120, 121] досліджували кінетику і механізм окислення аміаку на платині при тиску близько 10 мм.рт.ст. і температурах $330\text{--}600^\circ\text{C}$ з використанням методу вторинної іонно-іонної емісії та із застосуванням ізотопу O . Продуктами реакції в цих умовах були NO , N_2 і

H_2O . Було встановлено, що кінетика окислення аміаку аналогічна кінетиці окислення водню і окислу вуглецю на платині в схожих умовах [55, 122].

При сталому тиску кисню є дві області тиску аміаку, область I і область II, реакції, що істотно розрізняються по залежності швидкості, від парціального тиску початкових речовин. До деякого тиску аміаку (область I), швидкість витрачання кисню не залежить від його тиску і пропорційна тиску аміаку. В області II швидкість витрачання кисню стає пропорційною його тиску і перестає залежати від тиску аміаку. В області I утворюється переважно окисел азоту. При переході в область II різко зростає швидкість утворення азоту і падає швидкість утворення окислу азоту. Значення граничного тиску аміаку пропорційне тиску кисню. Вивчення ізотопного обміну в молекулярному кисні показало, що області I і II істотно розрізняються по заповненню поверхні адсорбованим киснем: в області I воно значне, а в області II – мале. Приведені експериментальні дані можуть бути інтерпретовані в рамках моделі простої адсорбції, проте при цьому необхідне припущення, що механізм включає два маршрути реакції: ударний і адсорбційний. З адсорбованими атомами кисню реагують як молекули аміаку при ударі з газової фази, так і молекули аміаку, адсорбовані на платині.

Ільченко і Голодець [55, 56] досліджували окислення аміаку на платині при атмосферному тиску і низьких температурах, до 230°C . У цих умовах утворення окису азоту NO не спостерігали, поряд отримували закис азоту N_2O . Дослідження [54, 55] були спрямовані на з'ясування кінетики і механізмів протікання основних гетерогенних реакцій при низькотемпературному (в кінетичній області) окисленні аміаку на платині.

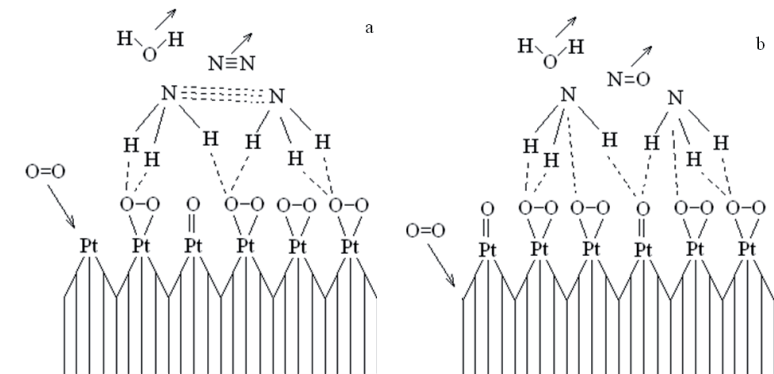


Рис. 1.2. Схема окислення аміаку на платині: суцільні зв'язки, які виникли раніше; пунктир – зв'язки, які виникли; а) низькі температури; б) високі температури

В роботах Борелко зі співробітниками [123] висловлено припущення, що окислення аміаку на платині приводить до появи на поверхні надрівноважної концентрації атомів платини, що відрізняються від атомів на регулярній поверхні і що є активними центрами цієї реакції.

Таким чином, експериментальні дослідження окислення аміаку з киснем повітря на платині показали, що воно протікає з паралельним утворенням азотовмісних продуктів. Основним продуктом реакції є молекулярний азот N_2 при температурах 425 – 475 К. Зі зростанням температури в продуктах реакції з'являється закис азоту N_2O , проте його частка істотно менша, ніж азоту [55, 56]. При температурах вище 600 К починається утворення окислу азоту NO , частка якого швидко росте і при температурах 1000 – 1300 К основним продуктом є NO . Причому хімічна реакція протікає в зовнішній дифузійній області. Це підтверджується теоретичними дослідженнями, проведеними на кафедрі теплофізики ОНУ імені І.І. Мечникова [73-74].

Таким чином, механізм протікання реакції окислення аміаку з киснем на платині представляємо у вигляді наступної схеми (рис. 1.2). Окислювач (кисень), який знаходиться в надлишку, швидко адсорбується на поверхні каталізатора. Згідно ударному механізму, молекула горючого компонента (аміаку) стикається з адсорбованою на поверхні молекулою кисню, утворюючи продукти реакції (рис. 1.2).

При низьких температурах (рис.1.2а) швидкість дифузії аміаку до поверхні платини, покритої киснем, невисока. Атоми водню утворюють нові зв'язки з адсорбованою молекулою кисню з утворенням молекул води. При цьому азот азоту утворює зв'язок з таким же атомом азоту з утворенням молекули N_2 .

При високих температурах (рис. 1.2b) швидкість дифузії молекули аміаку висока. Тому при її ударі об поверхню платини атом азоту здатний самостійно утворити зв'язок з адсорбованим атомом кисню з утворенням молекули NO .

В кожному з цих випадків швидкість гетерогенно-каталітичної реакції визначається кількістю активних ударів молекул аміаку об поверхню платини і, отже, прямо пропорційна відносній масовій концентрації горючого компонента, при його в надоліку в газі. При протіканні цієї реакції виділяється енергія, яка йде на нагрівання каталізатора.

§1.4. Механізм окислення водню на платині

Реакція окислення водню на гетерогенних каталізаторах є важливим модельним процесом, дослідження якого сучасними методами дало цінний матеріал для виявлення характеру стадійних механізмів в гетерогенному каталізі [34, 35, 76-81]; обґрунтування гетерогенно-гомогенного лан-

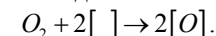
цюгового механізму; встановлення визначального значення енергії зв'язку кисень – каталізатор в окислювальному каталізі; виявлення неоднотипності каталізаторів різних типів.

В даний час одне з технічних застосувань реакції полягає в очищенні водню від домішок кисню і очищенні кисню від домішок водню з подальшим видаленням води, що утворюється. На взаємодії кисню з розрахованою кількістю водню у присутності каталізатора засновано також очищення від домішок водню і кисню одночасно (таких газів, як аргон).

Для видалення домішки кисню з сумішей, що містять великий надлишок водню (водень, азотоводнева суміш), застосовують нікелеві каталізатори. Для каталітичного очищення інертних газів від кисню при низьких температурах використовують паладієві контакти. Очищення кисню від домішок водню проводять на платинових каталізаторах. Паладієві і платинові контакти зазвичай наносять на поруваті носії (силікагель, Al_2O_3 та ін.); вміст металу зазвичай складає 0.1 – 3%.

У зв'язку з розвитком космічних польотів каталітичне окислення водню представляє інтерес як одне з можливих джерел енергії, за рахунок якої рухається ракета. Слід також вказати на певне значення реакції каталітичного окислення водню для створення паливних елементів.

В механізм каталітичного окислення водню (рис. 1.3) на металах платинової групи входить утворення на поверхні хемосорбованих атомів кисню. Дисоціативна хемосорбція кисню на чистих поверхнях металів протікає з досить великою швидкістю згідно зі схемою



В результаті цього процесу на поверхні платини швидко утворюються

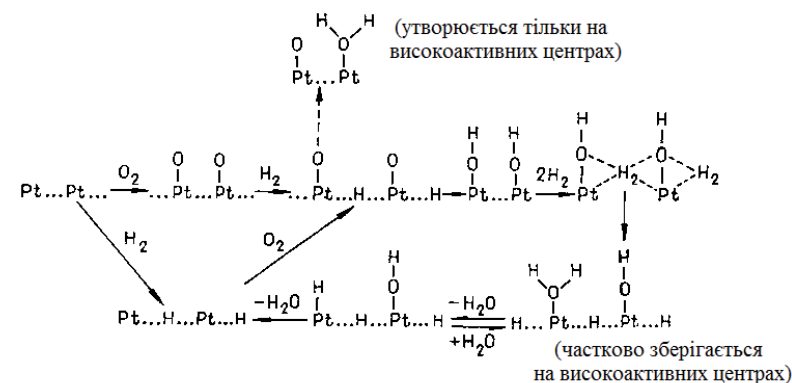
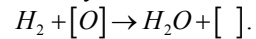


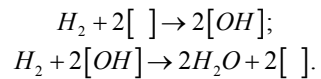
Рис. 1.3. Схема окислення водню на платині

сполуки пероксидного типу PtO_2 – один атом платини пов'язаний з двома атомами молекули кисню, між якими також є один зв'язок. Активна молекула водню, стикаючись з адсорбованим атомом кисню, може реагувати з утворенням води і створити кисневу вакансію:



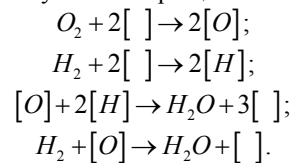
Такий механізм найбільш ймовірний при надлишку кисню і малих домішок водню в газовій суміші.

При еквівалентних кількостях водню і кисню і наявності вільних центрів на поверхні платини молекули водню спочатку реагують з адсорбованими молекулами кисню з утворенням гідроксилів, які потім, взаємодіючи з активною молекулою водню з газової фази, дають продукт реакції – воду і кисневі вакансії:



На платинових каталізаторах водень вступає в реакцію, як в молекулярній, так і атомарній формі.

Це можна описати наступними спрощеними схемами:



На основі такого опису можна пояснити такі ефекти, пов'язані з окисленням водню, як неоднозначність стаціонарних станів (гістерезис) при

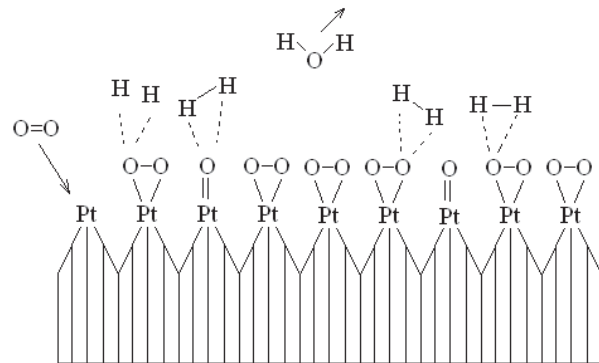


Рис. 1.4. Спрощена схема окислення водню на платині: суцільні лінії – зв'язки, які виникли раніше; пунктир – зв'язки, які виникають

проведенні реакції на платині і нікелі, виникнення в певних умовах коливального режиму реакції.

В рамках ударного механізму каталітичне окислення малих домішок водню можна представити в спрощеному вигляді (рис. 1.4), аналогічно, як і для аміаку (рис. 1.2). В результаті адсорбції молекул кисню, що знаходиться в надлишку в повітрі, на поверхні платинового каталізатора утворюється активований комплекс. Гетерогенно-каталітична реакція відбувається в результаті «зіткнення» молекул водню (аміаку) з адсорбованими молекулами кисню, продукти реакції якої відходять від поверхні.

Розділ 2. ТЕРМОХІМІЧНІ ГАЗОАНАЛІЗАТОРИ

§2.1. Тепловий гістерезис при гетерогенно-каталітичних реакціях

Тепловий гістерезис полягає в тому, що фізична величина, наприклад, температура каталізатора і, пов'язана з нею, швидкість хімічної реакції, неоднозначно залежать від режимного параметра (концентрації активного компоненту, температури газового середовища, сили струму, що протікає через нитку каталізатора, і т. д.). Для одного і того ж режимного параметра залежно від початкових умов може спостерігатися або велике, або мале значення швидкості хімічної реакції. Прикладів температурного гістерезису в гетерогенному каталізі відомо немало. Гістерезисні ефекти спостерігалися в реакціях окислення чадного газу CO [82-85], метану CH_4 , бензолу C_6H_6 , водню H_2 , аміаку NH_3 [32, 86-89].

У роботах [87-88] проводився аналіз експериментальних результатів окислення чадного газу CO , гідрування CO і пропилену на нікелевому, мідному і паладієвому каталізаторах. В результаті спостережень було встановлено, що гістерезис спостерігався тільки для екзотермічних реакцій. Чим більше теплота реакції, тим сильніше гістерезис. Розгляд ендотермічних хімічних реакцій і реакцій з малими тепловими ефектами показав на відсутність теплового гістерезису.

Наприклад, у разі каталітичного окислення ангідриду сірки (SO_2) при великому його надлишку [81] в чистому кисні на платиновому каталізаторі (відносна об'ємна концентрація кисню в потоці складала 13%) тепловий гістерезис досить слабкий, що пояснюється порівняно малим тепловим ефектом і, отже, невеликим перегрівом активних центрів на поверхні каталізатора.

Для дослідження кінетики гетерогенно-каталітичних газових реакцій, що йдуть на металевих каталізаторах, застосовується термографічний метод. Він заснований на вимірюванні температури каталізатора, поміщеного в газову суміш з певним складом і температурою [52 – 54, 81, 86]. Необхідний температурний режим поверхневої каталітичної реакції встановлюється пропусканням через нитку каталізатора електричного струму певної величини. Для створення рівнодоступної поверхні нитки каталізатора в [81], її розташовували перпендикулярно напрямку потоку. Кільцеве положення нитки сприяло рівномірному розподілу коефіцієнта тепловіддачі і температури впродовж дроту, оскільки у такому разі вона по всій довжині омивається газом з однаковою локальною швидкістю. Тепловтрати через контакти нитки зводяться до мінімуму за рахунок значного співвідношення довжини провідника до його діаметру (понад 1000). Дослідження залежності опору нитки від сили струму показав, що вище певного значення сили струму температура каталізатора внаслідок хімічної реакції підвищується. Підвищення відбувалося не стрибкоподібно, а плавно.

На подібній установці Бубен [32, 89] вивчав теплові гістерезисні явища на прикладі реакції окислення водню і аміаку в повітрі на платиновому провіднику. При температурі каталізатора вище за критичне значення (температура займання) починається самоприскорення реакції і після деякого періоду індукції встановлюється стаціонарний режим, що характеризується високою температурою і, отже, значною швидкістю реакції. В цьому випадку незначне пониження температури каталізатора не приводило до помітного падіння швидкості хімічної реакції. Згасання, тобто різке падіння швидкості хімічної реакції, відбувається при температурі, меншій, ніж температура займання, і повторно запалити можна тільки при повторному збільшенні температури. При більшій концентрації горючого компоненту може не спостерігатися згасання навіть при припиненні нагрівання електричним струмом. Такі явища спостерігаються також і за ізо-термічних умов. Ці умови в процесі займання і згасання хімічної реакції на поверхні каталізатора реалізуються підтримкою рівності температур каталізатора і навколишнього середовища [53].

§2.2. Термохімічні газоаналізатори горючого газу

Термокаталітичні датчики завдяки простоті своєї конструкції є економічно вигідним рішенням для контролю витоків горючої пари і газів.

Принцип дії термокаталітичних (термохімічних) газоаналізаторів заснований на безполуменовому спалюванні (окисленні) вуглеводнів на поверхні каталітичного активного елемента і вимірюванні кількості виділеної при цьому теплоти, яка пропорційна концентрації вуглеводнів і парів горючих рідин. В перелік газів, які визначали за цим методом входять CO , H_2 , O_2 , NH_3 , CH_4 . Термохімічні газоаналізатори використовуються як сигналізатори вибухонебезпечних концентрацій газів, вимірників хімічного недопалу палива, детекторів газових хроматографів та ін. Термохімічні газоаналізатори поділяються на дві групи.

У першій групі (рис. 2.1а), що мають найбільш поширену конструкцію, реакція спалювання здійснюється на активованій поверхні нагрітої платинової нитки (вимірювальний елемент), яку розміщують в вимірювальну проточну камеру. Нитка служить одночасно чутливим елементом для вимірювання температури. Температура платинової нитки, яка нагрівається постійним струмом, а, отже, і її опір змінюються зі зміною кількості теплоти, що виділилася при окисленні горючого компонента суміші. Платинова нитка з опором R_1 включається в плече неврівноваженого моста. В цей міст входить резистор R_2 , виконаний з платинового дроту подібно резистору R_1 , але знаходиться в камері, заповненій недосліджуваними компонентами газової суміші (наприклад, повітрям). Резистори R_3 і R_4 мають сталий опір і виконані з манганінового дроту. Виділена в результаті ката-

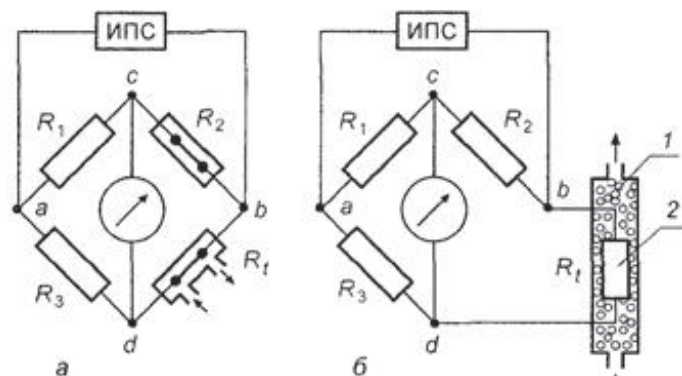


Рис. 2.1. Вимірювальні мостові схеми термохімічного газоаналізатора: а) з дровтовим платиновим каталітичним чутливим елементом; б) з проточною термостатною камерою (1 – твердий насипний каталізатор; 2 – термоперетворювач опору)

літичного окислення горючих компонентів теплота призводить до підвищення температури вимірювального елемента. Його опір змінюється, і виникає розбалансування вимірювального моста – міра концентрації горючих компонентів. При наявності компонента, який визначається, в газовій суміші і його згорянні опір резистора R_1 зростає і мілівольтметр (потенціометр), включений у вимірювальну діагональ моста, показує наявність різниці напруг, пропорційної концентрації горючого компонента. Шкала мілівольтметра градується безпосередньо в процентах за об'ємом або масою концентрації компонента, наприклад, CO , $CO + H_2$ або CH_4 [124-126].

Робочий і порівняльний чутливі елементи нагріваються до певної температури (не менше 200 – 400 °С залежно від каталізатора і газового компонента, до 700 – 800 °С) постійним струмом. Невеликі коливання напруги живлення і температури повітря, що оточує приймальний перетворювач, практично не викликають зміни показань газоаналізатора.

У робочій камері горіння в присутності каталізатора відбувається за рахунок вільного кисню в аналізованому газі або за рахунок додаткового повітря, що поступає через спеціальне сопло камери, в кількості близько 30 % від загального об'єму аналізованого газу.

Газоаналізатори першої групи мають нижчу чутливість і в основному використовуються як індикатори та сигналізатори вибухонебезпечних концентрацій газів. Виконуються в переносному варіанті. До їх числа відносяться сигналізатори довибухових концентрацій в повітрі таких газів як водень, метан, пропан та ін. Сигналізатори градуються у відсотках нижньої концентраційної межі вибуховості (НКМВ).

Для визначення самих незначних концентрацій кисню в газових сумішах найбільш чутливими є автоматичні газоаналізатори, засновані на вимірюванні теплового ефекту від спалювання кисню в надлишку горючого газу на каталізаторі [124].

Для збільшення чутливості термохімічного газоаналізатора в одне з плечей вимірювального моста, суміжне з робочим чутливим елементом включають фотоприймач [127]. Вони з'єднуються оптичним каналом. Аналогічно сполучені і компенсаційний елемент і ще один фотоприймач. При появі в суміші горючої газової складової відбувається підвищення температури чутливого елемента, в результаті його опір зростає, а опір фотоприймача, реєструючого його випромінювання, падає. Тому навіть при малих концентраціях горючого компонента відбувається значний розбаланс моста, що забезпечує можливість зниження порогу чутливості до 10^{-4} об'ємних %.

Необхідність одночасного нагріву двох чутливих елементів (робочого і порівняльного) додає складність апаратної реалізації. Також струми нагріву чутливих елементів в 100-1000 разів можуть перевищувати струми, що виникають у вимірювальному мосту. З метою спрощення в схемах [128, 129] використовується один чутливий елемент у вигляді спіралі, сполученої з дротяними виводами і розміщеної всередині поруватого носія, обробленого каталізатором, і встановленою в утримувачі. Утримувачем є діелектрична підкладка з отвором, плівковий нагрівач, що містить. За допомогою нагрівача і блоку термостабілізації встановлюється задана температура підкладки. Це дозволяє досягти високої рівномірності температури в об'ємі отвору підкладки за рахунок виключення теплопередачі за рахунок теплопровідності у напрямку до центру підкладки. Робоча температура чутливого елемента досягається за рахунок протікання через нього постійного вимірювального струму. За наявності реєстрованого газу в навколишньому повітрі на чутливому елементі відбувається каталітична реакція з виділенням тепла. Приріст температури (визначається через приріст опору і напруги) пропорційний концентрації реєстрованого горючого газу.

У схемі [130] для підвищення селективності визначення водню у присутності інших газів чутливий елемент (поруватий оксид Al_2O_3 із запеченою всередину нагрівальною платиновою спіраллю) покритий сумішшю з оксидів кобальту і алюмінію (Co_3O_4 : 89.8 – 97.2 мас. %, Al_2O_3 : 2.8 – 10.2 мас. %), а порівняльний елемент покритий сумішшю з оксидів кобальту, міді і хрому (Co_3O_4 : 47.2 – 61 мас. %, CuO : 18.8 – 19.3 мас. %, Cr_2O_3 : 19.7 – 34 мас. %). Оксид кобальту застосовується як каталізатор водню. Оксиди міді і хрому, використані для нанесення на порівняльний елемент, пригнічують активність оксиду хрому відносно водню.

На чутливі елементи подають напругу, що забезпечує однакову температуру нагріву платинових спіралей. Під час потрапляння горючого газу

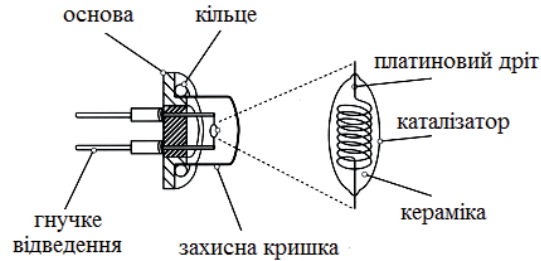


Рис. 2.2. Конструкція термокatalітичного сенсору

в камеру датчика, що не містить водень, відбувається його рівномірне окислення на обох чутливих елементах. При появі водню в аналізованому газі, він окислюється на поверхні каталітичного активного робочого елемента. Відбувається підвищення температури елемента і збільшення опору спіралі. Розбалансування моста пропорційне концентрації водню.

У другій модифікації термохімічних газоаналізаторів (рис. 2.1b) застосовується насипний гранульований твердий каталізатор 1, що поміщається в проточну термостатовану камеру спалювання. В якості каталізатора часто використовується гопкаліт (60% діоксиду марганцю і 40% оксиду міді). Наявність розвиненої поверхні каталізатора забезпечує можливість вимірювання концентрацій горючого компонента, що становлять частки відсотка. Кількість виділеної при спалюванні теплоти вимірюється платиновим терморезистором або батареєю термопар. В результаті безполум'яного горіння з'являється наступна схема перетворення концентрації аналізованого (пального) газу в розбалансування напруги на мікрвольтометрі (потенціометрі):

$$Y_f \rightarrow Q_f \rightarrow T \rightarrow R \rightarrow \Delta U_{cd},$$

де Y_f – концентрація горючого газу, Q_f – теплота згорання, T – температура каталізатора, R – опір платинової нитки, ΔU_{cd} – розбалансування напруги на ділянці cd .

Технічне впровадження. Конструктивно термокatalітичний сенсор є парою чутливих елементів – кульок, виготовлених з тонкого платинового дроту, змотаного в котушку, на яку нанесена керамічна підкладка, наприклад, з оксиду алюмінію (рис. 2.2). Розрізняють активну і пасивну кульки або, як їх ще називають, **пеллістори** (pellistor) або **сігістори** (siegestor). На поверхню активного пеллістора поверх керамічної підкладки наноситься зовнішня оболонка з паладієвого або родієвого каталізатора, розпорошеного на підкладку з оксиду торія.

Платинові котушки пеллісторів в процесі роботи нагріваються струмом, що протікає через них, приблизно до 450 °С. Через газопроникну мембрану (полум'ягасник, синтметалічний диск) датчика горючий газ в

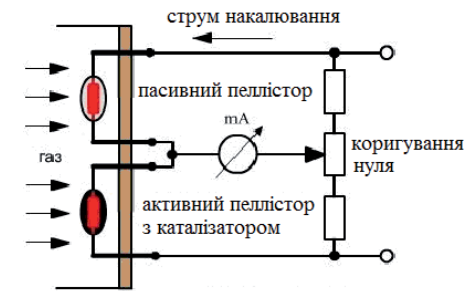


Рис. 2.3. Схема включення термокatalітичного датчика

суміші з повітрям потрапляє всередину сенсора і омиває поверхню пеллісторів сенсора. Каталітичне покриття активного пеллістора окислюється і температура активного пеллістора підвищується. Це підвищення температури можна виміряти завдяки зміні (збільшенню) опору платинової спіралі всередині активного пеллістора. Цей опір порівнюється з опором пасивного пеллістора в стандартному ланцюзі з вимірювальним мостом.

В діапазоні концентрацій горючого газу від 0 до 100% нижньої межі вибуховості співвідношення цих опорів буде пропорційно концентрації газу і його можна відобразити на шкалі вимірювального інструменту або індикаторі.

Температура пасивного пеллістора, за незмінних умов навколишнього середовища, залежить тільки від величини струму, що протікає через нього, а температура активного пеллістора визначається і величиною струму, що протікає через нього, і процесами окислення каталізатора, інтенсивність яких пропорційна концентрації горючих газів в повітрі.

Щоб показання термокatalітичного сенсора не залежали від зміни навколишніх умов (температури, вологості) в кращих каталітичних датчиках використовуються термічно узгоджені кульки (рис. 2.3). В цьому випадку датчик має фактично два активних пеллістора, один з яких виконує функції пасивного пеллістора. Пасивне функціонування досягається або за рахунок покриття кульки тонким шаром скла, або за рахунок каталізатора, що деактивує, або за рахунок розміщення «пасивного» пеллістора в практично герметичній порожнині, що має всього один отвір дуже малих розмірів для повідомлення з навколишнім середовищем. Таким чином «пасивний» пеллістор діє лише як компенсатор будь-яких зовнішніх змін температури і вологості.

Вихідний сигнал термокatalітичного сенсора (рис. 2.3), який вимірюється в мілівольтах, не дозволяє підключати його безпосередньо до вимірювальних входів вторинних приладів і технологічних контролерів.

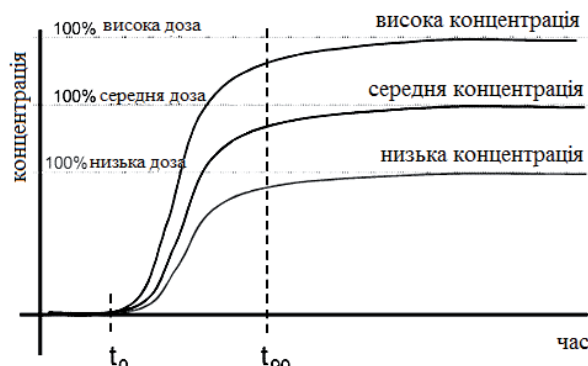


Рис. 2.4. Характерні криві зміни показань термохімічного датчика в часі для різних концентрацій горючого газу

Враховуючи те, що принцип дії термокаталітичного датчика заснований на спалюванні горючих газів, що містяться в повітрі, то для забезпечення безпечної експлуатації термокаталітичний сенсор повинен мати міцний металевий корпус, а перед пелісторами необхідно встановити полум'ягасник. Це дозволяє суміші газу і повітря проникати в корпус датчика до чутливого елемента, але запобігає розповсюдженню полум'я з сенсора в навколишнє середовище. Полум'ягасник трохи збільшує час реакції датчика, проте в більшості випадків показання з'являються вже через декілька секунд після виявлення газу. Оскільки зростання показань сенсора в значній мірі сповільнюється по мірі наближення вимірюваної концентрації горючого газу до її фактичного значення, то час відгуку сенсора часто визначається як час, необхідний для досягнення 90% від його кінцевого показання і тому відоме як значення t_{90} (рис. 2.4). Значення t_{90} для каталітичних датчиків складає зазвичай 10 - 30 секунд, тобто вони володіють достатньо малим часом відгуку. В США і деяких інших країнах при вказівці характеристик сенсорів часто вказується час t_{60} , а не t_{90} .

До недоліків термохімічних газоаналізаторів відносяться обмежений діапазон вимірювань; відсутність селективності; обмежений термін служби; низька швидкодія і чутливість; зменшення чутливості з плином часу.

Крім того, ряд газів і пари (наприклад, кремнійорганічні і свинцеві з'єднання, сіра, сірководень, деякі розчинники і добавки в авіаційне паливо) можуть отруювати сенсор. Ще однією особливістю термокаталітичного сенсора є те, що для окислення горючого газу на пелісторі необхідний кисень повітря. Тому, якщо вимірювання відбувається не в повітряній атмосфері, а, наприклад, в атмосфері чистого азоту, то показання газоаналізатора будуть істотно занижені.

Сфера їх застосування розповсюджується найчастіше для вимірювання довибухових концентрацій вуглеводнів і пари горючих рідин.

Для правильної роботи термохімічних газоаналізаторів першої групи потрібний захист каталізатора від каталітичних отрут, періодична перевірка активності каталізатора і точна підтримка постійності швидкості пропускання досліджуваного газу. Разом з тим прилади, засновані на даному методі, мають невелику масу і прості в роботі.

Прилади з насипним каталізатором володіють меншими значеннями межі виявлення (насипний каталізатор має розвиненішу поверхню контакту) і більшою вибірковістю, що забезпечується раціональним підбором у присутності пари інших речовин [131].

§2.3. Проточні (динамічні) методи

Найбільш поширеними є проточні методи вимірювання каталітичної активності. У проточних установках потік реагентів пропускають з певною швидкістю через реакційний об'єм, що містить каталізатор, і проводять виміри параметрів процесу, аналізу складу на вході в реактор, на виході з нього і по можливості в різних точках цього об'єму. Проточні методи дозволяють проводити кінетичні дослідження в сталих умовах, тобто при постійності початкових концентрацій, температур, тиску, ступеня перемішування і інших параметрів в кожному окремому досвіді. При переході від одного досліду до іншого змінюють певні параметри процесу на задане значення.

Проточний метод є інтегральним і безперервним і дозволяє здійснювати процес як завгодно довго при заданих концентраціях, температурах, тиску, лінійних і об'ємних швидкостях газового потоку на вході в реактор. Природно, що концентрації реагуючих речовин і інші параметри змінюються по довжині (висоті) реактора в результаті хімічного перетворення. Апаратне оформлення таких установок простіше, а чутливість нижча, ніж статичних.

При використанні проточного методу з нерухомим шаром каталізатора в реакторі зазвичай допускають, що рух газу в шарі каталізатора відповідає режиму ідеального витіснення, тобто нехтують радіальними градієнтами тиску, температури, концентрації. Відповідно, середню швидкість процесу по висоті шару x або за часом контакту τ (оскільки вони пропорційні) визначають інтегруванням рівнянь хімічної кінетики. Аналітичний розв'язок кінетичних рівнянь, як правило, можливий лише із застосуванням обчислювальних машин. При їх відсутності вдаються до графічного диференціювання залежності $x = f(\tau)$, що вносить похибки.

Основна перевага проточного методу – можливість визначення каталітичної активності при стаціонарному стані каталізатора. Істотний недо-

лік – неможливість прямого вимірювання швидкості реакції і складність здійснення в реальних умовах режиму ідеального витіснення і квазістаціонарного стану системи. Відхилення від таких режимів обумовлені наявністю певних градієнтів, що виникають у вживаних системах.

Проте ряд переваг проточного методу (простота конструктивного оформлення, безперервність роботи, можливість перевірки каталізатора в умовах, близьких до виробничих) забезпечили йому широке застосування при вивченні каталітичних реакцій окислення оксиду вуглецю, сірчастого ангідриду (оксиду сірі (IV)), аміаку, спиртів і ін.

Безградієнтний проточно-циркуляційний метод

здійснюють в умовах практичної відсутності в реакційній зоні перепадів концентрацій і температур. Принцип його стосовно вивчення кінетики гетерогенних каталітичних реакцій вперше запропонований Гьомкінім, Кіперманом і Лук'янової [34]. Перемішування в проточно-циркуляційній системі досягається інтенсивною циркуляцією реакційної суміші через каталізатор в замкнутому просторі при безперервному надходженні і виведенні газового потоку,

причому кількість циркулюючого газу має значно перевищувати кількість знову поступаючого вихідного газу. Циркуляція з великою швидкістю відбувається за допомогою насосів: механічних, поршневих або електромагнітних, мембранних та ін. На рис. 2.5 представлений циркуляційний контур, що складається з електромагнітного насоса 3, клапанної пробки 2 подвійної дії і реактора 1, поміщеного в піч.

Висока лінійна швидкість реакційної суміші в циклі і малий ступінь перетворення обумовлюють мінімальні градієнти концентрацій і температур, при цьому шар можна розглядати як нескінченно малий, а реактор — як апарат ідеального змішування.

Основними перевагами проточно-циркуляційного методу є:

1. Пряме вимірювання швидкості реакції в кожному досліді.
2. Легкість досягнення постійності температури в реакторі, навіть для реакцій зі значним тепловим ефектом, завдяки інтенсивній циркуляції і відповідно малій зміні ступеню перетворення в шарі каталізатора.

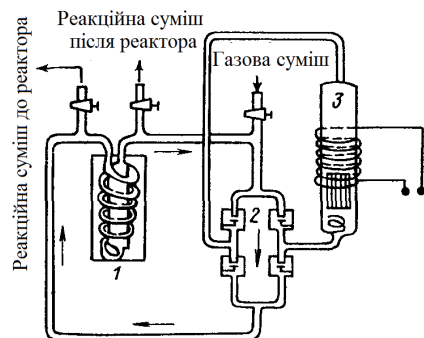


Рис. 2.5 Проточно-циркуляційна система з електромагнітним поршневим насосом: 1 - реактор, 2 - клапанна пробка, 3 - циркуляційний насос

3. Здійснення процесу в режимі, аналогічному повному зміщенню, тобто без зовні дифузійних гальмувань, при практичній відсутності перепадів концентрацій і температур.

4. Можливість роботи з будь-якою кількістю каталізатора, аж до однієї гранули, при будь-яких розмірах гранул і співвідношеннях розмірів гранул і реактора.

Спотворення, пов'язане з перенесенням усередині зерен (тобто внутрішньо дифузійне гальмування), зберігається. Зняття його вимагає зменшення розміру зерен каталізатора при випробуванні. Зберігаючи незмінний хімічний склад і змінюючи розміри зерен каталізатора, можна виявити вплив поруваної структури на активність контактної маси, тобто визначити внутрішнє дифузійне гальмування при різних розмірах зерен, а також їх максимальний розмір, що відповідають переходу від внутрішньо дифузійної області до кінетичної.

До недоліків проточно-циркуляційного методу можна віднести:

1. Складність апаратного оформлення.
2. Необхідність достатніх кількостей початкових речовин і часу для досягнення стаціонарного стану, в деяких випадках – можливе посилення побічних процесів.

Істотні переваги проточно-циркуляційного методу підтверджують доцільність його застосування при вивченні кінетики реакцій.

У проточно-циркуляційних методах для розрахунку швидкості реакції використовують не малу різницю концентраційної суміші на вході і виході з шару каталізатора, а значну різницю концентрації суміші, що поступає в циркуляційний контур і виходить з нього.

Метод зваженого шару каталізатора має важливе значення при моделюванні виробничих умов деяких процесів. Але протікання реакцій в зваженому шарі вимагає ретельного вибору гідродинамічних умов, відповідних модельованому процесу. Важливе аналогічне модельованому процесу відношення дійсної швидкості ω і швидкості початку зважування $\omega_{зв}$ каталізатора.

У процесях з рухомим каталізатором, а особливо в киплячому шарі, вплив гідродинамічних чинників ще сильніший, ніж в процесях з нерухомим шаром каталізатора. У таких процесях на результати можуть робити вплив стінки реакційної установки. Стирання каталізатора, падіння активності каталізатора і умови його регенерації – основні проблеми, які слід враховувати при використанні киплячого (зваженого) шару. Дослід показує [132], що апарати з киплячим шаром каталізатора менше 100-120 мм не дають надійних результатів для розробки промислових процесів, і застосування їх в лабораторній практиці, загалом, недоцільно. Виключення можливі, коли потрібно приблизно оцінити показники процесу і можливість його здійснення або знайти відносні показники роботи каталізатора

для киплячого шару, а також при первинному дослідженні процесів з циркулюючим киплячим шаром каталізатора.

§2.4. Термохімічні газоаналізатори компонентів газових сумішей

Аналіз газового компонента в суміші горючих газів, який проводиться при стабілізованій температурі термоелементів, заснований на його каталітичному окисленні, повинен враховувати, що окислюватися можуть і компоненти з нижчими температурами безполуменового горіння. Це приводить до того, що сигнал датчика стає функцією концентрацій згаданих компонентів.

В цьому випадку застосовується почергове окислення горючих компонентів з метою їх розділення [133, 134]. Невимірювані складові суміші можна умовно розділити щодо вимірюваного газу на дві групи: горючі компоненти, що мають температуру початку каталітичного окислення більш низьку і більш високу, ніж у досліджуваного газу.

Вплив газів першої групи усувається шляхом попереднього повного окислення при сталій температурі каталізатора, вибрану менше температури початку окислення аналізованого компонента, але більшу за температуру окислення будь-якого з компонентів, що видаляються. Ізотермічний режим роботи каталізатора підтримується шляхом компенсації термокаталітичного ефекту, тобто пропорційним теплопритоку від спалювання газу зменшенням потужності нагрівання.

Вплив газів другої групи виключається за рахунок стабілізації температури термоелементів датчика на такому рівні, при якому ці гази ще не окислюються на чутливому елементі, і, отже, не спотворюють результат вимірювання.

Визначення концентрацій всіх складових суміші проводиться шляхом послідовного вимірювання кожного компонента в порядку зростання температур їх каталітичного окислення, що досягається відповідною зміною температур термоелементів датчика.

Прикладами газових сумішей, що містять два або три палимим компоненту є копальнева атмосфера (метан, водень) в копальні; димові гази, що містять продукти хімічного недопалу (оксид вуглецю, водень); доменні гази; пропан-бутанові суміші і так далі. Так для метану, оксиду вуглецю і водню температура початку каталітичного окислення значно відрізняються: 270, 120 і 70 °С, відповідно.

Недоліком способу селективного визначення горючого компонента є зростання похибки вимірювання для кожного наступного визначуваного компонента внаслідок проскакування частини випалюваного компонента через термокаталітичний фільтр і частковим підгорянням невимірюваного другого горючого компонента.

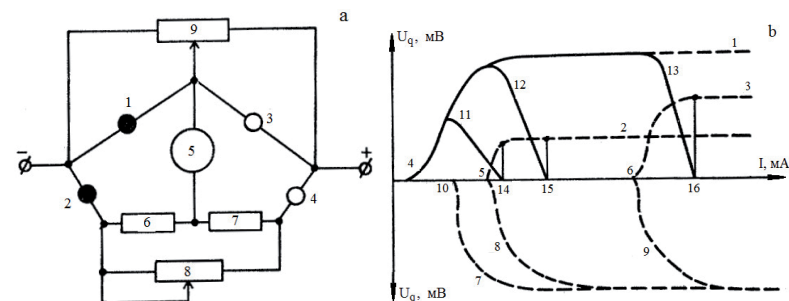


Рис. 2.6. а) термокаталітичний датчик для селективного визначення концентрації пального компонента в сумішах горючих газів: 1, 2 – термокаталітичні елементи; 3,4 - компенсційні елементи; 5 - вимірювальний прилад; 6-9 - резистори.

б) Вольт-амперні залежності на верхньому і нижньому термокаталітичних елементах

Якщо горючі компоненти суміші трохи відрізняються по температурі початку каталітичного окислення, то селективне визначення горючого компонента здійснюється з похибкою. Величина похибки обумовлена неідентичністю значень теплових ефектів каталітичного окислення на термохімічному елементі для кожного горючого компонента.

Пристрій [135] також використовується при селективному визначенні горючого компонента в газових сумішах, що містять два або три горючих компонента, які відрізняються один від одного температурою початку каталітичного окислення на каталізаторах.

Схема (рис. 2.6) складається з включених в міст двох активних термокаталітичних і компенсаційних елементів. На поверхні вимірювальних елементів протікає реакція безполуменового окислення горючих компонентів суміші, що приводить до зміни опорів моста і розбалансування моста. На вимірювальному елементі 1 (рис. 2.6a) корисний сигнал приймає вид S – подібної кривої. Криві 1-3 (рис. 2.6b) відповідають окисленню водню, оксиду вуглецю і метану. Крапки 4-6 відповідають температурі початку каталітичного окислення їх на елементі.

На елементі 2 (рис.2.6a) термоэффект реакції окислення набирає також S-подібний вигляд (відповідають кривим 7-9 (мал. 2.6b) з початком каталітичного окислення в точках 10, 5i 6, відповідно), рівного по величині аналогічної залежності на елементі 1. Різниця в нагріванні термохімічних елементів 1 і 2 для водню (він не вимірюваний) досягається шляхом зміни опору резисторів 6-8 (рис.2.6a). Таким чином, між термохімічними еле-

ментами встановлюється початкова різниця в нагріванні, рівна різниці температур між точками 4-10, 4-5 і 4-6.

Вихідний сигнал датчика 5 (рис. 2.6а) набуває дугоподібного вигляду (криві 11-13, рис. 2.6б), початок якого відповідає температурі окислення цього компонента на елементі 1 (точка 4, рис. 2.6б), а кінець – режимам 14-16, при яких невимірюваний компонент виключається з процесу вимірювання, тобто його вплив компенсується. Режими 14, 15 і 16 є робочими режимами датчика, при яких проводиться селективне вимірювання концентрації оксиду вуглецю або метану.

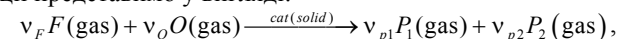
Таким чином, процеси на платинових дротиках і частинках, на поверхні яких протікають каталітичні реакції аміаку і водню з киснем повітря, є класичними модельними прикладами спостереження теплового гістерезису. Саме тому проводиться їх вибір в якості основних об'єктів дослідження. Не дивлячись на широке їх дослідження різними авторами, вивченню характеристик гістерезисної області приділялося не достатня увага. Подальше дослідження направлене на вивчення характеристик високо-температурного каталітичного окислення малих домішок і окремо критичних умов, що обмежують гістерезисну область тепломасообміну каталізатора. Окремим завданням є встановлення залежності температури каталітичного займання, концентрацій займання горючого газу від розміру каталізатора.

Розділ 3. ТЕПЛОМАСООБМІН І КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ЧАСТИНКИ (НИТКИ) КАТАЛІЗАТОРА З ГАЗОПОВІТРЯНИМ ПОТОКОМ

§3.1. Взаємовплив тепломасообміну і кінетики каталітичних реакцій на дротиках каталізатора

Модель тепломасообміну дроту каталізатора можна вважати найбільш простою. Адже в цьому випадку геометричні розміри каталізатора практично не змінюються. Для інтенсифікації протікання гетерогенно-каталітичної реакції шляхом збільшення температури каталізатора часто через нього пропускають електричний струм [32, 90-92].

Формальне рівняння гомофазної гетерогенно-каталітичної окислювальної реакції представимо у вигляді:



де ν_F, ν_O – стехіометричні коефіцієнти для початкових компонент, ν_{P_1}, ν_{P_2} – стехіометричні коефіцієнти для продуктів реакції, F – горючий компонент, O – окислювач, P_1 і P_2 – продукти реакції.

Швидкість гомофазної гетерогенно-каталітичної реакції, при вмісті в газоподібному середовищі горючої речовини (активного компонента) в недолику, прямо пропорційна відносній масовій концентрації горючого компонента поблизу поверхні каталізатора:

$$W_f = k \rho_{gs} Y_{fs}, \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (3.1.1)$$

де ρ_{gs} – густина суміші поблизу поверхні, $\text{кг}/\text{м}^3$; k, k_0 – константа хімічної реакції і передекспонента, $\text{м}/\text{с}$; E – енергія активації, $\text{Дж}/\text{моль}$; R – універсальна газова стала, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, T – температура каталізатора, К .

Згідно закону Клапейрона-Менделєєва, густина газової суміші зменшується зі зростанням температури газової суміші і збільшується зі зростанням тиску:

$$\rho_{gs} = \rho_{g0} \left(\frac{T_0}{T}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right).$$

Для встановлення поверхневої концентрації водню представимо густину масового потоку водню до одиниці поверхні каталізатора j_f згідно закону Фіка з урахуванням термодифузії у вигляді:

$$-j_f = -D_f \rho_g \left(\frac{\partial Y_f}{\partial r} - \frac{k_T}{T_g} \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) \Bigg|_{r=r_s+0}$$

$$\text{або} \quad -j_f = -D_f \rho_g \left(\frac{\partial Y_f}{\partial r} - k_T \frac{\partial \ln T_g}{\partial r} \right) \Bigg|_{r=r_s+0}. \quad (3.1.2)$$

Тут $k_T = D_T/D_a$ – відношення коефіцієнта термодифузії D_T і концентраційної дифузії D_f ; T_g – температура газової суміші на відстані r від центру каталізатора; ρ_g – густина газової суміші, r_s – радіус каталізатора.

Гradientи концентрації і температури, які входять в (3.1.2) знаходяться наближено за допомогою закону Ньютона-Ріхмана і його аналогом для масопереносу.

Згідно моделі приведеної плівки [32, 90] представимо диференціальні рівняння на поверхні частинки для коефіцієнтів масообміну β і теплообміну α у аналогічній формі:

$$j_f = D_f \rho_g \left. \frac{\partial Y_f}{\partial r} \right|_{r=r_s} = \beta \rho_g (Y_{f0} - Y_{fs}) = \frac{D_f Sh}{d} \rho_g (Y_{f0} - Y_{fs}), \quad (3.1.3)$$

$$q_n = -\lambda_g \left. \frac{\partial T_g}{\partial r} \right|_{r=r_s} = \alpha (T - T_{g0}) = \frac{\lambda_g Nu}{d} (T - T_{g0}), \quad (3.1.4)$$

де T_{g0} і Y_{f0} – температура газової суміші і масова частка водню далеко від каталізатора; $T_{gs} = T$ – температура газової суміші біля поверхні каталізатора; λ_g – коефіцієнт теплопровідності газової суміші, $\delta_D = d / Sh$ – товщина дифузійного шару, де концентрація домішки змінюється від значення в потоці (суміші) до значення на поверхні, яке залежить від швидкості хімічної реакції; $\delta_T = d / Nu$ – товщина термічного шару, де температура газоповітряного потоку змінюється від значення в потоці (суміші) до значення на поверхні, яке залежить від різниці швидкості хімічного тепловиділення і швидкості тепловідводу від поверхні частинки.

Числа Шервуда Sh і Нуссельта Nu для частинки (нитки) каталізатора, який обдувається газовою сумішшю, можна визначити згідно емпіричних залежностей

$$Nu = A Re^x Pr^m, \quad Sh = A Re^x Sc^m,$$

що дозволяє встановити зв'язок між ними $Nu = Sh \cdot (Pr / Sc)^m = Sh \cdot Le^m$, де $Le = Sc / Pr = D_f / a_g$ – критерій Льюїса, $Pr = \nu_g / a_g$ – число Прандтля, $Sc = \nu_g / D_f$ – число Шмідта, Re – число Рейнольдса, ν_g та a_g – коефіцієнти в'язкості та температуропровідності газової суміші.

В роботі [93] показано, що критерії Шервуда та Нуссельта для циліндра визначаються при природній і вимушеній конвекції через числа Грасгофа Gr , Рейнольдса Re , Прандтля Pr і Шмідта Sc :

$$\text{природній: } Nu = 1.18 Gr^{0.125} Pr^{0.125}, \quad Sh = 1.18 Gr^{0.125} Sc^{0.125};$$

$$\text{вимушеній: } Nu = 0.99 Re^{0.305} Pr^{0.33}, \quad Sh = 0.99 Re^{0.305} Sc^{0.33};$$

$$\text{спільний: } Re = \frac{d \cdot u}{\mu_g / \rho_g} + \sqrt{0.5 Gr}, \quad \nu_g = \frac{\lambda_g}{c_g \cdot \rho_g} Pr, \quad a_g = \frac{\lambda_g}{c_{pg} \rho_g}.$$

Для нерухомого циліндра $Nu = 0.35 - 0.5$. Для сферичного каталізатора, що обдувається потоком газової суміші справедлива формула Сокольського [32, 94] $Nu = 2(1 + 0.08 Re^{2/3})$ при $Re < 200$. При малих значеннях числа Re критерій Нуссельта для сфери прагне до граничного сталого значення $Nu = 2$.

Відповідно і між коефіцієнтами теплообміну α і масообміну β справедливий зв'язок

$$\alpha = c_{pg} \rho_g \beta Le^{-1+m}, \quad \alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \quad \beta = \frac{D_a Sh}{d},$$

де c_{pg} – теплоємність повітря при сталому тиску, d – діаметр каталізатора.

Таким чином, використовуючи (3.1.3), густина масового потоку водню поблизу поверхні каталізатора (3.1.2) можна представити двома еквівалентними виразами:

$$j_f = \beta \rho_{gs} \left[(Y_{f0} - Y_{fs}) + k_T \frac{T - T_{g0}}{T} \frac{Sh}{Nu} \right]. \quad (3.1.5)$$

$$j_f = \beta \rho_{gs} \left[(Y_{f0} - Y_{fs}) + k_T \frac{Sh}{Nu} \ln \frac{T}{T_{g0}} \right]. \quad (3.1.6)$$

Відмітимо, що вираз (3.1.5) був використаний Франк-Каменецьким [32], для знаходження в явному вигляді температури безполуменевого горіння домішки водню на платиновій нитці.

Коефіцієнт термодифузії k_T пропорційний концентрації горючого компоненту [32, С.214]:

$$k_T = \frac{D_T}{D_f} = (2-n) Y_{f0} A_T, \quad A_T = \frac{(M_g - M_f)(1 - Y_{fv})}{M_g(1 - Y_{fv}) + M_f Y_{fv}}.$$

де n – показник ступеня в температурній залежності коефіцієнту концентраційної дифузії; M_g , M_f – молярні маси суміші та горючого газу.

При достатньо малих концентраціях горючого (активного) компоненту величина A_T прагне до одиниці.

Для «легкого» компоненту ($M_f < M_g$, наприклад, водню в повітрі) термодифузійне відношення позитивне $k_T > 0$, для «важкого» ($M_a > M_g$, наприклад, вуглекислого газу в повітрі) – негативне $k_T < 0$.

Для нагрітого тонкого дроту (коефіцієнт чорноти $\epsilon < 0.15$) діаметром 20-100 мкм теплообмін випромінюванням із стінками реакційної установи малий в порівнянні з теплообміном з холодною газовою сумішшю.

Визначимо поверхневу відносну масову концентрацію горючого компоненту. Для цього швидкість хімічної реакції по горючого компоненту (маса, витрачена в хімічній реакції за одиницю часу на одиниці поверхні каталізатора), що протікає на поверхні каталізатора, прирівняємо густину масового потоку горючого компоненту (маса, що переноситься за одиницю часу до одиничної поверхні каталізатора) на цій поверхні:

$$W_f = j_f.$$

Використовуючи (3.1.1) і (3.1.5), отримуємо рівняння відносно Y_{fs} у вигляді:

$$k\rho_{gs}Y_{fs} = \beta_f\rho_g \left[(Y_{f0} - Y_{fs}) + \frac{k_T}{T}(T - T_{g0}) \cdot \left(\frac{D_f}{a_g} \right)^m \cdot \frac{M_f}{M_g} \right],$$

розв'язок якого представимо у вигляді

$$Y_{fs} = (Y_{f0} + \Delta Y_f) \left(1 + \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta \cdot \rho_g} \right)^{-1} = Y_{f0} \frac{1 + \psi_T}{1 + Se}, \quad (3.1.7)$$

$$Se = \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta \cdot \rho_g}, \quad \psi_T = (2-n) \frac{T - T_g}{T} Le^m = A_T \frac{T - T_g}{T_Q}, \quad A_T = (2-n) \frac{T_Q}{T} Le^m,$$

де Se – кінетичне число Семенова, $Le = D_f/a_g$ – критерій Льюїса, ψ_T – поправка на термодифузію (збільшення концентрації компоненту за рахунок наявності градієнта температури в суміші біля частинки).

Таким чином, чим більше критерій Льюїса тим, як впливає з (3.1.7), більше внесок термодифузії в загальний процес масопереносу горючого компоненту.

При визначенні вмісту горючого газу в газовому середовищі часто користуються відотною молярною концентрацією Y_{fv} , яка пов'язана з відотною масовою Y_f співвідношенням

$$Y_{fv} = Y_f \frac{M_g}{M_f}.$$

Час протікання гетерогенної хімічної реакції визначається в найбільш простому випадку часом дифузії молекули (атома) горючого компоненту до поверхні реагування і часом безпосередньо хімічного перетворення. В залежності від співвідношення цих часів виділяють два граничні випадки, коли час протікання хімічної реакції лімітується часом найбільш повільної стадії, тобто кінетичний і дифузійний режим протікання хімічної реакції.

Кінетичний режим. Характеризується істотно малим часом дифузії в порівнянні з часом хімічного перетворення. Отже, швидкість дифузії істотно більше швидкості хімічного перетворення. Якщо врахувати, що швидкість дифузії визначає коефіцієнт масопереносу, а швидкість хімічного

перетворення – константа хімічної реакції, то для кінетичного режиму характерне співвідношення: $k \ll \beta$ або

$$Se = \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta \cdot \rho_g} = d \frac{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{D_f Sh} \ll 1.$$

При цьому, як випливає з (3.1.7), концентрація на поверхні каталізатора практично не змінюється, внаслідок великої швидкості дифузії: $Y_{fs} \approx Y_{f0} + \Delta Y_f$. При цьому швидкість гетерогенно-каталітичної реакції визначається кінетикою реакції:

$$W_f = k\rho_{gs}Y_{f0}(1 + \psi_T).$$

Кінетичний режим спостерігається при невисоких температурах і для малих частинок каталізатора. Тому часто можна в кінетичному режимі нехтувати термодифузією $\psi_T = 0$. В цьому випадку швидкість реакції залежить від температури як

$$W_f = \rho_{gs}Y_{f0}k_0 \exp\left(-\frac{T_E}{T}\right), \quad T_E = \frac{E}{R}.$$

Дифузійна область. Характеризується малим часом хімічного перетворення порівняно з часом масопереносу горючого (активного) компоненту до поверхні каталізатора. Отже, швидкість масопереносу істотно менше швидкості хімічного перетворення ($k \gg \beta$) або

$$Se = \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta \cdot \rho_g} = d \frac{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{D_f Sh} \gg 1.$$

Концентрація горючого (активного) компоненту поблизу поверхні при цьому різко зменшується: $Y_{fs} \approx Y_{f0}(1 + \psi_T)/Se$. Швидкість же хімічної реакції визначається дифузією горючого (активного) компоненту

$$W_f = \beta\rho_g Y_{f0}(1 + \psi_T).$$

Дифузійний режим спостерігається при високих температурах і для великих частинок каталізатора.

Теплообмін дроту (частинки) каталізатора. При протіканні гетерогенно-каталітичної реакції виділяється енергія, яка йде на нагрівання каталізатора. Для опису теплообміну каталізатора використовуємо припущення:

1. Термічний опір металевої нитки (частинки) каталізатора істотно менше в порівнянні з термічним опором газоповітряній суміші (критерій Біо значно менше одиниці). Це дає право нехтувати розподілом температури по каталізатору;

- Поля температур і концентрацій в газовій фазі квазістаціонарні, тому що коефіцієнт температуропровідності газоповітряної суміші значно більше коефіцієнта температуропровідності металевого каталізатора;
- Тепловтратами на випромінювання нехтуватимемо у зв'язку з малим розміром каталізатора;
- Тепломасообмін частинки з газоповітряною сумішшю описується за допомогою аналогії Льюїса і закону Ньютона – Ріхмана (швидкість теплопроводу молекулярно-конвективними механізмами q_h);
- Швидкість хімічного тепловиділення q_{ch} і швидкість гетерогенної реакції на поверхні частинки підкоряється кінетиці першого порядку по концентрації домішки і збільшується з температурою за законом Арреніуса.

У загальному випадку задача теплопроводності для циліндрового каталізатора має вигляд:

$$c_c \rho_c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_c \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q_j^*,$$

з граничними умовами

$$\begin{aligned} -\lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=d/2} + q_{ch} = q_g + q_w, \quad -\lambda_c \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L/2} = \lambda_c \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=-L/2} = 0, \\ -\lambda_c \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \end{aligned}$$

Для сферичного каталізатора задача теплопроводності має вигляд:

$$c_c \rho_c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q_j^*,$$

з граничними умовами

$$-\lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=d/2} + q_{ch} = q_g + q_w, \quad -\lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0.$$

Для циліндрового каталізатора d, L – діаметр і довжина каталізатора; для сферичного d – діаметр; q_j^* – об'ємна густина теплових джерел або стоків усередині каталізатора.

Ця задача спрощується, якщо врахувати співвідношення між коефіцієнтами теплопроводності газової фази і твердого каталізатора, а також між коефіцієнтами температуропровідності. У разі, коли коефіцієнт теплопроводності каталізатора значно більше коефіцієнта теплопроводності газової фази, можна знехтувати розподілом температури всередині каталізатора, тобто залежністю температури від координати.

Це дозволяє провести усереднення температури за об'ємом всього каталізатора, яка практично не відрізнятиметься від температури поверхні

каталізатора. Рівняння нестационарного теплового балансу каталізатора правильної форми, що нагрівається електричним струмом, на поверхні якого протікає екзотермічна гетерогенно-каталітична реакція, зводиться до виду:

$$\frac{V_c}{S_c} c_c \rho_c \frac{dT}{dt} = q_{eff}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (3.1.8)$$

$$\begin{aligned} q_{eff} = q_{ch} - q_g - q_w + q_j = q_{ch} - q_h, \quad q_{ch} = Q_f W_f, \quad W_f = k \rho_{gs} Y_{fs}, \\ k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad q_j = \frac{I^2 R_c}{\pi d L} = \frac{4 I^2 \eta}{\pi^2 d^3}, \quad R_c = \frac{4 \eta}{\pi d^2} L, \quad \eta = \eta_0 [1 + \Omega(T - T_0)], \end{aligned}$$

де V_c – об'єм каталізатора, S_c – бічна поверхня каталізатора, c_c – питома теплоємність каталізатора, Дж/(кгК); ρ_c – густина каталізатора, кг/м³; q_{eff} – ефективна густина потужності тепловиділення, Вт/м²; Q_f – тепловий ефект реакції, розрахований на кілограм горючого компонента, Дж/кг; q_j – тепло, що виділяється за 1 секунду при проходженні електричного струму через циліндровий каталізатор, розраховане на одиницю бічної поверхні; R_c – електричний опір дроту, Ом; η – питомий опір матеріалу дроту, Ом·м.

Таким чином, формально зміна температури каталізатора, на поверхні якого протікає екзотермічна гетерогенно-каталітична реакція, з часом визначається сумою густини хімічного і Джоулевого тепловиділення (для циліндрового каталізатора), а зменшення – в результаті тепловіддачі навколишнім тілам (газу і стінкам реакційної установки).

Густина теплового потоку q_g , що характеризує теплообмін з газом з урахуванням дифузійної теплопроводності, визначимо виходячи із закону Ньютона – Ріхмана:

$$\begin{aligned} q_g = \alpha \cdot (T - T_{g0}) + \frac{P}{Y_{fs}} k_f \beta (Y_{f0} - Y_{fs}), \\ \alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \quad \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^n, \end{aligned}$$

α – коефіцієнт теплообміну нитки каталізатора з газом, Вт/(м² К). Як показують оцінки, внесок дифузійної теплопроводності малий навіть для випадку термодифузійного переносу H_2 до поверхні каталізатора. Тому густина теплового потоку визначимо законом Ньютона – Ріхмана у вигляді:

$$q_g = \alpha (T - T_{g0}) = \frac{\lambda_g Nu}{d} (T - T_{g0}).$$

Густина потужності теплового потоку випромінюванням q_w , що характеризує теплообмін зі стінками реакційної установки, описується сумісними законами Кірхгофа і Стефана – Больцмана:

$$q_w = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4),$$

де ε – інтегральний коефіцієнт чорноти; $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ – стала Стефана – Больцмана, Вт/(м²·К⁴); T_w – температура стінок реакційної установки, К. Коефіцієнт чорноти ε для платини змінюється в інтервалі $\varepsilon = 0.07 \div 0.18$ при зміні температури $T = 473 - 1648$ К.

Достовірність експериментальних даних по коефіцієнту теплопереносу пов'язана ще з урахуванням тепловтрат випромінюванням. Достовірніші дані по коефіцієнту масопереносу, який визначається коефіцієнтом концентраційної дифузії. Тому для опису теплообміну нагрітого дротику з холодною газоповітряною сумішшю з домішками доцільно використання аналогії Льюїса

$$q_g = c_{pg} \rho_g \beta L e^{-1+m} (T - T_{g0}) = c_{pg} \rho_g \frac{D_f Sh}{d} L e^{-1+m} (T - T_{g0}). \quad (3.1.9)$$

Для каталізатора, по якому протікає електричний струм можна ввести поняття **ефективної температури газової суміші**. Це температура, до якої нагрівся б інертний провідник зі струмом за відсутності тепловтрат випромінюванням в середовищі з температурою T_{g0} . Фактично значення ефективної температури знаходиться з розв'язку рівняння:

$$\alpha (T - T_g) = \alpha (T - T_{g0}) - q_j \quad \text{або} \quad T_g = T_{g0} + q_j / \alpha.$$

Другий доданок в першому наближенні розраховується при температурі T_{g0} (при точних розрахунках при температурі T_g). Тобто, провідник поводить себе однаково чиним, як при нагріві його електричним струмом, так і в газовому середовищі з ефективною температурою. Інакше вираз для ефективної температури газової суміші представимо у вигляді:

$$T_g = T_{g0} + A_I \left(\frac{2I}{\pi d} \right)^2, \quad A_I = \frac{\eta}{Sh D_f \rho_g c_{pg} L e^{-1+m}}. \quad (3.1.10)$$

Тобто, зі збільшенням розміру дроту каталізатора для підтримки тієї ж ефективної температури каталізатора необхідно пропорційно збільшувати силу нагріваючого струму.

Таким чином, рівняння теплового балансу для каталізатора, що знаходиться в нагрітому активному середовищі має вигляд, в якому ефективна величина тепловиділення для каталізаторів різної форми буде записана в однаковій формі:

$$\text{Циліндр: } \frac{1}{4} c_p \rho_c d \frac{dT}{dt} = q_{eff}; \quad \text{Сфера: } \frac{1}{6} c_p \rho_c d \frac{dT}{dt} = q_{eff}.$$

$$q_{eff} = q_{ch} - q_h, \quad q_h = q_{g*} + q_w, \quad q_{g*} = \alpha (T - T_g).$$

Таким чином, рівняння нестационарного балансу каталізатора для циліндрового або сферичного каталізатора, що знаходиться в газі з ефективною температурою, має вигляд

$$\frac{V_c}{S_c} c_p \rho_c d \frac{dT}{dt} = Q_f \rho_{gs} Y_f k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 + Se)^{-1} - \alpha (T - T_g) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4), \quad (3.1.11)$$

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

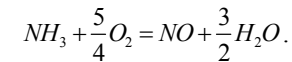
Це дає можливість проводити зіставлення експериментальних і теоретичних даних для тіл різної форми.

§3.2. Загальний аналіз стійкості стаціонарної температури каталізатора

Аналіз диференціального рівняння термодинаміки частинки каталізатору як відкритої системи до потоку газоповітряної суміші проведимо по аналогії з рівнянням динаміку руху частинки.

Метод аналізу температурних залежностей кривих тепловиділення і тепловідводу є класичним методом визначення критичних і стійких режимів тепломасообміну частинок каталізатора з газами, які засновані насамперед на умові стаціонарності рівняння (3.1.11). Він полягає в аналізі сумісного розгляду кривої теплоприходу (температурна залежність потужності хімічного тепловиділення) і кривої тепловідводу (температурна залежність загального теплового потоку тепловтрат). Проаналізуємо їх при різних режимних параметрах.

А) Вплив температури газової суміші. Розглянемо температурні залежності густини потужності тепловиділення q_{eff} і потужності тепловідводу q_h (рис. 3.1) при гетерогенно-каталітичній реакції на каталізаторі при різних температурах навколишньої газової суміші на прикладі каталітичного окислення аміаку в сухому повітрі з утворенням окислу азоту згідно рівнянню



Аналіз проводився на прикладі частинки платиного каталізатора ($\varepsilon = 0.15$) при наступних значеннях параметрів: $Q_f = 13.3$ МДж/кгNH₃, $E = 139$ кДж/моль, $k_0 = 13 \cdot 10^{13}$ м/с, $d = 400$ мкм, $Nu = 2$, $\rho_{g0} = 1.293$ кг/м³, $c_{g0} = 1005$ Дж/(кг·К), $\lambda_{g0} = 0.024$ Вт/(м·К), $D_{f0} = 0.188 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $n = 0.82$, $T_0 = 273$ К, $m = 0.125$.

Точки **o** і **m** (рис. 3.1) відповідають низько- і високотемпературним стійким стаціонарним станам: при будь-яких малих змінах температури частинки поблизу цієї точки вона прагне до свого стаціонарного значення. Точка **i** (точка дотику) відповідає нестійкому стаціонарному стану, і означає критичну умову займання. При значеннях $T_g > T_{gi}$ частинка самовільно переходить на високотемпературний режим окислення. Точка **e** відповідає критичній умові погасання. При значеннях $T_g < T_{ge}$ частинка самовільно переходить на низькотемпературний режим окислення.

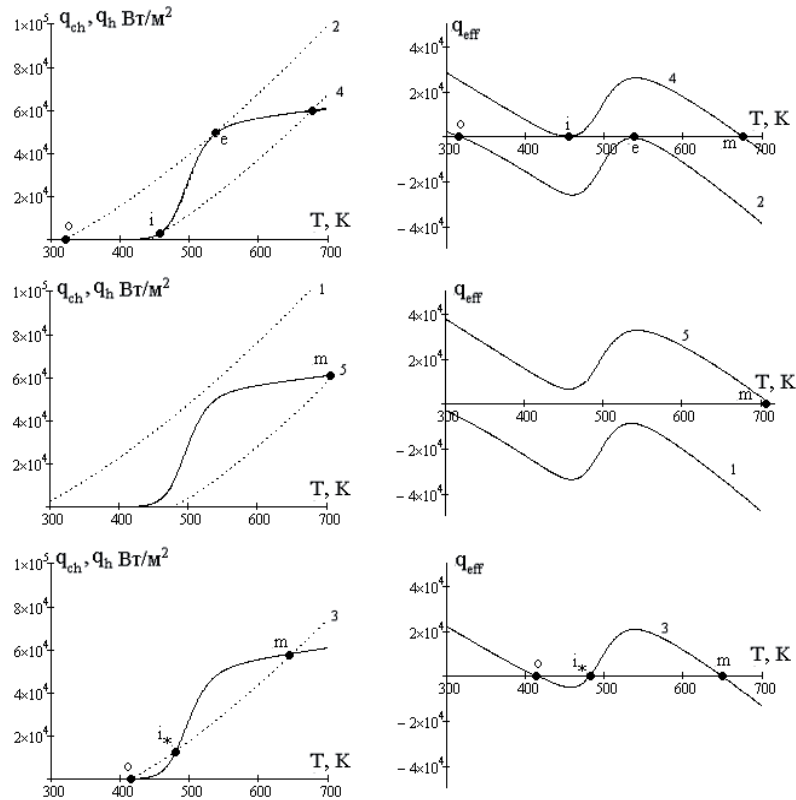


Рис. 3.1. Температурні залежності питомих потужностей тепловиділення і тепловідведення для платинової частки 400 мкм, що знаходиться в повітрі з молярним вмістом аміаку $Y_{fv} = 3.1\%$ ($T_w = 293$ К): а) q_{ch} (суцільна), q_h (пунктир); б) q_{eff} при 1) $T_g = 280$ К; 2) $T_g = 315$ К; 3) $T_g = 415$ К; 4) $T_g = 442$ К; 5) $T_g = 480$ К

У інтервалі значень $T_{ge} < T_g < T_{gi}$ (гістерезисна область) існує три стаціонарні стани по температурі, найменше і найбільше значення яких відповідають низько- і високотемпературним стійким стаціонарним станам (точки **o** і **m**). Середнє значення температури (точка **i***) визначає вплив початкової температури на критичні умови каталітичного запалювання газів. При температурах частинки, нижче за цю величину, температура частинки зменшується до тих пір, поки не наступить низькотемпературний режим окислення. При початкових температурах частинки вище за температуру запалювання відбувається вимушене займання і температура каталізатора

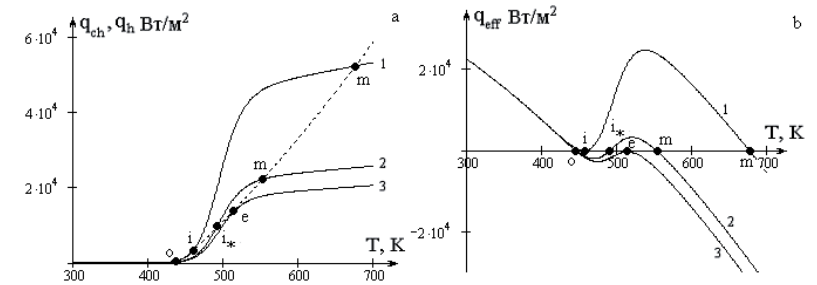


Рис. 3.2. Температурні залежності питомих потужностей тепловиділення і тепловідводу для платинової частинки 400 мкм, що знаходиться в повітрі з температурою $T_g = 442$ К ($T_w = 293$ К): а) q_{ch} (суцільна), q_h (пунктир); б) q_{eff} при молярних концентраціях: 1) $Y_{fvi} = 3.1\%$; 2) $Y_{fv} = 1.5\%$; 3) $Y_{fve} = 1.2\%$

підвищується до температури каталітичного горіння газів. Із зростанням температури газової суміші відбувається зростання температури каталітичного горіння.

Б) Вплив концентрації пального. Розглянемо аналогічні криві для каталізатора при різних концентраціях пального в сухому повітрі.

Точки **o** і **m** (рис. 3.2), як і раніше, відповідають низько- і високотемпературним стійким стаціонарним станам; точки **i** та **e** – критичним умовам займання і погасання. При значеннях $Y_f > Y_{fi}$ частинка буде самовільно переходити на високотемпературний режим окислення. При значеннях концентрації горючого $Y_f < Y_{fe}$ частинка буде самовільно переходити на низькотемпературний режим окислення.

Як і раніше, в інтервалі значень $Y_{fe} < Y_f < Y_{fi}$ (гістерезисна область) існує три стаціонарні стани по температурі, найменше і найбільше значення яких відповідають низько- і високотемпературним стійким стаціонарним станам (т. **o** і **m**). Середнє значення температури (точка **i***) визначає вплив початкової температури на критичні умови каталітичного запалювання газів.

В) Вплив розміру каталізатора. Із зростанням розміру зменшуються тепловтрати до газової суміші (рис. 3.3). Це приводить до зменшення кута нахилу кривої тепловідводу. В той же час за рахунок зменшення масопереносу горючого до поверхні каталізатора зменшується і хімічне тепловиділення. Всі ці зміни достатньо істотні, що не дозволяє достатньо наочно проаналізувати критичні і стійкі режими тепломасообміну в великому інтервалі розмірів каталізатора.

Визначення характерних точок. Стійкі і критичні режими тепломасообміну на поверхні нитки (частинки) каталізатора, які визначаються температурою газового середовища, концентрацією горючої газоподібної

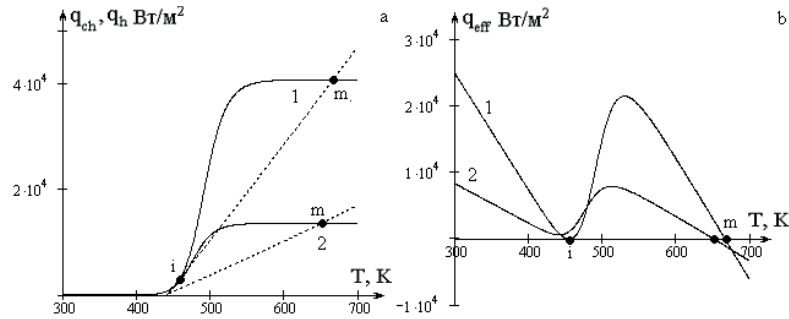


Рис. 3.3. Температурні залежності питомих потужностей тепловиділення і тепловідведення для платинової частинки діаметром 1) 400 мкм і 2) 1200 мкм, що знаходиться в повітрі з температурою $T_g = 442$ К ($T_w = 293$ К) з молярною концентрацією: $Y_{fv} = 3.1\%$: а) q_{ch} (суцільна), q_h (пунктир); б) q_{eff}

речовини, температурою і діаметром каталізатора, знаходяться з умови стаціонарності

$$q_{eff}(T, T_g, Y_f, d) = 0.$$

При зміні різних параметрів в системі (T_g , Y_f або d) температура каталізатора змінюється так, щоб дотримувалася умова стаціонарності, яку можна записати диференціальній формі:

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \partial T + \frac{\partial q_{eff}}{\partial T_g} \partial T_g + \frac{\partial q_{eff}}{\partial Y_f} \partial Y_f + \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} \partial d = 0. \quad (3.2.1)$$

Для прикладу проведемо аналіз температур газової суміші T_g , що визначає критичні і стійкі стани, при $Y_f = \text{const}$ і $d = \text{const}$. Саме за таких умов отримані експериментальні дані по окисненню на частинці (дроту) каталізатора (платині) аміаку, який знаходиться в недоліку в повітряному середовищі [32, 89]. Експериментальні дані приведені у вигляді залежності температури каталізатора від температури газової суміші.

З умови стаціонарності температури каталізатора, використовуючи (3.2.1), отримаємо залежність ефективної температури газової суміші (**гуг і надалі T_g**) від стаціонарної температури при сталій концентрації аміаку в повітрі:

$$T_g = T - \frac{1}{\alpha} \left[Y_{fv} \frac{M_f}{M_g} \frac{Q_f \rho_{gs} k_0}{(1 + Se)} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4) \right].$$

Проведемо аналіз отриманої залежності. З рівняння (3.2.1) при $Y_f = \text{const}$ і $d = \text{const}$ визначимо:

$$\frac{\partial T_g}{\partial T} = - \frac{\frac{\partial q_{eff}}{\partial T}}{\frac{\partial q_{eff}}{\partial T_g}}. \quad (3.2.2)$$

Знаменник визначимо з відомої формули для q_{eff} :

$$q_{eff} = Q_f \rho_{gs} k_0 e^{-\frac{E}{RT}} Y_f (1 + Se)^{-1} - \alpha (T - T_g) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4).$$

Перший і третій доданок не залежить від T_g в явному вигляді. Тому похідна

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T_g} = +\alpha > 0 \quad \text{і} \quad \frac{\partial T_g}{\partial T} = - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial q_{eff}}{\partial T}.$$

Для стійких режимів каталітичного окислення і горіння домішок горючих газів (точки о і m)

$$\left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_{o,m} < 0.$$

Тому, приймаючи (3.2.2), маємо

$$\left. \frac{\partial T_g}{\partial T} \right|_{o,m} > 0 \quad \text{або} \quad \left. \frac{\partial T}{\partial T_g} \right|_{o,m} > 0_-$$

що показує очевидне: температура каталітичного горіння і окислення росте зі зростанням температури газового середовища.

Проаналізуємо критичні умови самозаймання і самовільного погасання. Відомо, що самозаймання характеризується дотиком точки мінімуму на кривій $q_{eff}(T)$ з віссю абсцис (рис. 3.1b, 3.3b):

$$q_{ef} = 0, \quad \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_i = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} \right|_i > 0.$$

Використовуючи (3.2.2), бачимо, що умови

$$\left. \frac{\partial T_g}{\partial T} \right|_i = - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 T_g}{\partial T^2} \right|_i = - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} < 0,$$

відповідають максимуму на кривій $T_g(T)$ і визначають для даних умов (діаметр каталізатора, концентрація горючого компонента) критичну температуру газу T_{gi} і відповідну критичну температуру каталізатора T_i , які характеризують критичні умови самозаймання газів на поверхні каталізатора.

Умова самовільного погасання характеризується дотиком точки максимуму $q_{eff}(T)$ з віссю абсцис $q_{eff}(T) = 0$ (рис. 3.1b — 3.3b), тобто умовами:

$$q_{ef} = 0, \quad \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_e = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} \right|_e < 0.$$

і, отже, використовуючи (3.2.2):

$$\left. \frac{\partial T_g}{\partial T} \right|_e = -\frac{1}{\alpha} \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 T_g}{\partial T^2} \right|_e = -\frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} > 0.$$

Математично це означає, що мінімум на залежності $T_g(T)$ характеризує критичні умови самовільного погасання.

В інтервалі $T_{gi} < T_g < T_{ge}$ спостерігається аномальне зменшення стаціонарної температури каталізатора зі зростанням температури газу T_g (нестійкі критичні стани, відповідні впливу початкової температури каталізатора T_{bi}). При початковій температурі каталізатора більшій, ніж на стаціонарній кривій $T_g(T_{bi})$, в цьому випадку $q_{eff}(T_b) > 0$ і, згідно нестационарному рівнянню теплового балансу

$$\frac{\partial T}{\partial t} \sim q_{eff}, \quad T(t=0) = T_b,$$

температура каталізатора з часом ростиме, поки не досягне стійкої температури каталітичного горіння. Якщо взяти початкову температуру $T_b < T_{bi}$, то, оскільки $q_{eff} < 0$, температура каталізатора зменшуватиметься, наближаючись до температури низькотемпературного окислення. Таким чином, нестійкі стаціонарні стани описуються умовою

$$q_{eff} = 0, \quad \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_{T_{bi}} > 0.$$

Аналогічно, умови каталітичного самозаймання і погасання можна співвіднести з екстремумами на залежностях інших параметрів системи від температури каталізатора.

Умови виродження критичних умов відповідають переходам з низько- на високотемпературний режим відбувається плавно без особливостей. На температурних залежностях питомих потужностей тепловиділення і тепловідведення цей випадок проілюстровано на рис. 3.4. Аналітично умова виродження описується додатково умовою рівності нулю другої похідної

$$\left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_{\gamma} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} \right|_{\gamma} = 0.$$

Використовуючи (3.2.2), бачимо, що умови

$$\left. \frac{\partial T_g}{\partial T} \right|_{\gamma} = -\frac{1}{\alpha} \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 T_g}{\partial T^2} \right|_{\gamma} = -\frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} = 0,$$

визначають умови виродження критичних умов.

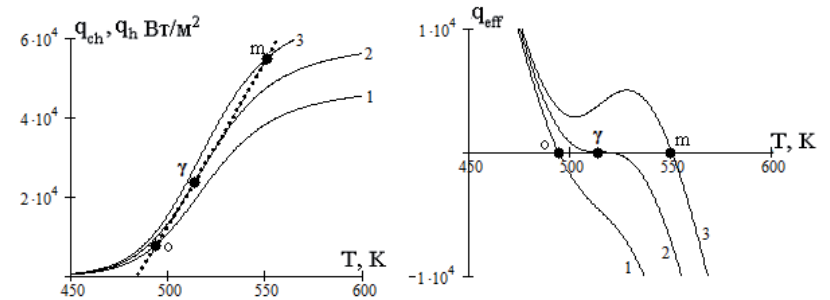


Рис. 3.4. Температурні залежності питомих потужностей тепловиділення і тепловідводу для платинової частинки діаметром 400 мкм, що знаходиться в нагрітому повітрі з $T_{g*} = 484$ K ($T_w = 293$ K) з об'ємним вмістом аміаку: 1) 0.7%, 2) 0.865%; 3) 1.0%. а) q_{ch} (суцільна), q_h (пунктир); б) q_{eff} .

Аналогічні умови можна отримати при дослідженні температурної залежності іншого режимного параметра, наприклад, концентрації активного компоненту або діаметру частинки.

Надалі при аналізі критичних умов каталітичного окислення домішок горючого газу на частинці або дроті каталізаторі буде використаний представлений метод. Він заснований на пошуку критичних умов шляхом визначення екстремумів на залежності режимного параметра (температури газу, концентрації окислювача, діаметру частинки, коефіцієнта тепло і масообміну) від стаціонарної температури каталізатора.

Розділ 4. ІНЕРТНИЙ ТЕПЛООБМІН ДРОТУ КАТАЛІЗАТОРА

§4.1 Термокондуктивні газоаналізатори

Для термокондуктометричних газоаналізаторів заснована на залежності між теплопровідністю газової суміші і концентрацією в ній аналізованого компоненту.

Теплопровідність суміші вимірюють за допомогою терморезистора 1, розміщеного в камері 2. Через терморезистор пропускають струм, який його нагріває. Температура терморезистора визначається теплопровідністю газової суміші, що пропускається через камеру. Чим більше її теплопровідність, тим краще відводиться тепло від терморезистора і тим менше його температура i , отже, опір. Таким чином, робота термокондуктометричного газоаналізатора підкоряється наступній закономірності: зміна концентрації аналізованого компоненту приводить до зміни теплопровідності газової суміші і, як наслідок, – температури і опору терморезистора 1. Опір терморезистора вимірюють мостовою схемою 3. Термокондуктометричний газоаналізатор застосовують для визначення водню, аргону, гелію, азоту, хлороводню і інших газів в технологічних сумішах різного складу.

У табл. 4.1 приведені теплопровідності різних газів при температурах 100 і 500 °С, віднесених до теплопровідності повітря. Видно, що при температурі 100 °С теплопровідності таких газів, як H_2 , CO_2 , SO_2 , CH_4 , Ar , He відрізняються від теплопровідності повітря.

Зі зростанням температури теплопровідність газів змінюється різною мірою, у зв'язку з чим при температурі 500 °С відносна теплопровідність N_2 , H_2 , O_2 , CO , Ar , He практично не змінюється, тоді як теплопровідність CO_2 зростає до одиниці, а CH_4 до 2.13. Характер впливу температури на відносний коефіцієнт теплопровідності газів враховується при виборі температурних режимів роботи чутливих елементів газоаналізаторів.

Якщо в числі невизначуваних компонентів міститься газ, зміна концентрації якого впливає на теплопровідність суміші, то цей компонент з газової суміші повинен бути видалений. Так, в димових газах котла, що містять в основному N_2 , O_2 , SO_2 , CO_2 , CO , H_2 , водяні пари, при вимірюванні концентрації CO_2 повинні бути видалені SO_2 , H_2 , водяні пари. Коливання концентрації інших компонентів впливає мало, оскільки володіють близькими до азоту теплопровідностями.

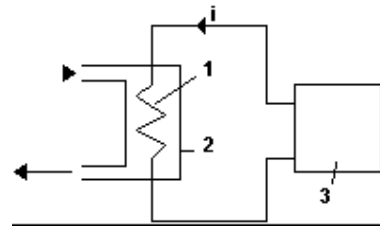


Рис. 4.1. Схема термокондуктометричного газоаналізатора

Таблиця 4.1 Відносні теплопровідності газів

Газ	100 °С	500 °С	Газ	100 °С	500 °С
Повітря	1	1	Діоксид сірки	0.38	0.53
Азот	0.98	0.97	Кисень	1.02	1.07
Водень	6.84	6.77	Аргон	0.66	0.66
Діоксид вуглецю	0.71	0.96	Гелій	5.56	5.32
Оксид вуглецю	0.94	0.93	Пара води	0.78	1.16
Метан	1.45	2.13			

Для вимірювання теплопровідності газової суміші використовується провідник, що нагрівається струмом та поміщений в камеру, яка заповнена аналізованою сумішшю.

Якщо тепловіддача від провідника до стінок камери в основному здійснюється в результаті теплопровідності, то має місце наступна залежність:

$$Q = \frac{2\pi L \lambda_g (T - T_w)}{\ln(D/d)},$$

де Q – кількість теплоти, що віддається провідником; L , d – довжина і діаметр провідника; D – діаметр камери; λ_g – теплопровідність суміші газів; T , T_w – температури провідника і стінок камери.

При постійності теплоти Q і температури стінок камери T_w , залежної від температури навколишнього середовища, теплопровідність газової суміші однозначно визначатиме температуру провідника, а отже, і його опір. Як провідник використовується дріт з металу, що володіє високим температурним коефіцієнтом електричного опору і хімічною стійкістю; частіше застосовують платину, рідше вольфрам, нікель, тантал.

Схема двох типів робочих чутливих елементів з платинового дроту представлена на рис. 4.2. У скляному корпусі 1 до платиновим струмопідвода діаметром 0.15 мм підпаяна платинова спіраль діаметром 0.02 мм відкрита (рис. 4.2а) або осклована (рис. 4.2б). Чутливий елемент другого типу захищений від агресивних впливів середовища, але має більшу інерційність.

Для забезпечення максимальної чутливості по теплопровідності для CO_2 , а також зниження впливу тепловіддачі за рахунок випромінювання температура платинової спіралі встановлюється $80 \div 100$ °С. З метою зменшення впливу конвективного теплообміну газ до чутливого елемента подається в результаті дифузійного обміну, що збільшує інерційність теплових газоаналізаторів.

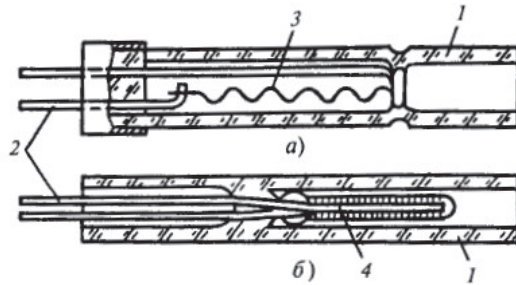


Рис. 4.2. Конструкція робочих чутливих елементів з відкритою (а) і закритою (б) платинової спіраллю: 1 – скляний корпус; 2 - платиновий струмопідвод; 3, 4 - відкрита і осклована платинові спіралі

Для вимірювання опору дротяних чутливих елементів використовуються мостові схеми. Одна з найбільш простих і поширених вимірювальних схем газоаналізатора (рис. 4.3) є неврвноваженим мостом, що живиться постійним струмом від батареї або джерела стабілізованого живлення (ІПС). Резистори R_1 і R_3 виконані з платинового дроту і знаходяться в камерах, заповнених аналізованим газом. Резистори R_2 і R_4 знаходяться в герметичних камерах, заповнених невизначуваними компонентами суміші або повітрям. Конструкція порівняльних чутливих елементів аналогічна конструкції робочих елементів, представлених на мал. 4.2, тільки правий кінець скляної трубки в них запаятий.

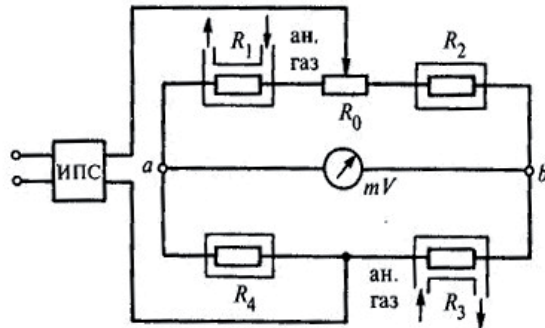


Рис. 4.3. Вимірювальна мостова схема газоаналізатора

§4.2. Залежність властивостей газового середовища від її складу

Швидкість хімічної реакції в низькотемпературних режимах настільки мала, що практично дріт поводить як інертний. Може здатися, що опис теплообміну інертного дроту дуже простий. Проте не варто забувати, що дріт знаходиться в суміші газів. Тому необхідно оцінювати залежність теплофізичних властивостей від складу суміші.

Досягнувши стаціонарної температури, потужність нагріву інертного дроту малого діаметру ($d/L=10^{-3}$) постійним струмом врівноважується теплообміном з холодною газовою сумішшю і тепловим випромінюванням із стінками реакційної установки:

$$I^2 \eta \frac{4L}{\pi d^2} = \alpha \pi d L (T - T_g) + \pi d L \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4), \quad (4.2.1)$$

$$\eta = \eta_0 \left(1 + A_1 (T - T_0) + A_2 (T - T_0)^2 \right)$$

де η , η_0 – питомий опір платини при температурі T і T_0 , відповідно, Ом·м; A_1 і A_2 , відповідно, температурні коефіцієнти зміни питомого опору з температурою.

Представимо рівняння (4.2.1) в наступному вигляді:

$$\frac{4I^2 \eta}{\pi^2 d^2 \lambda_g} = Nu (T - T_g) + d \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{\lambda_g}. \quad (4.2.2)$$

Для суміші газів необхідно визначати коефіцієнти теплопровідності λ_{ab} і динамічної в'язкості μ_{ab} , густину ρ_{ab} і питому ізобарну теплоємність c_{ab} . Адитивність проявляє лише питома теплоємність газової суміші. Для визначення властивостей бінарної суміші скористаємося методикою, запропонованою в [93, С. 378], згідно якої залежності коефіцієнтів переносу, питомої теплоємності і густини газової суміші від складу визначається наступними формулами:

$$\lambda_{ab} = \frac{\lambda_a Y_a}{Y_a + Y_b \psi_{ab}} + \frac{\lambda_b Y_b}{Y_b + Y_a \psi_{ab}}, \quad \mu_{ab} = \frac{\mu_a Y_a}{Y_a + Y_b \psi_{ab}} + \frac{\mu_b Y_b}{Y_b + Y_a \psi_{ab}}, \quad (4.2.3)$$

$$c_{ab} = c_a Y_a + c_b Y_b, \quad \rho_{ab} = \frac{1}{Y_a / \rho_a + Y_b / \rho_b}, \quad (4.2.4)$$

де індекси a і b відносяться до різних компонентів суміші; Y_a , Y_b – відносні масові концентрації (масові частки) компонентів суміші. Безрозмірні поправки ψ_{ab} і ψ_{ba} визначаються як

$$\psi_{ab} = \frac{M_a / M_b}{\sqrt{8(1 + M_a / M_b)}} \cdot \left[1 + \left(\frac{\mu_a}{\mu_b} \right)^{1/2} \left(\frac{M_b}{M_a} \right)^{1/4} \right]^2,$$

Таблиця 4.2 Параметри температурних залежностей властивостей газів [95, 96] при $T_0 = 293$ К і тиску в 1 атм

	c_{p0} , (Дж/кг·К)	B , (Дж/кг·К ²)	ρ_0 , кг/м ³	$\mu_0 \cdot 10^6$, кг/(м·с)	n_1	$\lambda_0 \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	n_2
O_2	923	0.25	1.43	19.2	0.693	26.9	0.87
NH_3	1750	1.5	0.77	10.1	0.96	22	0.75
H_2	13640	1.63	0.09	9.0	0.67	183	0.74
повітря	1005	0.25	1.29	17.1	0.672	24.4	0.82

$$\Psi_{ba} = \frac{M_b/M_a}{\sqrt{8(1+M_b/M_a)}} \cdot \left[1 + \left(\frac{\mu_b}{\mu_a} \right)^{1/2} \left(\frac{M_a}{M_b} \right)^{1/4} \right]^2.$$

Відносні масові концентрації компонентів в суміші визначаються їх молярними масами M_a і M_b , а також об'ємними частками в суміші Y_v :

$$Y_a = \frac{M_a Y_{va}}{M_a Y_{va} + M_b Y_{vb}}, \quad Y_b = \frac{M_b Y_{vb}}{M_a Y_{va} + M_b Y_{vb}}.$$

Як приклад вибиралася платинова нитка діаметром 100 мкм в наступних випадках:

1. Довжина нитки 108 мм, домішка водню з об'ємною часткою 1.3 і 2.75% в повітрі зі швидкістю обтікання 0.16 м/с [32, 89].
2. Довжина нитки 108 мм, домішка аміаку з об'ємною часткою 3.1 і 5.2% в повітрі в умовах природної конвекції [32, 89].

Параметри для компонентів суміші газів представлені в табл. 4.2, відповідні температурним залежностям:

$$c_p = c_{p0} + B(T - T_0), \quad \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}, \quad \mu = \mu_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_1}, \quad \lambda = \lambda_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_2}.$$

Для газових сумішей з домішками аміаку і водню для даних концентрацій зміна у властивостях повітря вийшли менше 1%, що дозволило в подальших розрахунках використовувати властивості повітря (табл. 4.3).

§4.3. Узагальнення даних по теплообміну тонких металевих дротиків в газових сумішах

На рис. 4.4 представлені залежності стаціонарної температури інертного платинового дроту ($\eta_0 = 9.8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $A_1 = 3.928 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹, $A_2 = -5.841 \cdot 10^{-7}$ К⁻²) від сили нагріваючого струму [97], де опір платини:

$$R_c = R_{c0} \left(1 + A_1 (T - T_0) + A_2 (T - T_0)^2 \right), \quad R_{c0} = \eta_0 \frac{4L}{\pi d^2}.$$

Таблиця 4.3 Залежності теплофізичних параметрів сумішей від концентрації водню і аміаку в повітрі при температурі 300 К і тиску 1 атм

Домішка H_2 в повітрі ($D_{H_2} = 0.6 \cdot 10^{-4}$ м ²)									
Y_{vH_2} , %	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	5	10
ρ_g , кг/м ³	1.176	1.172	1.167	1.162	1.157	1.152	1.147	1.127	1.078
$\mu \cdot 10^6$, кг/(м·с)	18.66	18.69	18.73	18.76	18.8	18.84	18.87	19.02	19.43
$\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	26.36	26.44	26.51	26.58	26.66	26.74	26.81	27.13	27.97
Pr	0.71	0.71	0.72	0.72	0.72	0.72	0.73	0.74	0.76
Le	3.17	3.17	3.16	3.15	3.14	3.13	3.12	3.09	3.00
Домішка NH_3 в повітрі ($D_{NH_3} = 0.2 \cdot 10^{-4}$ м ²)									
Y_{vH_2} , %	0	1	2	3	4	5	10	15	20
ρ_g , кг/м ³	1.176	1.172	1.167	1.162	1.158	1.153	1.130	1.106	1.083
$\mu \cdot 10^6$, кг/(м·с)	18.66	18.58	18.51	18.44	18.36	18.29	17.92	17.55	17.18
$\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	26.36	26.34	26.32	26.30	26.28	26.26	26.15	26.03	25.92
Pr	0.71	0.71	0.72	0.72	0.72	0.72	0.73	0.75	0.76
Le	1.06	1.06	1.06	1.07	1.07	1.07	1.09	1.11	1.13

Задовільне узгодження розрахункових і експериментальних даних говорить про те, що температура інертного дроту при одному і тому ж нагріві залежить від рівня конвекції і складу газової суміші. Наприклад, число Нуссельта при температурі 400 До для даних випадків 1-2 рівний 0.63 і 0.73, відповідно.

Згідно (4.2.2), як узагальнення результатів теплообміну інертного дроту (рис.4.4b), використовуємо залежність безрозмірної температури дротика $(T - T_g)/T_0$ від безрозмірного комплексу $\frac{4I^2 \eta}{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}$ відношенням

потужності нагрівання електричним струмом до характерного значення теплового потоку в газі. Тут $T_0 = 273$ К. З рис. 4.4 видно, що представлені даних по теплообміну довгих металевих дротиків в координатах безрозмірного квадрата сили струму, поділеного на критерій Нуссельта, від безрозмірної температури нагрітого металевого дроту, розташованого горизонтально в різних «інертних» газових сумішах дозволяє укласти експериментальні дані на універсальну пряму.

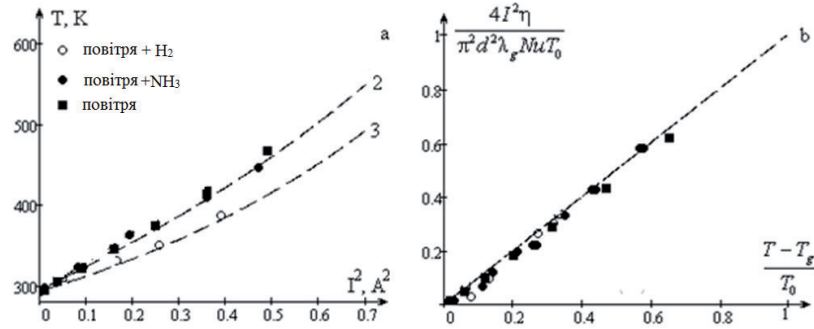


Рис. 4.4. Залежність а) стаціонарної температури довгого ($L/d = 1000$) інертного платиного дроту діаметром 100 мкм від квадрату сили нагрівачого струму і б) комплексу $\frac{4I^2\eta}{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}$ овід безрозмірної температури

$(T - T_g) / T_0$.

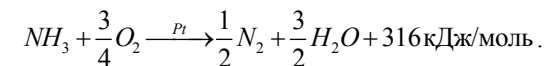
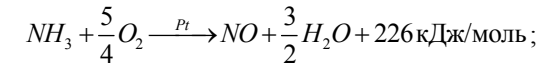
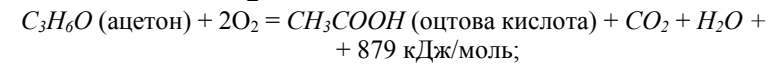
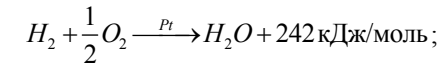
- 1) суміш аміаку з об'ємною часткою 3.1 і 5.2% з повітрям в умовах природної конвекції, ● – експеримент [32, 89].
- 2) суміш водню з об'ємною часткою 1.3 і 2.75% з повітрям при швидкості обтікання 0.16 м/с, ○ – експеримент [32, 89].
■ – повітря в умовах природної конвекції.

Розділ 5. ТЕПЛОВИЙ ГІСТЕРЕЗИС ПЛАТИНОВОГО ДРОТУ

§5.1. Експериментальні дослідження поведінки платиного дроту в газоповітряних середовищах

Проведені експериментальні дослідження зводилися до отримання вольтамперної характеристики нагрітої струмом дротика і визначення її середньої температури в заданих умовах (частка горючого газу в газовій суміші, швидкість потоку газової суміші, сила нагрівачого струму і так далі).

В якості прикладу вибране каталітичне окислення водню, аміаку або ацетону на платиновому дроті, яке може протікати згідно рівнянь:



Для дослідження каталітичного окислення аміаку на платиновій нитці використовувалася наступна установка (рис. 5.1). Платиновий дріт діаметром $d = 0.095$ мм і довжиною $L = 56$ мм розміщувалися у вільний повітряний простір і в колбу, що містить пари горючого газу. Питомий опір платини при 0°C складає $\eta_0 = 9.81 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, а температурна чутливість $\gamma = 39.1 \cdot 10^{-4}$ 1/К.

З дроту знімалася вольтамперна характеристика за допомогою послідовного підключеного амперметра і паралельно підключеного вольтметра. Використовувалася схема зі стабілізацією сили струму. Похибка вимірювання сили струму складала 0.01 А, напруга – 0.01 В.

Такі вимірювання фізично об'єктивні, але вимагають, як і всі температурні вимірювання, суворого обліку всіх чинників, що впливають на тепловий процес. Для цього була створена експериментальна установка, що включає: 1) експериментальний стенд (рис.5.1б) система для створення і подачі газоповітряної суміші (рис.5.1а).

Система для створення і подачі газоповітряної суміші складається з компресора, трубок, витратоміру, судини для рідини з розчиною горючою речовиною і нагрівача. У судину наливається горюча рідина або її водний розчин. Унаслідок випаровування над поверхнею рідини утворюється насичена пара, як води, так і пара горючого газу. У даній роботі використовувалися в колбі як рідини, випаровуються 10 % водний розчин аміаку і 50 % водний розчин ацетону.

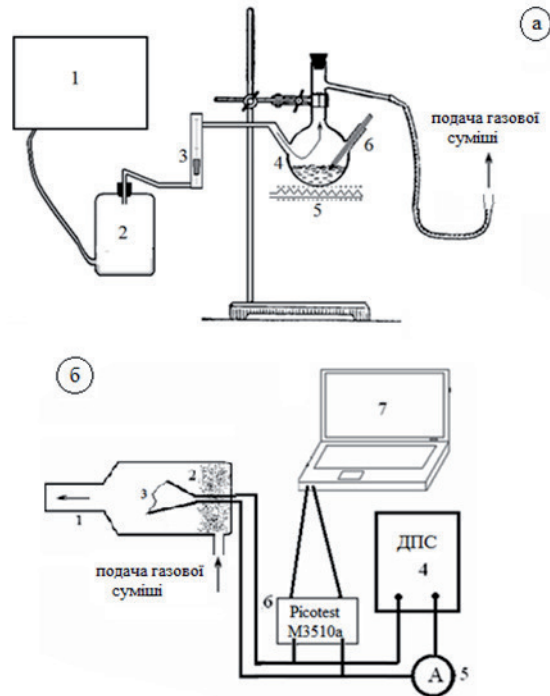


Рис. 5.1. а) Система подачі сухої газоповітряної суміші з домішками горючого газу: 1 – компресор, 2 – буферна ємність, 3 – ротаметр, 4 – колба з ацетоном або аміачною водою, 5 – нагрівач, 6 – термометр.

б) Схема установки для отримання ВАХ платинового дроту: 1 – колба, 2 – поруватий матеріал, 3 – платинова нитка, 4 – джерело постійного струму, 5 – амперметр M890G, 6 – мультиметр Picotest M3510a, 7 – комп'ютер

Відмітною особливістю ацетону є те, що він швидко випаровується і пари досить швидко стає насиченим в невеликому реакційному об'ємі. Так при 20 °С тиск насиченої пари складає 22.8 кПа. Згідно Закону Рауля над 50% водним розчином ацетону тиск насиченої пари складає 11.4 кПа, що складає 12.5 об'ємних %. Тиск насиченої пари аміаку над поверхнею 10% водного розчину при 20 °С складає 29.6 кПа, що складає 29.6 об'ємних %

Наявність нагрівача дозволяє змінювати не тільки швидкість випаровування, а й концентрацію насиченого пара над рідиною. Компресор дозволяє створити практично рівномірний повітряний потік, що поступає в посудину з насиченим паром і, збагатившись ним, подавати його в реак-

ційну камеру, де і утворюється реакційна суміш з малою концентрацією горючого газу навколо платинової нитки.

Основними елементами установки є реакційні колби, що є зрізаними манометричними лампами ПМТ-2, які в конструкції мітять платинову нитку. Нагрів платинової нитки здійснюється за допомогою стабілізованого джерела струму. Середній діаметр платинової нитки складає 95 мкм. Це значення дуже важливе, тому що необхідно для правильного визначення середньої температури нитки.

Методика вимірювань полягала у виконанні наступних дій:

1. Встановлення концентрації горючого газу в газоповітряному потоці, що поступає в реакційну судину.

2. Зміна струму в колі дроту проводилася від 0.01 до 0.8 А і у зворотному напрямі. Вимірювання падіння напруги на кінцях дроту відбувається після кожного кроку збільшення струму за допомогою мультиметра, що дозволяє з високою точністю одночасно вимірювати і зберігати значення струму і напруги на кінцях дроту.

3. Проведення вимірювань в повітряній атмосфері, і повторення процесу, але вже з газоповітряний потоком, і порівняння цих двох значень.

Використовуючи 4-х дротяну схему вимірювання опору, вимірний опір платинової нитки при температурі повітря 22.7 °С з вирахуванням опору контактних дротів вимірювального вольтметра 0.012 Ом і дротів вимірювальної установки $R_{конт} = 0.12$ Ом склав $R_{Pt} = 0.853$ Ом.

Опір дроту при її нагріві визначається згідно закону Ома з абсолютною помилкою вимірювання:

$$R_c = \frac{U}{I} - R_{конт}, \quad \Delta R = R_c \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2}.$$

Середня температура дроту визначається з лінійної залежності опору дроту від температури

$$R_c = R_{c0} (1 + \gamma(T - T_0)), \quad R_{c0} = \eta_0 \frac{4L}{\pi d^2}. \quad (5.1.1)$$

Звідси температура дроту і абсолютна похибка вимірювання температури визначаються як:

$$T = T_0 + \frac{1}{\gamma} \left(\frac{R_c}{R_{c0}} - 1 \right), \quad \Delta T = \frac{\Delta R_c}{\gamma R_{c0}}. \quad (5.1.2)$$

На рис. 5.2 і 5.3 представлені залежності опору і температури дроту від сили нагрівачого струму в повітрі, ацетон-повітряної і аміачно-повітряної сумішах. При збільшенні і подальшому зменшенні нагрівачого струму температура нитки в повітрі не залежить від напряму зміни параметрів процесу.

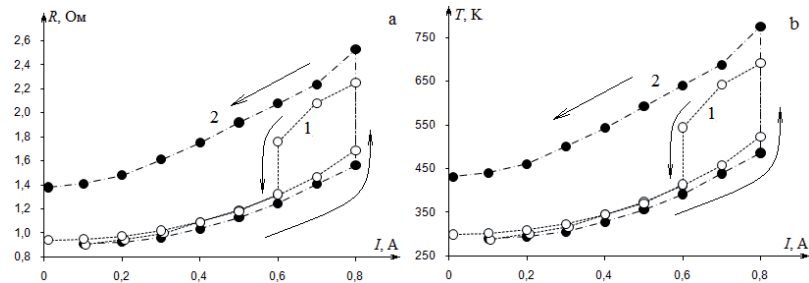


Рис. 5.2. Залежність опору і стаціонарної температури платинового дроту діаметром $d = 0.095$ мм і довжиною $L = 56$ мм в аміачно-повітряній суміші від сили нагрівачого струму при різних об'ємних концентраціях домішки аміаку Y_{fv} : 1) 2.5 %, 2) 3.5 %. Температура $T_g = T_w = 295$ К. Витрата суміші $6 \text{ см}^3/\text{с}$

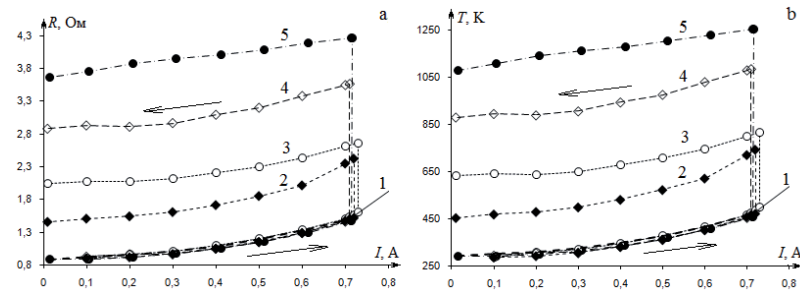


Рис. 5.3. Залежність опору і стаціонарної температури платинового дроту діаметром $d = 0.095$ мм і довжиною $L = 56$ мм в ацетон-повітряній суміші, від сили нагрівачого струму при різних об'ємних концентраціях домішки ацетону Y_{fv} : 1) 0 (повітря), 2) 0.7 %, 3) 1.1 %, 4) 2.0 %, 5) 2.8 %. Температура $T_g = T_w = 295$ К. Витрата суміші $6 \text{ см}^3/\text{с}$

В повітрі з домішками горючого газу (рис.5.3, крива 1) до деякого значення сили нагрівачого струму дріт поводить як інертний. При силі струму, різній для різних сумішей (близько 0.74 – 0.8 А) відбувається різке підвищення стаціонарної температури. Збільшення вмісту горючого газу ненабагато зменшує критичне значення сили струму (рис. 5.2, 5.3), але істотно впливає на рівень температур високотемпературних станів і критичне значення сили струму при каталітичному погасанні (рис. 5.2).

При зменшенні сили струму в режимі каталітичного горіння існує два можливих якісно різних варіанти в залежності від концентрації горючого газу: 1) самовільне погасання – зворотний стрибок на низькотемпературний режим при більш низькому значенні сили струму (рис.5.2, крива 1)

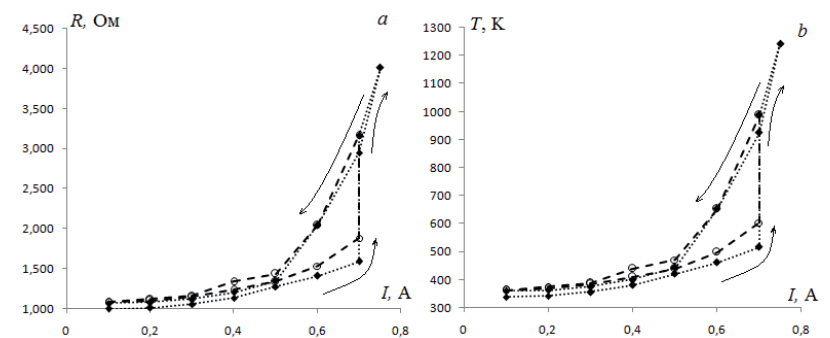


Рис. 5.4. Залежність а) опору і б) стаціонарної температури платинового дроту від сили нагрівачого струму (режим стабілізації сили струму) при відносній молярній концентрації ацетону 2.5 % в повітрі. Система знаходиться в напівзакритій колбі. Температура суміші 293 К. Довжина платинового дроту 5.8 см, діаметр 95 мкм.

або 2) самопідтримуюче каталітичне окислення при вимкненому струмі (рис.5.2, крива 2; рис.5.3, криві 2–5).

Ацетон легко займається. Температура його самозаймання дорівнює 738 К (+465 °С). Повітряні суміші, що містять від 2.5 % до 12.8 % (за об'ємом) вибухонебезпечні. Тому на високотемпературній гілці вольтамперної характеристики можна спостерігати спалахи ацетон-повітряної суміші поблизу каталізатора, що супроводжується звуковим ефектом.

Як показано в [89] діапазон концентрацій аміаку, при якому можливе самовільне згасання гетерогенної каталітичної реакції на нагрітому каталізаторі, складає 1.5 - 2.3 масових %. Для ацетону він ще вузький.

Створення потоку суміші є дуже важливим. Швидкість гетерогенно-каталітичної реакції достатньо висока в режимі каталітичного горіння і для підтримки високої температури необхідно підтримувати постійний доступ реагентів до поверхні дроту. Так в напівзакритій посудині (колба) після каталітичного займання вміст ацетону за рахунок випаровування залишається високим, а концентрація кисню швидко падає (масоперенос дифузією через вхід колби не поповнює втрати в реакції). Тому верхня частина гістерезисної залежності скривлюється (рис. 5.4) і відбувається каталітичне погасання за рахунок падіння концентрації окислювача.

Тому для спостереження умов каталітичного згасання необхідно застосовувати проточні методи подачі горючої суміші.

Аналогічні явища спостерігаються і при каталітичному окисленні газоповітряної суміші з домішкою водню на платиновій нитці. Блок-схема експериментальної установки для дослідження гетерогенної реакції водню

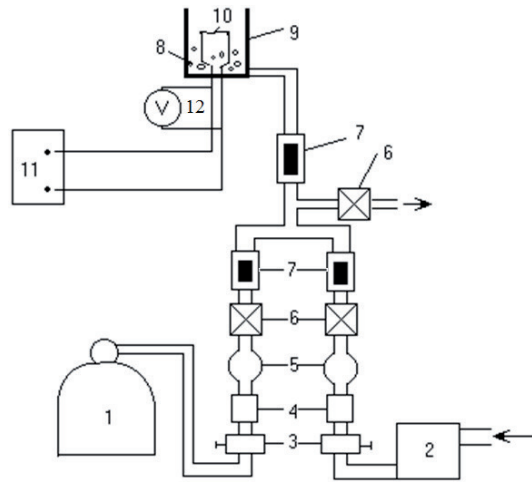


Рис. 5.5. Експериментальна установка: 1 – балон з воднем, 2 – повітряний компресор, 3 – редуктори, 4 – фільтри, 5 – фільтри Шота, 6 – крани, 7 – ротаметри, 8 – насипка, 9 – вимірювальна камера, 10 – платиновий дріт, 11 – джерело постійного струму, 12 – мультівольметр Picotest M3510A

представлена на рис. 5.5. Газова суміш повітря з домішками водню утворювали за допомогою повітряного компресора і хімічно чистого водню з балона. Регуляція і зміна об'ємів газів відбувалася за допомогою ротаметрів, кранів і газових редукторів. Для надійної роботи ротаметрів газ очищаються при проходженні грубих фільтрів і фільтрів Шота.

Отримана суміш подавалася в скляну колбу через спеціальне насипання для утворення стаціонарного потоку.

За допомогою ротаметра для газової суміші у всіх проведених вимірюваннях швидкість її подачі в вимірювальну камеру встановлювалася однаковою (2.5 см/с). При такій обдування можна користуватися залежністю критерію Шервуда від безрозмірної швидкості потоку газової суміші (критерій Рейнольдса) і критерію Шмідта

$$Sh = ARe^{0.305}Sc^{0.33} \quad (Re > 0.1).$$

Отже, $m = 0.33$. Кінетичні константи, використувані для розрахунків в воднево-повітряній суміші приймалися $E = 42 \cdot 10^3$ Дж/моль і $k_0 = 8.7 \cdot 10^4$ м/с.

На рис.5.6. показані вольтамперні характеристики платинового дроту при різних концентраціях водню. В достатньо великому діапазоні об'ємних концентрацій (1-3.3%) спостерігається тепловий гістерезис і самопідтримуюче каталітичне горіння при вимкненому струмі.

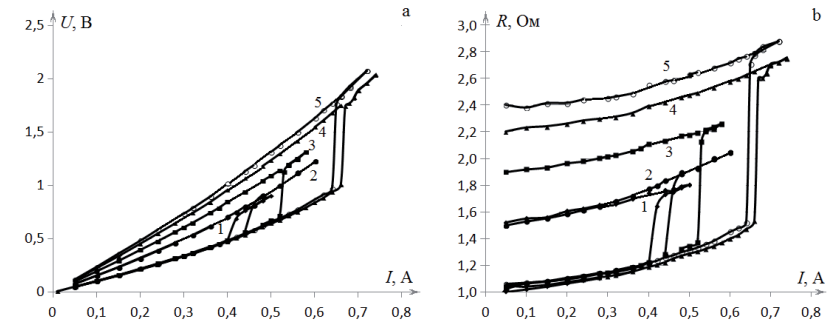


Рис. 5.6. Залежність напруги на кінцях платинової нитки і її опору від сили струму (режим стабілізації сили струму) при відносній молярній концентрації водню 1) 1 %, 2) 1.3 %, 3) 2 %, 4) 2.75 % та 5) 3.3 %. Швидкість обтікання суміші 2.5 см/с. Температура суміші 294К. Довжина платинового дроту 5.8 см, діаметр 95 мкм

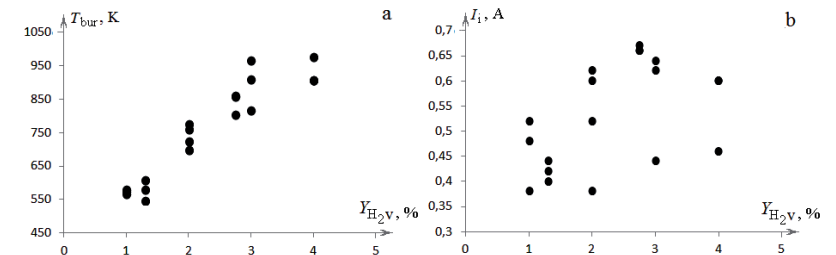


Рис. 5.7. Залежність температури каталітичного горіння і критичного значення сили струму самозаймання від концентрації домішки водню при відносній молярній концентрації водню 1) 1 %, 2) 1.3 %, 3) 2 %, 4) 2.75 % і 5) 3.3 %. Швидкість обтікання суміші 2.5 см/с. Температура суміші 294К. Довжина платинового дроту 5.8 см, діаметр 95 мкм

На рис. 5.7 показаний вплив концентрації водню в суміші на критичне значення сили струму самозаймання і температуру каталітичного горіння домішки водню в повітрі на платиновій нитці.

Спостерігається лінійне збільшення температури каталітичного горіння домішок водню зі зростанням концентрації газової домішки (рис. 5.7a). Це дозволяє багато разів використовувати платиновий дріт як первинний перетворювач в термохімічному сенсори.

Помітною відмінністю від попередніх результатів є не зменшення сили струму при каталітичному займанні водню з ростом його концентрації, а повністю навпаки, тобто збільшення (рис.5.7b). Можна відзначити істотний розкид отриманих критичних значень сили струму, однак, в певному

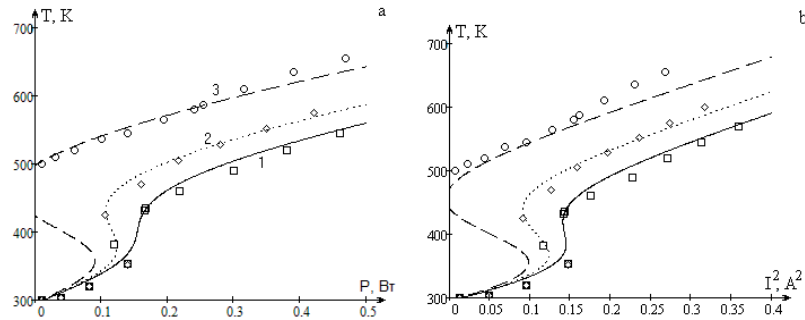


Рис. 5.8. Залежність стаціонарної температури платинового дроту від електричної потужності тепловиділення і від квадрата сили струму (режим стабілізації сили струму) при відносній молярній концентрації водню 1) 0.8%, 2) 0.95%, 3) 1.25%. Швидкість обтікання суміші 2.5 см/с. Температура суміші 294К. Довжина платинового дроту 5.8 см, діаметр 95 мкм. Розрахунок по (5.1.3) і (5.1.2). Термічна обробка каталізатора після кожного досліді.

інтервалі значень сил струму. При виконанні дослідів платинова нитка не піддавалася додатковій обробці після кожного з дослідів. Тому отримані результати в першу чергу можна пояснити зміною властивостей поверхні платинового дроту при її нагріві до високих температур і її спікання.

На рис. 5.8 представлені експериментальні дані (позначені символами) і теоретичні залежності температури нитки каталізатора від потужності нагріваючого струму при каталітичному окисленні водню на її поверхні для різних процентних молярних концентрацій водню в суміші. Результати відповідають серії експериментів, в яких після кожного з дослідів платиновий дріт відпалювався при температурі 1000 К протягом 20 секунд в азотному середовищі.

Залежність потужності тепловиділення джоуля від стаціонарної температури каталізатора визначаємо по формулі:

$$P = \frac{\pi d^2 L}{\lambda_g Nu} \left((T - T_{g0}) + d \frac{q_w}{\lambda_g Nu} - Y_f (1 + \psi_T) \frac{k_0}{(1 + Se)\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{Q_f Le^{1-m}}{c_{pg}} \right). \quad (5.1.3)$$

Зменшення концентрації водню в суміші приводить до підвищення критичної потужності нагріву і, отже, сили струму нагріву. Додатково підвищується і критичне значення сили струму (потужності), яка відповідає каталітичному погасанню.

При зменшенні концентрації водню до 0.75 об'ємних % відбувається виродження гістерезисної області на залежності стаціонарної температури

каталізатора від сили струму. Гістерезисна петля обмежується силою струму погасання і силою струму займання домішки водню на дроті каталізатора. Всередині гістерезисної петлі перехід на високотемпературну гілку відбувається, якщо початкова температура дроту вища за критичну температуру запалення. Чим більше сила струму, тим менше буде початкова температура запалювання.

§5.2 Гістерезис тепломасообміну тонкого платинового дроту, що нагрівається електричним струмом, у воднево-повітряній суміші

Температура нагрітого платинового дроту, введеного в газоповітряну суміш (з домішкою водню) через релаксаційний час виходить на стаціонарний рівень. В цьому випадку сумарний тепловий потік стає рівним сумі швидкості реакційного тепловиділення і нагріву електричним струмом. Використовуючи (3.1.11), умову стаціонарності температури представимо у вигляді:

$$\beta c_g \rho_g Le^{-1+m} (T - T_g) + \varepsilon \sigma (T^d - T_w^d) = \frac{Y_f}{1 + Se} (1 + \psi_T) Q_f k \rho_{gs} + I^2 \eta \frac{4}{\pi^2 d^3},$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \psi_T = k_T \frac{1}{Y_f} \frac{(T - T_g)}{T} Le^m.$$

Тут ψ_T – поправка на термодифузію [32, С.214]:

$$k_T = A_T (2 - n) Y_f \quad A_T = \frac{(M_g - M_f)(1 - Y_{fv})}{M_g (1 - Y_{fv}) + M_f Y_{fv}}.$$

Тут n – показник ступеня в температурній залежності коефіцієнта дифузії домішки горючого газу, а Y_{fv} – об'ємна частка горючого компоненту в суміші. Тоді

$$\psi_T = A_T (2 - n) \frac{(T - T_g)}{T} Le^m.$$

Умову стаціонарності температури каталізатора зручно представити у вигляді залежності квадрата сили струму від стаціонарної температури при постійній концентрації горючого газу в повітрі (для платинового дроту діаметром 100 мкм теплообмін випромінюванням малий):

$$I^2 = \frac{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu}{4\eta} \left((T - T_g) - Y_f \frac{(1 + \psi_T) Q_f Le^{1-m} k_0}{1 + Se} \frac{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{\beta} \right), \quad Se = \frac{k}{\beta}. \quad (5.2.1)$$

Дослідження [73] показують, що властивості суміші необхідно брати при середній арифметичній температурі каталізатора і газового середовища. З огляду на те, що в якості досліджуваного параметру надалі при вивченні каталітичного окислення водню використовуватимемо ефективну

температуру газової суміші, у зазначених температурних залежностях теплофізичних властивостей вибрано характерне значення температури газового середовища ($T_* = 380$ К) [97]. Таким чином ці залежності приймають вигляд:

$$\rho_g = \rho_{g0} \frac{2T_0}{T+T_*}, \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}, D_f = D_{f0} \left(\frac{T+T_*}{2T_0} \right)^n, c_g = c_{g0} + \gamma \left(\frac{T+T_*}{2} - T_0 \right).$$

Розглянемо всі стаціонарні стани температури каталізатора, які реалізуються в результаті зміни сили струму. Розрахунки проводилися при наступних значеннях параметрів: воднево-повітряна суміш: $E = 55$ кДж/моль, $k_0 = 0.8 \cdot 10^6$ м/с, $Q_a = 120.9$ МДж/кгH₂, $D_{f0} = 0.6 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $m = 0.33$, $n = 1.75$.

Критичні точки і і е (екстремуми на залежності сили струму від температури каталізатора), відповідають каталітичному займанню і згасанню газів [97, 98]. При підвищенні сили нагріваючого струму, температура каталізатора збільшується (рис. 5.9). Досягнувши сили струму і температури каталізатора критичних значень (точка і, каталітичне займання) відбувається стрибкоподібний перехід на високотемпературну гілку. Подальше збільшення сили струму приводить до плавного зростання температури каталізатора. Якщо на високотемпературній гілці зменшувати силу струму, то температура каталізатора зменшуватиметься. Коли I^2 і T зменшаться до критичних значень (точка е, каталітичне погасання) відбудеться стрибкоподібний перехід на низькотемпературну гілку. При більшій концентрації (рис. 5.9, крива 2) перехід на низькотемпературну гілку неможливий. Навіть при нульовому значенні сили струму підтримуватиметься високотемпературний режим за рахунок хімічного тепловиділення (самопідтримує горіння).

Таким чином, існує гістерезисна область тепломасообміну дроту каталізатора при каталітичному окисленні домішок горючих речовин.

На рис. 5.10 представлені залежності безрозмірного комплексу \tilde{I}^2 від стаціонарної безрозмірної температури каталізатора $(T - T_g)/T_0$ при різних концентраціях горючого компонента і діаметрах дроту каталізатора:

$$\tilde{I}^2 = \frac{T - T_g}{T_0} - Y_f (1 + \psi_T) \frac{T_0}{T_0} \frac{Se}{1 + Se}, \quad (5.2.2)$$

$$\tilde{I}^2 = \frac{4I^2 \eta}{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}, \quad T_0 = \frac{Q_f}{c_{pg}} Le^{1-m},$$

$$Se = \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g} = \frac{d}{Sh} \frac{k_0 \rho_{gs}}{D_f \rho_g} \exp\left(-\frac{T_E}{T}\right), \quad T_E = \frac{E}{R}.$$

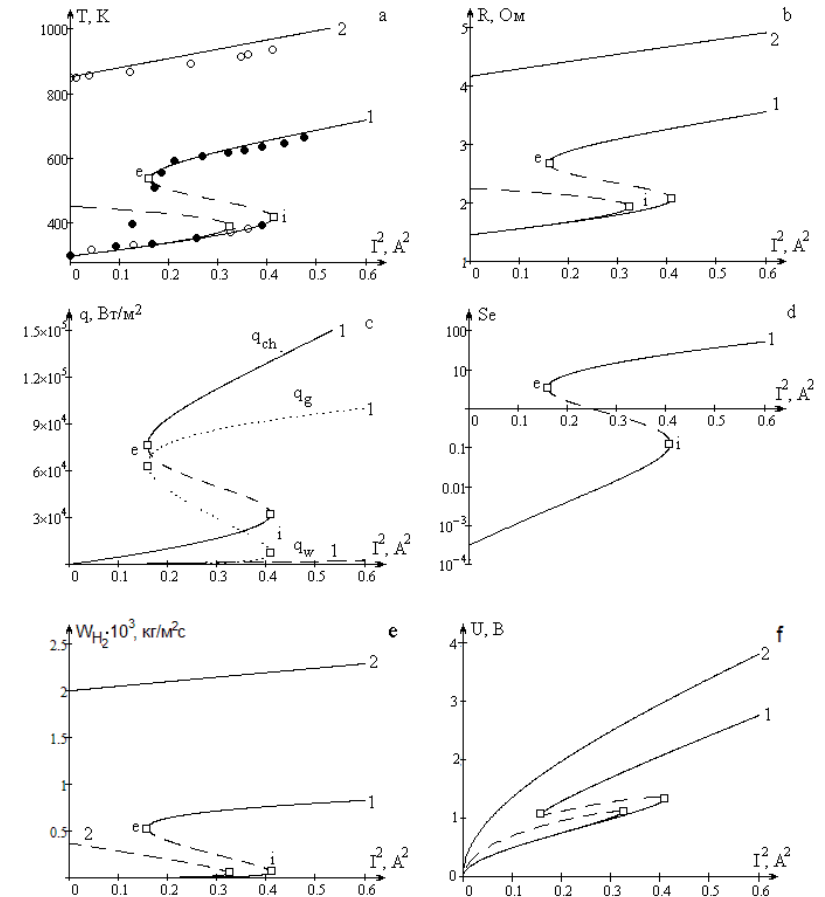


Рис. 5.9. Залежність а) стаціонарної температури і б) опору платинового дроту діаметром 100 мкм і довжиною 108 мм, в) теплових потоків і д) числа Семенова е) швидкості перетворення водню ф) напруги на дроті від квадрату сили нагріваючого струму в воднево-повітряній суміші. Криві 1 і 2 – розрахунок по (5.2.1). Експеримент [32, 89]: домішки водню ● – $Y_{H_2} = 1.3$ %, ○ – $Y_{H_2} = 2.75$ %. $u = 0.16$ м/с, $T_g = 293$ К.

Точка і – критична точка каталітичного самозаймання газів ($I_{i1}^2 = 0.374$ А², $T_{i1} = 412$ К, $Se_{e1} = 0.1$; $I_{i2}^2 = 0.314$ А², $T_{i2} = 390$ К, $Se_{e1} = 0.04$), точка е – критична точка каталітичного погасання газів ($I_{e1}^2 = 0.161$ А², $T_{e1} = 528$ К, $Se_{e1} = 3.7$)

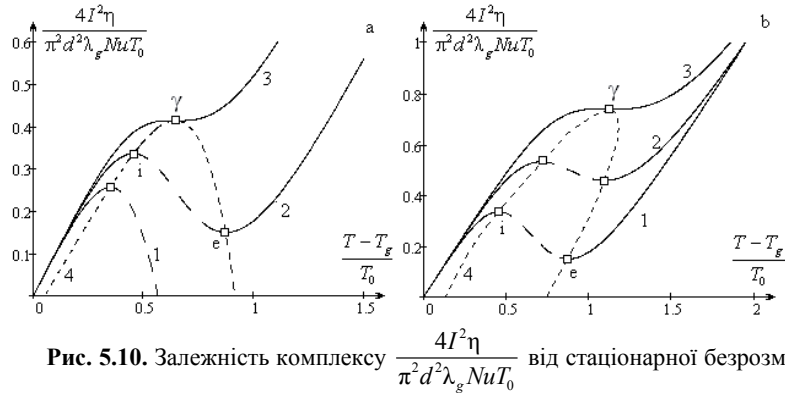


Рис. 5.10. Залежність комплексу $\frac{4I^2\eta}{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}$ від стаціонарної безрозмірної температури $(T - T_g) / T_0$ довгого платиного дроту в повітрі з домішками водню. Температура суміші 293 К. Швидкість обтікання $u = 0.16$ м/с.
 а) діаметр $d = 100$ мкм. Об'ємна частка водню Y_{fi} : 1) 2.75 %, 2) 1.3 %, 3) 0.77 %.
 б) об'ємна частка водню $Y_{fi} = 1.3$ %. Діаметр дроту d : 1) 100 мкм, 2) 20 мкм, 3) 6 мкм.
 Крива 4 (мілкий пунктир) – спінодаль (5.2.3)

З формули (5.2.2) видно, що при $Y_f = 0$ безрозмірний квадрат сили струму прямо пропорційно збільшується з ростом різниці температури.

Область під кривою 4 на рис. 5.10 є гістерезисною областю: це сукупність параметрів, що відповідають стаціонарним нестійким станам дроту каталізатора. Зліва від неї розташовані низькотемпературні стаціонарні стани, праворуч – високотемпературні.

Пошук екстремуму на залежності (5.2.2) $\partial \tilde{I}^2 / \partial T|_{i,e} = 0$ і підстановка в початкове рівняння дозволяє побудувати спінодаль – криву, що проходить через критичні точки каталітичного самозаймання і погасання домішок горючих газів на платиновому дроті. Рівняння спінодалі на рис. 5.10 представимо у вигляді:

$$\tilde{I}^2|_{i,e} = \frac{T - T_g}{T_0} - \frac{T^2}{T_E T_0} \left(\frac{1 + Se}{1 + B_T} \right)|_{i,e}, \quad (5.2.3)$$

$$B_T = \frac{\psi_T}{(1 + \psi_T) T_E} \frac{T T_g}{(T - T_g)} (1 + Se).$$

Тут коефіцієнт B_T визначає поправку на термодифузію.

Звертаємо увагу на виродження критичних умов при пониженні концентрації горючої речовини в повітрі і діаметру каталізатора (точка γ). Аналіз показав, що в точці виродження критичних умов для тонких дро-

тків каталізатора коефіцієнт B_T малий. В цьому випадку параметри точки виродження неважко отримати при використанні ще однієї умови $\partial \tilde{I}^2 / \partial T|_{\gamma} = 0$:

$$\tilde{I}^2|_{\gamma} = \frac{T - T_g}{T_0} - \frac{T}{T_0} \cdot \frac{2T / T_E}{1 + 2T / T_E}, \quad Y_f|_{\gamma} = \frac{T^2}{T_E T_0} \cdot \frac{4}{1 - (2T / T_E)^2},$$

$$d_{\gamma}| = \frac{D_a Sh}{k} \cdot \frac{1 - 2T / T_E}{1 + 2T / T_E}.$$

Отримані залежності представляють зв'язком параметрів виродження критичних умов в параметричному вигляді (параметр – температура каталізатора). Наприклад, для платиного дроту діаметром 100 мкм значення концентрації водню в повітрі, яке відповідає виродженню, складає близько 0.052 масових % (0.75 об'ємних %).

Використання безрозмірних комплексів \tilde{I}^2 і $(T - T_g) / T_0$ доцільно тільки для низькотемпературних режимів тепломасообміну (рис. 5.10б). Для узагальнення критичних умов і високотемпературних режимів тепломасообміну каталізатора необхідні інші безрозмірні величини.

§5.3. Гістерезис тепломасообміну тонкого платиного дроту в нагрітій воднево-повітряній суміші

Даний випадок каталітичного окислення в нагрітому повітрі плавно виходить з попереднього випадку нагріву металеві нитки електричним струмом. Для цього необхідно ввести поняття ефективної температури, згідно (3.1.10). Саме таким чином проводиться перерахунок експериментальних даних, отриманих на дротиках, що нагріваються електричним струмом.

Однак, саме випадок каталітичного окислення в нагрітій газовій суміші цікавий тим, що горючі гази в суміші можуть бути продуктами інших екзотермічних реакцій. Використовувати поняття ефективної температури газової суміші також зручно при розгляді каталітичного окислення на частинках каталізаторів і проводити узагальнення результатів.

Для аналізу стаціонарних станів (стійких і критичних) температури каталізатора може бути використана залежність концентрації горючого газу від стаціонарної температури каталізатора. Її використовуємо для аналізу впливу температури газу T_g і діаметру d на значення концентрації Y_f , які визначають стійкі умови каталітичного горіння і критичні концентрації займання Y_{fi} і погасання Y_{fe} . З рівняння рівності швидкості хімічного тепловиділення і тепловіддачі (умова стаціонарності температури каталізатора) [97]:

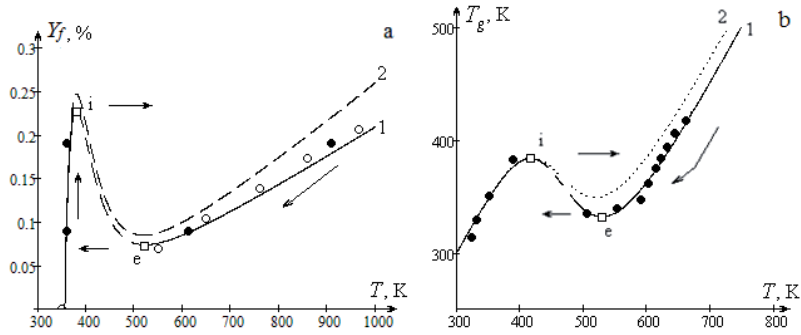


Рис. 5.11а. Залежність відносної масової концентрації водню в повітрі від стаціонарної безрозмірної температури платинової нитки діаметром 100 мкм. Температура газоповітряної суміші $T_g = 350$ К. ●, ○ – експеримент [32]. Розрахунок по (5.3.2).

Рис. 5.11б Залежність температури газоповітряної суміші з домішкою водню від стаціонарної температури платинової нитки $d = 100$ мкм, $Y_f = 0.09$ %. Розрахунок по (5.3.4).

Крива 1 – вплив термодифузії, крива 2 – $\psi_T \neq 0$.

$$Q_f k \rho_{gs} Y_f \frac{1 + \psi_T}{1 + Se} = c_{pg} \rho_g \beta L e^{-1+m} (T - T_g) \quad (5.3.1)$$

залежність концентрації горючого газу від стаціонарної температури каталізатора (рис.5.11а) представимо у вигляді:

$$Y_f = \frac{Sh}{d} \frac{D_f \rho_g}{\left(1 + A_T \frac{T - T_g}{T_Q}\right) \rho_{gs} k_0} (1 + Se) \frac{(T - T_g)}{T_Q} \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (5.3.2)$$

$$\psi_T = A_T \frac{T - T_g}{T_Q}, \quad A_T = (2 - n) \frac{T_Q}{T} L e^m, \quad T_Q = \frac{Q_a L e^{1-m}}{c_{pg}}$$

Теплофізичні властивості газових сумішей за наявності малих домішок водню практично не відрізняються від властивостей повітря. У даному параграфі вони розраховуються при середній арифметичній температурі T_* між температурою каталізатора і характерною температурою газової суміші (410 К при каталітичному окисленні водню)[74]:

$$\rho_g = \rho_{g0} \frac{2T_0}{T + T_*}, \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}, \quad D_f = D_{f0} \left(\frac{T + T_*}{2T_0}\right)^n,$$

$$c_{pg} = c_{pg0} + 0.25 \left(\frac{T + T_*}{2} - T_0\right).$$

Розрахунки проводилися при наступних значеннях параметрів: платинова нитка діаметром 100 мкм, $E = 55$ кДж/моль, $k_0 = 0.8 \cdot 10^6$ м/с, $Q_f = 120.9$ МДж/кг H_2 , $D_{f0} = 0.6 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $m = 0.33$, $n = 1.82$, $Sh = 0.51$, $T_0 = 293$ К, $\lambda_{g0} = 0.024$ Вт/(м·К), $\rho_{g0} = 1.293$ кг/м³, $c_{g0} = 1005$ Дж/(кг·К).

На стаціонарній залежності $Y_f(T)$ максимум (рис 5.11а) визначає критичну умова каталітичного самозаймання (точка **i**), а мінімум – критичну умова погасання (точка **e**) [98]. В режимі низькотемпературного окислення температура каталізатора повільно зростає з ростом концентрації домішки горючого газу. При досягненні T_i відбувається стрибкоподібний перехід на стійкий режим каталітичного горіння газу на поверхні нитки каталізатора. Температура каталітичного горіння також зростає при збільшенні Y_f . Навпаки, при зменшенні Y_f температура каталітичного горіння зменшується і при досягненні критичних значень Y_{fe} і T_e відбувається погасання каталітичної хімічної реакції. Крива, що лежить між точками **i** та **e**, визначає температури запалювання реакції при нагріванні частинки (дротику) каталізатора.

Для аналізу стаціонарних станів (стійких і критичних температур каталізатора) також може бути використана залежність температури газоповітряної суміші від стаціонарної температури нитки (частинки) каталізатора (рис. 5.12). Представимо умову стаціонарності (5.3.1) в наступному вигляді

$$(T - T_g) c_{pg} \rho_g \beta L e^{-1+m} = Q_f k \rho_{gs} Y_f \left(1 + A_T \frac{(T - T_g)}{T_Q}\right) (Se + 1)^{-1}. \quad (5.3.3)$$

Звідси залежність температури газової суміші від стаціонарної температури каталізатора має вигляд:

$$T_g = T - \frac{T_Q Y_f}{\left(\frac{1 + Se}{Se} - (2 - n) \frac{T_Q Y_f}{T} L e^m\right)} \quad (5.3.4)$$

або

$$T_g = T - \frac{T_Q Y_f Se}{1 + Se \left(1 - (2 - n) \frac{T_Q Y_f}{T} L e^m\right)}.$$

Максимум на залежності $T_g(T)$ відповідає критичній умові каталітичного займання домішки пального газ на дроті (частинці) каталізатора (рис. 5.12), а мінімум – умові каталітичного погасання [74, 101]. Крива, яка лежить між точками **i** та **e**, визначає умови запалювання каталітичної реакції при попередньому нагріванні каталізатора вище за температуру запалювання.

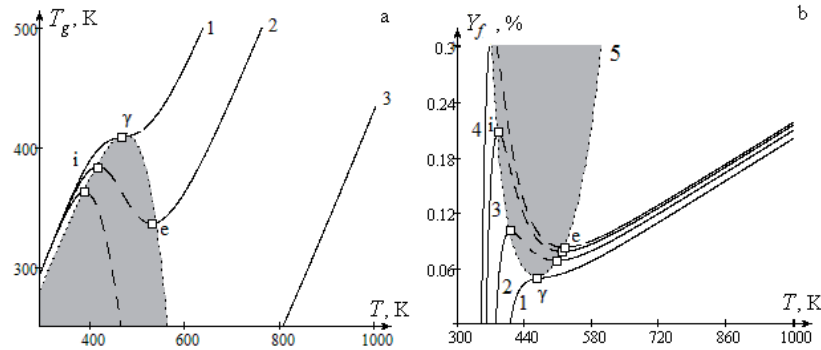


Рис. 5.12а. Залежність температури воднево-повітряної суміші від стаціонарної температури нитки каталізатора. Масова частка водню в повітрі Y_f : 1) 0.05%, 2) 0.09%, 3) 0.19%. Крива 4 – залежність (5.3.8а)

Рис. 5.12б. Залежність концентрації домішки водню в повітрі від стаціонарної температури нитки каталізатора. Температура газової суміші T_g : 1) 410 К, 2) 380 К, 3) 360 К, 4) 350 К. Крива 5 – залежність (5.3.8б)

В дифузійній області $k \gg \beta$ ($Se \gg 1$) з (5.3.3) або (5.3.4) маємо рівняння для температури нитки в режимі безполуменевого горіння:

$$T_{bur} = T_g + \frac{Q_f Y_f Le^{1-m}}{c_{pg} (1 - A_T Y_f)}. \quad (5.3.5)$$

Врахування термодифузії (рис 5.11б) важливо при аналізі каталітичного горіння водню на платиновому каталізаторі [32, 97]. Так термодифузійний перенос водню збільшує температуру безполуменевого горіння водню (5.3.5), включаючи і умови погасання, та практично не впливає на умови каталітичного самозаймання.

Використовуючи умову екстремуму на залежностях (5.3.2) і (5.3.4)

$$\left. \frac{\partial Y_f}{\partial T} \right|_{i,e} = 0 \quad \text{і} \quad \left. \frac{\partial T_g}{\partial T} \right|_{i,e} = 0 \quad (5.3.6)$$

визначимо рівняння спінодалі (рис.5.10), яке обмежує область параметрів системи, яка об'єднує умови каталітичного запалювання (гістерезисна область).

В результаті застосування першої умови (5.3.6) до (5.3.2) отримаємо наступну рівність:

$$(T - T_g) \frac{E}{RT^2} = \left(1 + \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g} \right) (1 - B_T), \quad B_T = \frac{\psi_T T_g}{1 + \psi_T T}. \quad (5.3.7)$$

При отриманні цієї залежності температурні властивості горючого газу і газової суміші вважаються слабкими функціями. Отримане рівняння є квадратним щодо температури газової суміші, оскільки величина поправ-

ки на термодифузію B_T залежить від температури газу. Для характерних значень $n = 1.75-1.82$, температур каталізатора $T = 600 - 1000$ К та числа Льюїса $Le = 3$ величина $B_T < 0.1$ і її залежність від температури газової суміші слабка при $T_g < 450$ К. Тому, посилаючись на вищевказане можна в першому наближенні величину B_T розрахувати при певній характерній температурі газової суміші $T_* = 410$ К.

Отже, використовуючи (5.3.7) і (5.3.2), з урахуванням масопереносу і термодифузії горючого компоненту маємо систему двох параметричних рівнянь (рівнянь спінодалі), що описують критичні умови каталітичного самозаймання і погасання домішок водню на частинці каталізатора:

$$T_g \Big|_{i,e} = T - \frac{RT^2}{E} (1 + Se)(1 - B_{T*}), \quad (5.3.8a)$$

$$Y_f \Big|_{i,e} = \frac{c_{pg} RT^2}{Q_f Le^{1-m} E} \frac{(1 + Se)^2 (1 - B_{T*})}{Se (1 + \psi_{T*})}. \quad (5.3.8b)$$

Кожна з цих залежностей $T_{g,i,e}(T)$ і $Y_{f,i,e}(T)$ визначає гістерезисну область на відповідних стаціонарних залежностях $T_g(T)$ і $Y_f(T)$. Зліва від гістерезисної області розташовані низькотемпературні стаціонарні стани, справа – високотемпературні (каталітичне горіння газів).

Аналіз (5.3.8а) і (5.3.8б) показує, що термодифузія горючого газу зменшує критичні значення температури газової суміші і частки горючого газу для його каталітичного самозаймання і погасання на каталізаторі.

Побудова системи (5.3.8) дозволяє отримати залежності між критичними значеннями концентрації горючого газу і температури газової суміші для даного розміру каталізатора (рис. 5.13).

При збільшенні температури газової суміші і зменшенні концентрації горючого газу виникає виродження гістерезисної петлі на залежності температура нитки (частинки) каталізатора від концентрації домішки горючого газу (точка γ). Саме значення температури газової суміші в точці виродження критичних умов і стала характерною температурою для оцінки параметрів газової суміші.

Залежність критичних значень концентрації водню і температури нитки каталізатора від розміру каталізатора в газоповітряній суміші описується системою:

$$Y_f \Big|_{i,e} = \frac{c_{pg} RT^2}{Q_f Le^{1-m} E} \frac{(1 + Se)^2 (1 - B_{T*})}{Se (1 + \psi_T)}, \quad (5.3.9a)$$

$$d_{i,e} = \frac{D_f Sh \rho_g}{k \rho_{gs}} \left(\frac{(T - T_g) E}{RT^2 (1 - B_{T*})} - 1 \right). \quad (5.3.9b)$$

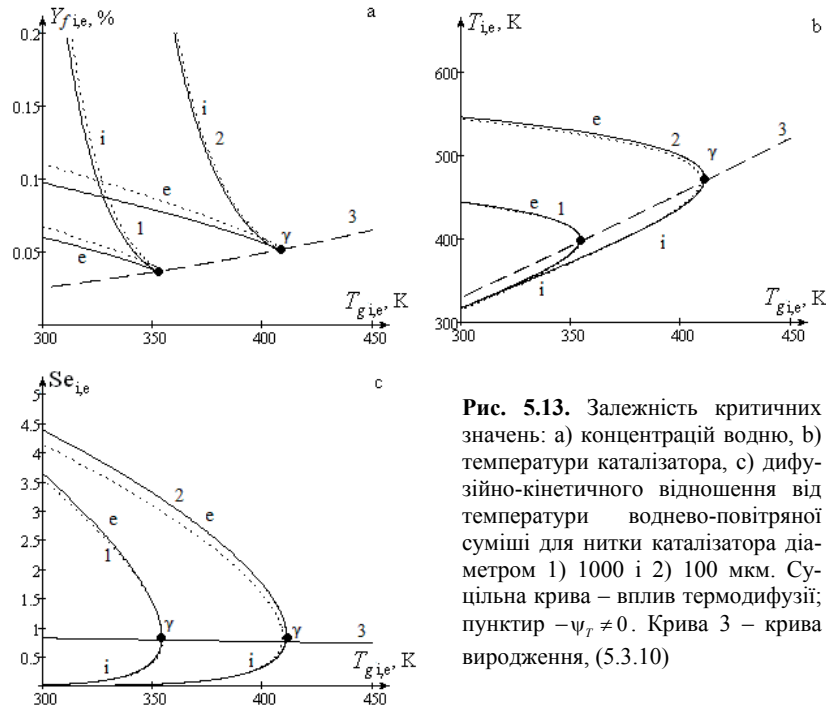


Рис. 5.13. Залежність критичних значень: а) концентрацій водню, б) температури каталізатора, с) дифузійно-кінетичного відношення від температури воднево-повітряної суміші для нитки каталізатора діаметром 1) 1000 і 2) 100 мкм. Суцільна крива – вплив термодифузії; пунктир – $\psi_f \neq 0$. Крива 3 – крива виродження, (5.3.10)

Зі збільшенням діаметру нитки (частинки) каталізатора (рис.5.14) зменшується температура виродження і, отже, гістерезисна область тепломасообміну каталізатора. Критичні значення концентрації виродження теж зменшуються. Каталітичне самозаймання протікає в кінетичній області ($Se < 1$), а погасання в перехідній ($1 < Se < 5$). При виродженні критичних умов дифузійно-кінетичне відношення близьке до 1.

При протіканні хімічної реакції в кінетичній області ($Se \ll 1$) і нехтуванні термодифузійю ($B_T \ll 1$) система (5.3.8) зводиться до виду:

$$\begin{cases} T_{g|_i} = T - \frac{T^2}{T_E}, & T_E = \frac{E}{R}, \\ Y_{f|_i} = \frac{c_{pg}RT^2}{Q_f Le^{1-m} E} \frac{D_f Sh}{k_0 d} \exp\left(\frac{T_E}{T}\right). \end{cases}$$

Так, для характерних значень енергії активації $E = 55$ кДж/моль маємо значення температури $T_E = 6600$ К. Це приводить до того, що критична температура каталізатора практично дорівнює температурі газової суміші

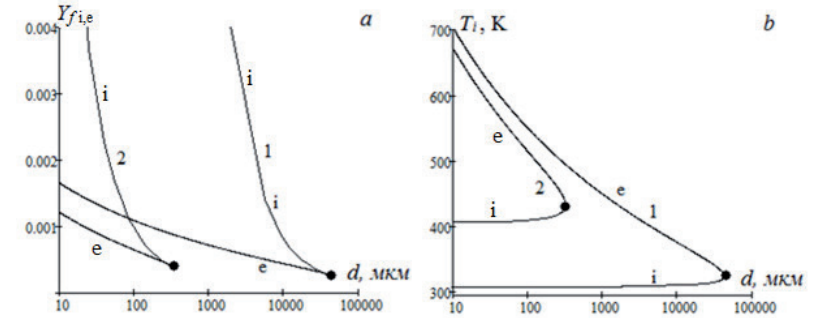


Рис. 5.14. Залежність критичних значень а) концентрації водню і температури нитки каталізатора в газоповітряній суміші з температурою T_g 1) 293 К і 2) 380 К

(рис. 5.11b). Тому залежність критичного значення концентрації горючого від температури газу визначається саме експонентою $\exp(T_E/T)$.

Виродження критичних умов еквівалентна рівності нулю другої похідної по температурі $\partial^2 T_g / \partial T^2 = 0$ або умові екстремуму $\partial T_{g|_e} / \partial T = 0$. В результаті маємо:

$$T_\gamma = \frac{E}{2R}, \quad T_{g\gamma} = \frac{E}{4R}, \quad Y_{f\gamma} = \frac{c_g T_{g\gamma}}{Q_f} \frac{\beta}{k_0 e^{-2}}.$$

Розрахунки показують, що для платинового дроту діаметром $d = 100$ мкм температура частинки в точці виродження дорівнює 3300 К, температура газу – 1650 К, а відносна масова концентрація горючого компоненту $2.6 \cdot 10^{-9}$. Такі дивні значення пояснюються, як буде показано нижче, неврахуванням масопереносу в точці виродження.

У більш загальному випадку параметри точки виродження (точка γ) можна визначити, використовуючи до (5.3.8), додаткову умову $\partial Y_{f|_e} / \partial T|_\gamma = 0$ або $\partial T_{g|_e} / \partial T|_\gamma = 0$ (для тонких ниток каталізатора в точці виродження критичних умов коефіцієнт B_T малий). Тоді вираз для температури виродження:

$$T_\gamma| = T_E \frac{T_g / T_E}{1 - 2T_g / T_E}.$$

Використовуючи її, легко в явному вигляді отримати значення діаметру каталізатора і концентрації горючого газу, які відповідають виродженню, від температури газової суміші:

$$T_g|_{\gamma} = T \cdot \left(1 - \frac{2T/T_E}{1 + 2T/T_E} \right) \quad Y_f|_{\gamma} = \frac{T^2}{T_E T_Q} \cdot \frac{4}{1 - (2T/T_E)^2}$$

$$d_{\gamma}| = \frac{D_f Sh}{k} \cdot \frac{1 - 2T/T_E}{1 + 2T/T_E}, \quad Se_{\gamma}| = \frac{1 - 2T/T_E}{1 + 2T/T_E}.$$

Або через температуру газової суміші:

$$d_{\gamma}| = \frac{D_f Sh}{k_0 e^2} (1 - 4T_g/T_E) \exp(T_E/T_g), \quad Y_f|_{\gamma} = \frac{4}{(1 - 4T_g/T_E) T_E T_Q} \frac{T_g^2}{T_E}.$$

Так для температури газу $T_g = 293$ К маємо $T_{\gamma} = 323$ К, $d_{\gamma} = 41.9$ мкм, $Y_{f\gamma} = 0.024$ %, а при $T_g = 350$ К маємо $T_{\gamma} = 391$ К, $d_{\gamma} = 1.25$ мкм, $Y_{f\gamma} = 0.036$ %.

Отримані залежності пов'язують параметри виродження критичних умов в параметричному вигляді (параметр – температура каталізатора).

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

§5.4. Вплив розміру каталізатора на характеристики гістерезису безполум'яного горіння газоповітряних сумішей

Області застосування гетерогенного каталізу окиснення домішок горючих газів на частинках (дротиках) за останній час настільки розширилися, що його можна вважати основним способом проведення технічних газових реакцій в газоповітряних потоках, які містять малі домішки менш нижнього концентраційного межі запалення. Відповідно до цього зростає питома вага робіт з вишукування активних каталізаторів і дисперсності для прискорення певних хімічних реакцій. Поряд з хімічною індивідуальністю каталітична активність визначається також сукупністю великого числа факторів, що не залежать від складу, але змінюються залежно від способів приготування каталізатора і розміру частинок.

На рис. 5.15 представлені залежності температури воднево-повітряної суміші від температури платинової нитки, які розраховані по (5.3.4) при різних діаметрах нитки і різних концентраціях водню (масова частка водню 0.09 % та 0.18%).

З (5.3.4) і рис.5.15 бачимо, що при великих значеннях d і температурах, коли $Se \gg 1$ чи $\frac{D_f Sh \rho_g}{\rho_{gs}} d \ll k$ (дифузійна область), стаціонарна тем-

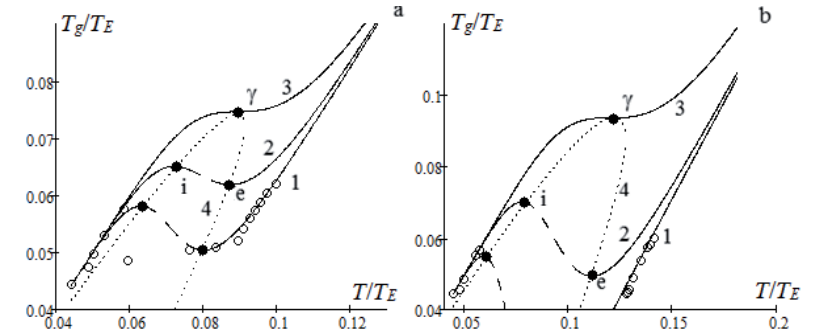


Рис. 5.15. Залежність стаціонарної температури платинової нити від температури воднево-повітряної суміші (5.3.4) при масовій частці водню а) 0.09 % та б) 0.19 %. Діаметр нитки: а) 1) 100 мкм, 2) 25 мкм, 3) 6.5 мкм. б) 1) 100 мкм, 2) 5 мкм, 3) 0.48 мкм. $Sh = 0.51$.

○ – експеримент. Крива 4 – спінодаль (5.4.2) і (5.4.3)

пература каталізатора в режимі безполум'яного горіння суміші не залежить від його діаметру:

$$T_g = T - T_Q Y_f \frac{1}{1 - C_T \frac{T_Q Y_f}{T}}. \quad C_T = (2 - n) Le^m$$

При малих значеннях d і невисоких температурах (рис.5.15), коли $Se \ll 1$ (кінетична область) з залежності (5.3.4) маємо, що стаціонарна температура каталізатора в режимі, коли реакція практично не йде, теж не залежить від його діаметра:

$$T_g = T - T_Q Y_f d \frac{\rho_{gs} k_0}{D_f \rho_g Sh} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \approx T.$$

Отже маємо два температурні режими каталізатора, які не залежать від його розміру і визначаються лише температурою газової суміші і концентрацією домішки горючого газу.

Тут точки i відповідають каталітичному займанню, точки e – каталітичному погасанню, точка γ – виродженню критичних умов. Зміна параметрів (в даному випадку температури суміші) між точками i та e відповідає гістерезисній області безполум'яного окиснення малих домішок горючих газів. З рис.5.15 видно, що зменшення діаметру нитки при незмінних інших умовах призводить до зменшення гістерезисної області і подальшому виродженню.

Стійкі і критичні стаціонарні значення діаметру каталізатора $d(T)$ також визначаються з (5.3.3):

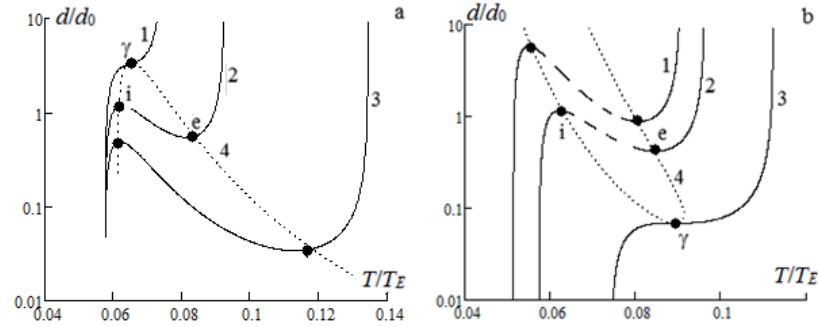


Рис. 5.16. а) Залежність діаметра платинового каталізатора від стаціонарної температури в газоповітряній суміші ($T_g = 380$ К) при різних концентраціях водню Y_f : 1) 0.043 %, 2) 0.09 %, 3) 0.2 %.
 б) Залежність діаметру платинової нитки каталізатора від її стаціонарної температури в воднево-повітряній суміші при масовій частці водню 0.09 %. Температура суміші 1) 340 К, 2) 380 К, 3) 490 К.
 Крива 4 – спінодаль (5.4.3). $d_0 = 100$ мкм

$$d = \frac{D_f \cdot Sh \rho_g}{k_0 \rho_{gs}} \left(\frac{T_0 Y_f}{T - T_g} + C_T \frac{T_0 Y_f}{T} - 1 \right)^{-1} \exp\left(\frac{E}{RT}\right). \quad (5.4.1)$$

На рис. 5.16 представлено залежності діаметру нитки каталізатора, які визначають її стаціонарну температуру. Вони розраховані по (5.4.1) при різних температурах газоповітряного потоку та частки домішки водню. Як видно, що для діаметрів нитки більше 100 мкм температура нитки при каталітичному горінні не залежить від діаметру. При низьких температурах газової суміші ($T_g < T_{gy}$) існує гістерезисна область, яка обмежується інтервалами діаметрів каталізатора $d_e < d < d_i$ та критичної початкової температури $T_i < T_b < T_e$. Чим менша температура суміші, тим ширший гістерезисна область. Однак границі інтервалу по діаметру (d_i та d_e) при цьому збільшуються (рис. 5.16).

Для аналітичного визначення гістерезисних областей та точок виродження використаємо метод [100], який полягає в представленні шуканих залежностей режимних параметрів в параметричному вигляді. В якості параметру зазвичай береться температура нитки каталізатора. Одна з параметричних залежностей, зазвичай є умова стаціонарності температури у вигляді (5.3.4) чи (5.4.1). Іншу параметричну залежність отримуємо з рівності нулю першої похідної по температурі, застосувавши її для (5.3.4) чи (5.4.1). Саме ця умова визначає критичні умови каталітичного горіння домішки газів (займання і погасання)[100]. Умови

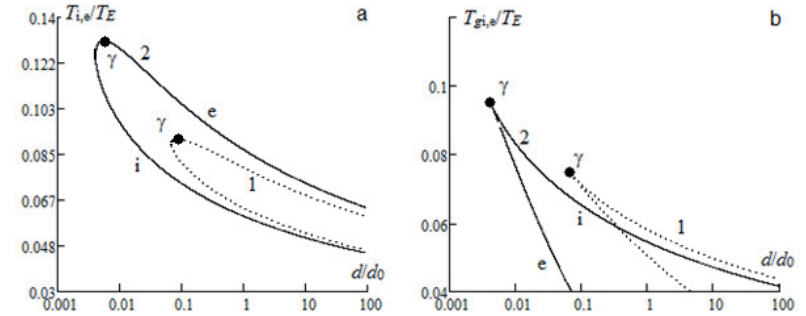


Рис. 5.17. Залежність критичних значень температури нитки каталізатора і газової суміші від діаметру платинової нитки каталізатора (спінодали) при масовій частці водню 1) 0.09 % та 2) 0.18 %. Розрахунок по (5.4.2) та (5.4.3). $d_0 = 100$ мкм, $Sh = 0.51$

виродження критичних умов (точка γ) додатково відповідає рівності нулю другої похідної.

Таким чином, можна знайти аналітичну залежність – спінодаль $T_{gi,e}(T)$:

$$T_{gi,e} = T - \Theta_{i,e}, \quad (5.4.2)$$

та спінодаль $d_{i,e}(T)$:

$$d_{i,e} = \frac{D_f \cdot Sh \rho_g}{k_0 \rho_{gs}} \left(\frac{T_0 Y_f}{\Theta_{i,e}} \left(1 + \frac{C_T \Theta_{i,e}}{T} \right) - 1 \right)^{-1} \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (5.4.3)$$

де

$$\Theta_{i,e} = \frac{T_0 Y_f}{2} \frac{1}{1 - C_T T_0 Y_f / T} \cdot \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4T^2}{T_E T_0 Y_f} (1 - C_T T_0 Y_f / T)} \right),$$

що описує всі критичні точки (рис. 5.15, 5.16, крива 4), в тому числі і точки виродження (γ).

На рис. 5.17 зображені для різних концентрацій водню спінодали у вигляді критичних значень температури нитки каталізатора і газової суміші від діаметру платинової нитки каталізатора.

Видно, що отримані залежності (спінодали) визначаються лише одним режимним параметром – концентрацією домішки горючого газу Y_f . Збільшення інтервалу діаметрів нитки каталізатора, для яких спостерігається гістерезис, зі збільшенням концентрації водню, чітко простежується на рис. 3а. Саме поблизу точки виродження ці розбіжності найбільші.

Як показано в [140, 141], вплив термодифузії водню суттєвий тільки при каталітичному горінні газів і при погасанні. На критичні умови запа-

Таблиця 5.1

**Параметри виродження гістерезису тепломасообміну
(без / з врахуванням термодифузії)**

Y_f , %	$T_{\gamma 0}/T_{\gamma}$, К/К	T_{gr0}/T_{gr} , К/К	$d_{\gamma 0}/d_{\gamma}$, МКМ/МКМ	$Se_{\gamma 0}/Se_{\gamma}$
0.09	608/592	514/491	5.0/6.8	0.69/0.86
0.19	870/824	685/631	0.3/0.4	0.58/0.80

лювання і займання цей вплив малий тільки вдалині від виродження критичних умов. В табл. 5.1 представлені значення параметрів виродження для двох газових сумішей з домішками водню 0.9 та 1.9%. Видно, що насправді термодифузія істотно впливає на параметри виродження тим більше, чим більша концентрація горючого газу (відповідно, більша температура каталізатора).

Для оцінки параметрів виродження необхідно використати одну з додаткових умов $\frac{\partial T_{gr,e}}{\partial T} = 0$ чи $\frac{\partial d_{gr,e}}{\partial T} = 0$. Без врахування термодифузії ($C_T = 0$) в рамках запропоновано методу доволі легко отримати в явному вигляді значення діаметр $d_{\gamma 0}$ і температури нитки (частинки) $T_{\gamma 0}$ каталізатора та температури суміші, що відповідають виродженню критичних умов тепломасообміну:

$$T_{\gamma 0} = \frac{T_E}{2} \sqrt{\left(\frac{T_Q Y_f / T_E}{1 + T_Q Y_f / T_E} \right)}, \quad T_E = \frac{E}{R}, \quad T_{gr0} = \frac{T_E}{2} \left(\sqrt{\left(1 + \frac{T_E}{T_Q Y_f} \right)} + 1 \right)^{-1}$$

$$d_{\gamma 0} = \frac{D_f \rho_g(T_{\gamma 0}) Sh}{k_0 \rho_{gs}(T_{\gamma 0})} \cdot \frac{1 - \sqrt{T_Q Y_f / T_E}}{1 + \sqrt{T_Q Y_f / T_E}} \exp \left(2 \sqrt{\frac{T_E}{T_Q Y_f}} + 1 \right).$$

Ці параметри визначаються концентрацією домішки газу та двома характерними температурами T_Q та T_E . Для оцінки цих параметрів отримані формули можна застосовувати.

§5.5. Аналітичне визначення критичних умов каталітичного займання, погасання і запалювання

Дану задачу зручно розглянути у вигляді аналізу залежності коефіцієнт масопереносу від стаціонарної температури, яку нескладно отримати з рівності $q_{eff} = 0$ ($\partial T / \partial \tau = 0$) (тобто умови стаціонарності (5.3.1):

$$Q_f k \rho_g Y_f \frac{1}{1 + \frac{\beta}{k}} (1 + \psi_T) = \beta c_g \rho_g L e^{-1+m} (T - T_g). \quad (5.5.1)$$

Рівняння (5.5.1) представимо у вигляді

$$\frac{\beta}{k_0} = \left(\frac{T_{QT} Y_f}{T - T_g} - 1 \right) \exp \left(-\frac{T_E}{T} \right), \quad (5.5.2)$$

де

$$T_{QT} = \frac{Q_f L e^{1-m}}{c_{pg}} (1 + \psi_T) \quad (5.5.3)$$

так звана, енергетична температура з урахуванням термодифузійного відношення і відношення дифузії домішки горючого газу до температуропровідності газоповітряної суміші.

З (5.5.2) маємо залежність приведенного діаметру частинки каталізатору від стаціонарної температури частинки

$$\frac{dk_0}{Sh} = \left(\frac{T - T_g}{T_{QT} Y_f + T_g - T} \right) D_f \exp \left(\frac{T_E}{T} \right). \quad (5.5.4)$$

Проведемо аналіз залежності приведенного діаметру (d/Sh) частинки каталізатору від стаціонарної температури частинки.

З (5.5.4) бачимо, що $\frac{dk_0}{Sh} = 0$ при $T = T_g$ і $\frac{dk_0}{Sh} = \infty$ при $T = T_Q Y_f + T_g$. З фізичної точки зору це зрозуміло.

Нескладно довести, що максимум $\frac{dk_0}{Sh}(T)$ (мінімум $\frac{\beta}{k_0}(T)$) відповідає каталітичному займанню газів, а мінімум $\frac{dk_0}{Sh}(T)$ (максимум $\frac{\beta}{k_0}(T)$) – каталітичному згасанню.

Знайдемо точки екстремумів $\frac{\beta}{k_0}(T)$. Використовуючи (5.5.2), маємо

$$\frac{T_E}{T^2} \left(\frac{T_{QT} Y_f}{T - T_g} - 1 \right) \exp \left(-\frac{T_E}{T} \right) = \frac{T_{QT} Y_f}{(T - T_g)^2} \exp \left(-\frac{T_E}{T} \right). \quad (5.5.5)$$

Вираз (5.5.5) легко представляється у вигляді квадратного рівняння:

$$\left(1 + T_{QT} Y_f / T_E \right) T^2 - 2 \left(T_g + \frac{1}{2} T_{QT} Y_f \right) T + T_g^2 + T_g T_{QT} Y_f = 0. \quad (5.5.6)$$

Розв'язок (5.5.6) щодо температури займання T_i і температури згасання T_e має вигляд:

$$T_i = \frac{1}{1 + T_{QT} Y_f / T_E} \left[T_g + \frac{1}{2} T_{QT} Y_f - \frac{1}{2} T_{QT} Y_f \sqrt{D} \right], \quad (5.5.7)$$

$$T_e = \left(1 + \frac{T_{QT} Y_f}{T_E} \right)^{-1} \left[T_g + \frac{1}{2} T_{QT} Y_f + \frac{1}{2} T_{QT} Y_f \sqrt{D} \right], \quad (5.5.8)$$

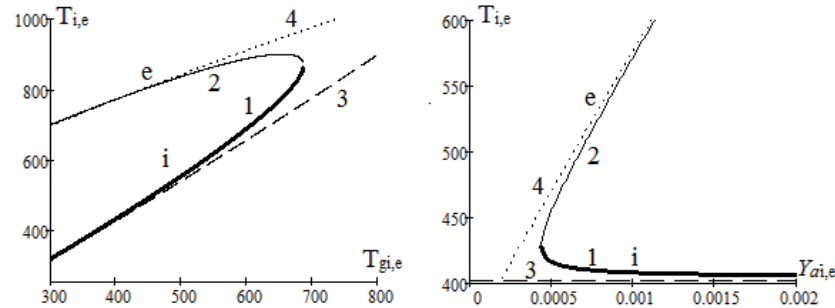


Рис. 5.18. Залежності критичних температур самозаймання і погасання від температури газової суміші і концентрації пального: а) $Y_f = 0.19\%$, б) $T_g = 380\text{ K}$. 1) залежність (5.5.7), 2) залежність (5.5.8), 3) залежність (5.5.10), 4) залежність (5.5.11)

$$D = 1 - 4 \frac{T_g}{T_E} - 4 \frac{T_g^2}{T_E T_{QT} Y_f}. \quad (5.5.9)$$

Проведемо аналіз (5.5.7) і (5.5.8). При $D = 1 - 4 \frac{T_g}{T_E} - 4 \frac{T_g^2}{T_E T_{QT} Y_f} = 0$ температури займання і погасання рівні:

$$T_i = T_e = T_\gamma.$$

Неважко показати, що за умови, коли

$$4 \frac{T_g}{T_E} + 4 \frac{T_g^2}{T_E T_{QT} Y_f} < 1$$

критичні температури займання і згасання:

$$T_i \approx T_g + RT_g^2 / E, \quad (5.5.10)$$

$$T_e = T_m - RT_m^2 / E. \quad (5.4.11)$$

де $T_m = T_{QT} Y_f + T_g$, $T_{QT} = \frac{Q_f Le^{1-m}}{c_{pg}} [1 + \psi_\tau]$.

На рис. 5.18 представлено порівняння наближених залежностей (5.5.10) і (5.5.11) з точнішими аналогами (5.5.7) і (5.5.8). Видно, що наближеними формулами можна з великою точністю подати від зворотної критичності умов.

Підставляючи (5.5.10) і (5.5.11), в (5.5.4) маємо

$$\frac{dk_0}{Sh} \Big|_i = \left(\frac{RT_g^2 / E}{T_{QT} Y_f + RT_g^2 / E} \right) D_f \exp \left(\frac{T_E}{T_g + RT_g^2 / E} \right), \quad (5.5.12)$$

$$i \quad \frac{dk_0}{Sh} \Big|_e = \left(\frac{T_{QT} Y_f - RT_m^2 / E}{RT_m^2 / E} \right) D_f \exp \left(\frac{T_E}{T_{QT} Y_f + T_g} \right). \quad (5.5.13)$$

Якщо використовувати наближення, що $RT_g^2 / E \ll T_g$, $T_{QT} Y_f$, то неважко (5.5.12) привести до класичної формули:

$$1 = \frac{c_{pg} D_f Sh RT_g^2 / E}{d Q_f Y_f Le^{1-m}} \frac{1}{k_0} \exp \left(\frac{T_E}{T_g} \right) \exp \left(- \frac{T_g}{T_g + RT_g^2 / E} \right) \Big|_i \quad (5.5.14)$$

або
$$\frac{D_f c_{pg} \rho_g Le^{-1+m} Sh RT_g^2 / E}{d Q_f Y_f \rho_g} \frac{1}{k_0} \exp \left(\frac{T_E}{T_g} \right) \Big|_i \approx e. \quad (5.5.15)$$

Як виходило з аналізу стійкості в області параметрів між умовами займання (точки і) і погасання (точки е) перехід на режим каталітичного горіння можливий при підвищенні початкової температури каталізатора, яку назвемо **температурою каталітичного запалювання**. Вона відповідає значенням на кривій, що сполучає точки і та е (рис. 5.12). Так, ці значення є стаціонарними, хоч і нестійкими, то вони задовольняють умові стаціонарності, наприклад (5.5.1). Вони також задовольняють залежностям (5.5.2) і (5.5.4), отриманих їх залежності (5.5.1).

На рис. 5.19а,б зображені отримані функції (5.5.2) і (5.5.4) в напівлогарифмічних координатах. Вони дозволяють отримати для заданих умов температуру каталітичного запалювання. Температура запалювання залежно від коефіцієнта масообміну (діаметру каталізатора) може змінюватися в широкому інтервалі. При цьому відповідні значення числа Семенова не є малими. Саме за значенням Семенова можна приблизно розділити цей інтервал на два (рис. 5.19с).

Для значного діапазону температур запалювання біля точки T_i число Семенова менше за одиницю $Se_{b,i} < 1$. Для діапазону температур запалювання біля точки T_e число Семенова більше за одиницю $Se_{b,i} > 1$.

Значенню $Se_{b,i} = 1$ відповідає температура запалювання

$$T_{Q/2} = T_g + \frac{T_Q}{2}.$$

При даних параметрах і масовій частці водню $Y_f = 0.0019$ значення граничної температури $T_{Q/2} = 575\text{ K}$. Вона відповідає приведеному діаметру нитки $d/Sh = 20.5\text{ мкм}$.

При $T_i < T_{b,i} < T_{Q/2}$ і $Se_{b,i} < 1$ залежність (5.5.2) є практично експоненціальною $\ln \beta \sim a_1 T + b_1$ (рис. 5.19б), а при $T_{Q/2} < T_{b,i} < T_e$ і $Se_{b,i} > 1$ залежність (5.5.2) близька до лінійної $\beta \sim a_2 T + b_2$ (рис. 5.19д).

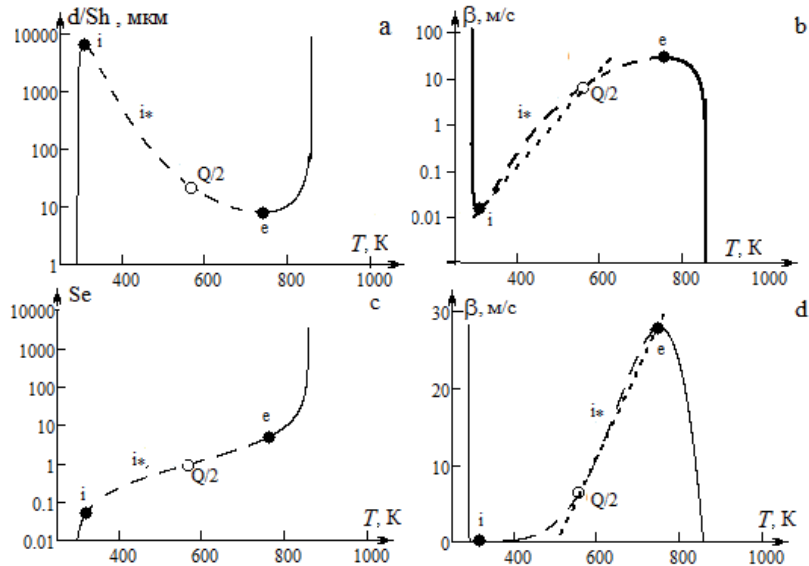


Рис. 5.19. Залежності а) приведенного діаметра, б) і d) стаціонарного коефіцієнту масообміну і с) числа Семенова від стаціонарної температури платиногого каталізатора в газовій суміші з температурою $T_g = 293\text{ K}$ і домішкою водню $Y_f = 0.0019$. Пунктирна пряма: рис.б – (5.5.16), рис.d – (5.5.17)

Тоді, для аналітичної оцінки температури запалювання в області близької до температури самозаймання можна використовувати наближену залежність:

$$T_{b,i} \approx T_i + (T_{Q/2} - T_i) \frac{\ln(\beta / \beta_i)}{\ln(\beta_{Q/2} / \beta_i)}. \quad (5.5.16)$$

Так, для діаметру платинової нитки 100 мкм (коефіцієнт масообміну $\beta = 0.785\text{ м/с}$) критичне значення температури запалювання згідно (5.5.2) складає 448 K, а із залежності (5.5.16) – 476 K.

Для аналітичної оцінки температури запалювання в області близькою до температури погасання можна використовувати наближену залежність:

$$T_{b,i} \approx T_e + (T_{Q/2} - T_e) \frac{\beta - \beta_e}{\beta_{Q/2} - \beta_e}. \quad (5.5.17)$$

Можливість використання наближених формул (5.5.16) і (5.5.17) можна прослідкувати на рис. 5.19b і 5.19d, де межею розділу цих інтервалів служить точка $Q/2$, що відповідає $Se = 1$.

§5.6. Области самопідтримуючого каталітичного горіння

Експериментальні дослідження залежності температури платинової нитки від сили нагріваючого струму (§5.1) показали, що після запалювання холодної газоповітряної суміші з домішками водню та аміаку може відбуватися стійке каталітичне горіння навіть при вимкненому електричному струмові. Здійснення каталітичного горіння в таких умовах має перевагу в тому, що газову суміш з домішками горючого газу не потрібно постійно підігрівати, а обмежитися лише на початковому етапі підігріванням платинової нитки вище деякої критичної температури (температури запалювання). При цьому початкова температура дротику повинна бути більш температури запалювання, а концентрація горючого газу в газоповітряній суміші бути більшою за концентрації погасання.

Виникає питання: від чого залежить критичне значення концентрації згасання? Очевидно, від умов тепломасообміну дротику (частинки) каталізатору з газоповітряною сумішшю, які в свою чергу обумовлюються діаметром частинки та швидкістю потоку. Тобто при заданій температурі газоповітряного потоку, необхідно знайти залежність критичного значення концентрації погасання домішки горючого газу від діаметру дротику (частинки) та швидкості газоповітряного потоку.

Отже, самопідтримуюче горіння холодної газоповітряної суміші відбувається при концентрації домішки $Y_f > Y_{fe}$ і характеризується температурою горіння T_{comb} (рис. 5.20, точка comb), яка задовольняє умові стійко-

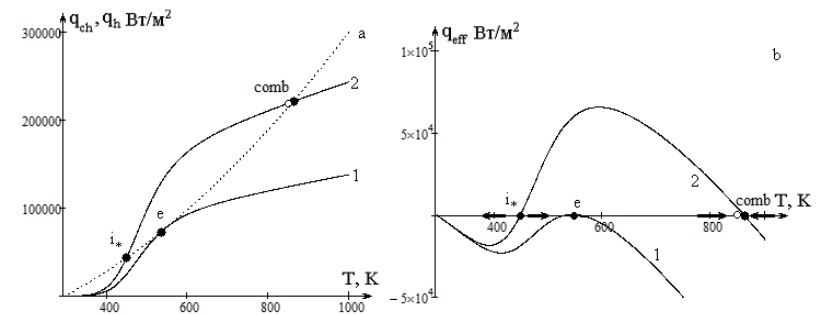


Рис. 5.20. Ілюстрація погасання (крива 1, $Y_{fe} = 0.108\%$) і самопідтримуючого горіння (крива 2, $Y_f = 0.19\%$). а) Залежність швидкості тепловиділення q_{ch} (суцільна) і тепловідводу q_h (пунктир) та б) ефективної швидкості тепловиділення q_{eff} для платинового дроту діаметром 100 мкм, що знаходиться в газоповітряній суміші з температурою $T_g = 293\text{ K}$. \circ – дані [32]. $T_{i^*} = 448\text{ K}$, $q_{ch,i^*} = q_{h,i^*} = 43500\text{ Вт/м}^3$, $T_e = 544\text{ K}$, $q_{ch,e} = q_{h,e} = 77000\text{ Вт/м}^3$, $T_{comb} = 850\text{ K}$, $q_{ch,comb} = q_{h,comb} = 22000\text{ Вт/м}^3$

сті стаціонарних станів ($q_{eff} = 0, \partial q_{eff} / \partial T > 0$). Концентрації домішки Y_f і температура стійкого горіння T_{comb} завжди більше відповідних значень концентрацій і температури згасання Y_{fe} та T_e , які відповідають умові погасання ($q_{eff} = 0, \partial q_{eff} / \partial T = 0, \partial^2 q_{eff} / \partial T^2 < 0$) (точка **e**, рис. 5.20а). Очевидно, що Y_{fe} залежить від d / Sh . Визначимо цю залежність.

Кожна із залежностей (5.3.8) визначає гістерезисну область на відповідних стаціонарних залежностях $T_g(T)$ та $Y_f(T)$. Аналіз (5.3.8а) та (5.3.8b) показує, що для $Se > 1$ (рис. 5.20с) можливий тільки один розв'язок, який відповідає критичним значенням температури погасання і масової концентрації домішки горючого газу погасання Y_{fe} при заданій температурі газоповітряної суміші, наприклад $T_g = 293$ К. Для його визначення з (5.3.8b) виразимо дифузійно-кінетичне відношення і діаметр платинового дроту:

$$Se_e = \frac{(T - T_g)E}{RT^2(1 - B_{T^*})} - 1, \quad (5.6.1)$$

$$d_e = \frac{D_f Sh \rho_g}{k \rho_{gs}} \left(\frac{(T - T_g)E}{RT^2(1 - B_{T^*})} - 1 \right). \quad (5.6.2)$$

Підставляючи (5.6.2) у вираз (5.3.8а), маємо

$$Y_{fe} = \frac{c_{pg} RT^2}{Q_f L e^{1-m} E} \frac{\left(\frac{(T - T_g)E}{RT^2} \right)^2}{\frac{(T - T_g)E}{RT^2} - (1 - B_{T^*})} \frac{1}{(1 + \psi_T)}. \quad (5.6.3)$$

Проведемо аналіз $Y_{fe}(d)$ при критерії Шервуда $Sh = 0.51$ (рис. 5.21а). Видно, що достатньо значне збільшення діаметру платинової нитки приводить до зменшення Y_{fe} і, як наслідок, граничної температури каталітичного горіння T_e (рис. 5.21b). Температура погасання T_e є граничною температурою каталітичного горіння. Термодифузія додатково зменшує Y_{fe} на 10-15%.

Так, для платинової нитки $d = 0.1$ мм, яка обдувається потоком суміші кімнатної температури з лінійною швидкістю 0.15 м/с, маємо значення $Y_{fe} = 0.104$ %, що відповідає об'ємній частинці водню 1.51 %. Це значення узгоджується з експериментальним діапазоном об'ємної частки водню 0.95-1.95 %, в межах якої відбувається самопідтримуюче каталітичне горіння при вимкненому струмі [89].

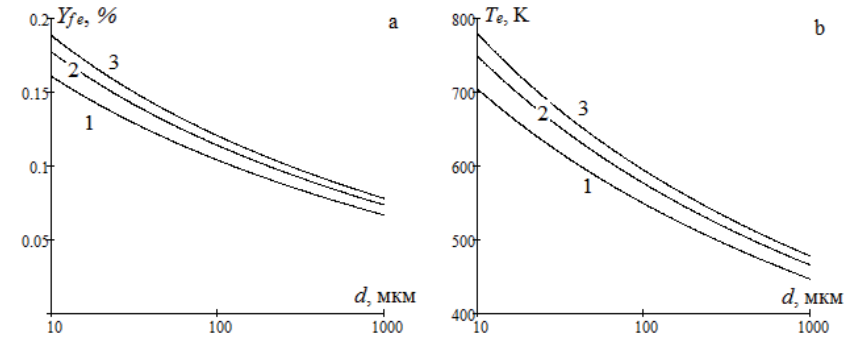
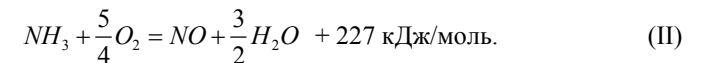
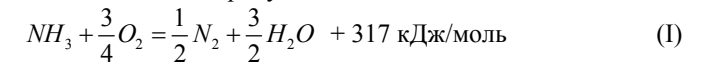


Рис. 5.21. Залежність критичної концентрації запалювання Y_{fe} (а) і критичної температури погасання (б), вище яких відбувається стійке безполумєневе горіння при вимкненні нагрівання електричним струмом, від діаметра платинової нитки при її обдуванні потоком газоповітряної суміші кімнатної температури (293 К): 1) $\omega = 0.15$ м/с, 2) $\omega = 0.75$ м/с, 3) $\omega = 2$ м/с. Розрахунок по (5.6.2), (5.6.3)

Як видно з (5.6.2) і (5.6.3), від числа Шервуда і, відповідно, від швидкості потоку залежить лише критичний діаметр каталізатора згідно залежності $d_e \sim U^{0.305}$. Саме завдяки збільшенню конвективних тепловтрат критична концентрація домішки водню і температура каталізатора (рис. 5.18), що необхідні для самопідтримки каталітичного горіння, повільно зростають зі збільшенням швидкості обтікання каталізатора сумішшю.

§5.7. Гістерезис тепломасообміну тонкого платинового дроту в аміачно-повітряній суміші

Окислення аміаку в повітрі на платиновому дроті протікає з паралельним утворенням азотовмісних продуктів:



Розглянемо довгий платиновий дріт, на поверхні якої протікають паралельні хімічні реакції (I) і (II) окислення аміаку. Довгий дріт каталізатора, що знаходиться в газовому середовищі з температурою T_{g0} , додатково нагрівається постійним електричним струмом, що протікає по ній, з силою I . Нагрів каталізатора внутрішніми (електричний струм) джерелами тепло-

ти можна штучно включити в ефективну температуру газового середовища [89, 99-101]

$$T_g = T_{g0} + q_j / \alpha.$$

Тут q_j – густина потужності нагріву джерелами теплоти, Вт/м²; α – коефіцієнт теплообміну частинки каталізатора, Вт/(м²·К).

Саме такий підхід використовувався в [99-101]. Густина потужності нагріву електричним струмом для одиниці поверхні каталізатора, яка визначає ефективне значення температури газової суміші, визначимо згідно закону Джоуля – Ленца:

$$q_j = \frac{I^2 R}{\pi d L} = \frac{4 I^2 \eta}{d^3 \pi^2},$$

$$\eta = \eta_0 \left(1 + A_1 (T - T_0) + A_2 (T - T_0)^2 \right) \quad [93]$$

де R – опір дроту, η – питомий опір дроту, Ом·м, L – довжина дроту, м; $A_1 = 3.97 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $A_2 = -5.85 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-2}$ – температурні коефіцієнти.

Зміна температури каталізатора з часом відбувається за рахунок тепловиділення при протіканні хімічних реакцій q_{ch} , а також за рахунок теплообміну з навколишніми тілами q_h . Тоді

$$\frac{V_c}{S_c} c_c \rho_c \frac{\partial T}{\partial t} = q_{eff} = q_{ch} - q_h, \quad T(t=0) = T_b.$$

Тут V_c , S_c – об'єм і бічна поверхня каталізатора; c_c , ρ_c – питома теплоємність і густина матеріалу каталізатора, q_{eff} – ефективна густина тепловиділення, Вт/м².

Швидкість каталітичного тепловиділення при паралельному окисленні аміаку визначимо згідно виразу [74]

$$q_{ch} = (Q_{f1} k_1 + Q_{f2} k_2) \rho_g Y_f \frac{1}{1 + Se_{1,2}}, \quad Se_{1,2} = \frac{k_1 + k_2}{\beta}, \quad (5.7.1)$$

$$\beta = \frac{D_f}{d} Sh, \quad k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right).$$

где d – діаметр каталізатора (нить, частица), Sh – число Шервуда.

У теплообмін з навколишніми тілами, як було вказано вище, формально включено тепловиділення за рахунок нагріву електричним струмом, який визначається згідно закону Ньютона – Ріхмана:

$$q_h = \alpha (T - T_g), \quad \alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d} = \beta c_g \rho_g. \quad (5.7.2)$$

На рис. 5.22а приведені графіки q_{ch} і q_h , що ілюструють каталітичне займання (точка і), запалювання (точка і*), погасання (точка е) і горіння (точки m) домішок аміаку на тонкій платиновій нитці при зміні температури аміачно-повітряної суміші і схеми реакцій каталітичного окислення.

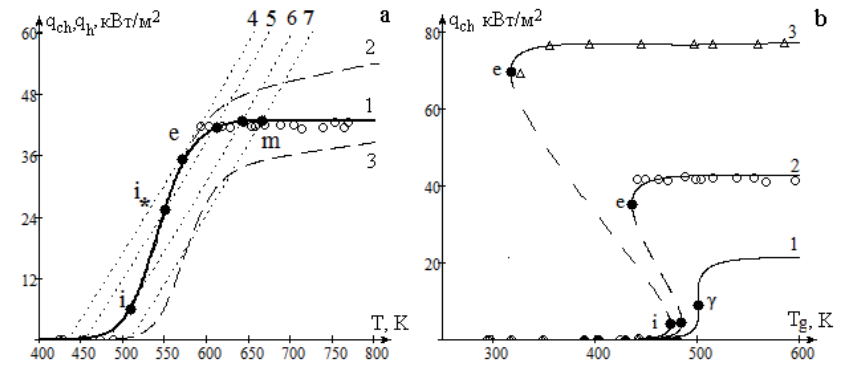


Рис. 5.22. а) Залежності q_{ch} (суцільна 1, пунктир 2, 3) і q_h (пунктир 4-6) від температури платинового дроту. Криві: 1 – врахування реакцій (I) – (II), 2 – врахування реакції (I), 3 – врахування реакції (II). Криві 4-7: $T_{ge} = 435 \text{ K}$ ($T_e = 573 \text{ K}$), $T_g = 455 \text{ K}$ ($T_{bk} = 540 \text{ K}$), $T_{gi} = 485 \text{ K}$ ($T_i = 505 \text{ K}$), $T_g = 510 \text{ K}$. Діаметр $d = 100 \text{ мкм}$, $Nu = 0.64$, $T_w = 293 \text{ K}$, масова частка аміаку $Y_f = 1\%$. \circ – експеримент [53]. б) Залежність q_{ch} від температури аміачно-повітряної суміші при різних масових концентраціях аміаку Y_f : 1) 0.5 %, 2) 1 %, 3) 1.8 %. \circ , Δ – експеримент [32, 89]

Розрахунки проводилися при наступних значеннях параметрів: $E_1 = 122 \text{ кДж/моль}$, $k_{01} = 17.3 \cdot 10^{10} \text{ м/с}$, $Q_{f1} = 18.6 \text{ МДж/кгNH}_3$, $E_2 = 159 \text{ кДж/моль}$, $k_{02} = 11.9 \cdot 10^{13} \text{ м/с}$, $Q_{f2} = 13.3 \text{ МДж/кгNH}_3$, $Sh = 0.64$.

Всередині гістерезисної петлі і поблизу температури погасання (рис. 5.22), хімічне тепловиділення визначається повністю екзотермічною реакцією (I) з великим тепловим ефектом. При каталітичному горінні зі зростанням температури каталізатора основною реакцією в хімічному тепловиділенні стає реакція (II). Проте незалежність тепловиділення від температури при каталітичному горінні пояснюється саме протіканням паралельних реакцій окислення аміаку (рис.5.22а).

Критичні температури каталітичного самозаймання (точка і) і погасання (точка е) каталізатора і відповідні ним температури газоповітряної суміші, а також концентрації горючого газу знаходяться з умови, які відповідають дотику кривих тепловиділення і тепловідводу. Вони визначають край гістерезисної області. Всередині гістерезисної петлі точка перетину кривих (точка і*) тепловиділення і тепловідводу визначається критичним значенням початкової температури каталізатора (температура запалювання). Температура запалювання звичайно залежить від температури газоповітряної суміші і концентрації горючого газу.

Хімічне тепловиділення при протіканні реакцій (I) (II) в дифузійній області визначається ефективним тепловим ефектом реакцій (I) (II) і коефіцієнтом масопереносу

$$q_{ch,d} = \frac{Q_{f1}k_1 + Q_{f2}k_2}{k_1 + k_2} \frac{D_f Sh}{d} \rho_g Y_f \quad Q_{f,eff} = \frac{Q_{f1}k_1 + Q_{f2}k_2}{k_1 + k_2}. \quad (5.7.3)$$

Зі зростанням температури газоповітряної суміші $q_{ch,d}$ практично не змінюється. Це пов'язано з тим, добуток коефіцієнту дифузії D_f і густини газу ρ_g слабо збільшується, а ефективне значення теплового ефекту поволі убуває зі зростанням температури.

Температура каталітичного горіння газів T_{bur} для тонкого дротику може бути оцінена по формулі

$$T_{bur} = T_g + \frac{Q_{f,eff} Y_f}{c_{pg}} Le^{1-m}.$$

Як це видно з рис. 5.22, на залежності хімічного тепловиділення від температури (5.7.1) спостерігається слабкий максимум. У припущенні слабких температурних функцій густини газу і коефіцієнту дифузії, нескладно визначити умову для максимуму на цій залежності:

$$d = \frac{D_f Sh}{k_1 k_2} \frac{Q_{f1} E_1 k_1 + Q_{f2} E_2 k_2}{(Q_{f1} - Q_{f2})(E_2 - E_1)}, \quad q_{ch,max} = k_1 k_2 \frac{(Q_{f1} - Q_{f2})(E_2 - E_1)}{E_1 k_1 + E_2 k_2} \rho_{gs} Y_f.$$

Отже, максимум повинен спостерігатися у разі $E_2 > E_1$ і $Q_{f1} > Q_{f2}$.

Згідно залежності (5.7.3) швидкість тепловиділення слабо зростає з підвищенням температури навколишнього газу ($D_f \rho_g \sim (T + T_g)^{0.75}$) і збільшується прямо пропорційно концентрації домішки горючого газу.

Для аналізу впливу температури навколишнього газу на критичні умови займання і погасання горючих газів можна використовувати залежність ефективної температури газової суміші від стаціонарної температури каталізатора (рис. 5.23а):

$$T_g = T - \frac{Y_f \rho_{gs} (Q_{f1} k_1 + Q_{f2} k_2)}{c_{pg} \rho_g \beta (1 + Se)}. \quad (5.7.4)$$

Перерахунок експериментальних даних [32, 89] на ефективну температуру газової суміші проводився згідно формулі:

$$T_g = T_{g0} + \frac{4}{\pi^2 Nu} \frac{\eta}{\lambda_g} \frac{I^2}{d^2},$$

де величини η , λ_g і Nu – функції від температури каталізатора.

Стаціонарний рівень високотемпературного розігрівання каталізатора при протіканні однієї реакції в дифузійній області згідно класичним

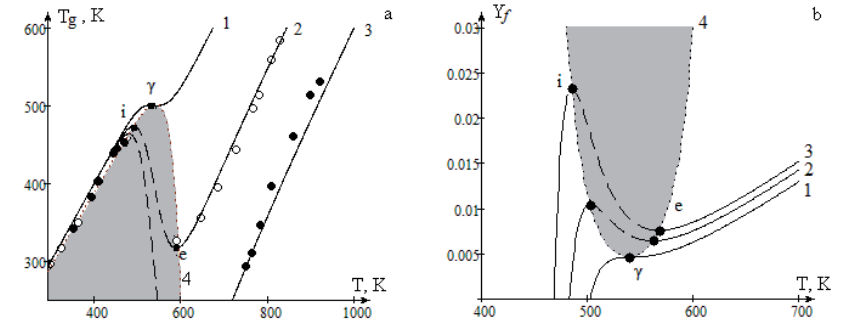


Рис. 5.23. Залежність а) температури аміачно-повітряної суміші і б) масової частки аміаку від стаціонарної температури каталізатора.

а) масова частка аміаку Y_f : 1) 1.0 %, 2) 1.8 %, 3) 3.1 %. Експеримент [32, 89] ● – $Y_f = 1.8\%$, ○ – $Y_f = 3.1\%$. Крива 4 – залежність (5.7.5).

б) температура аміачно-повітряної суміші T_g : 1) 505 К, 2) 485 К, 3) 470 К. Крива 4 – залежність (5.7.7)

увявленням визначається тільки концентрацією горючої речовини в газі, в якому окислювач знаходиться в надлишку

$$T_{bur} - T_g = \frac{Q_f Y_f}{c_g} Le^{1-m}.$$

Тут Q_f – тепловий ефект реакції, розрахований на 1 кг горючої речовини (аміаку), Дж/кгNH₃.

Це дозволяє провести перевірку на правильний вибір основної реакції по тепловому ефекту реакції, як це зроблено в [99]. Запропонована теоретична модель задовільно описувала режими каталітичного горіння при температурах каталізатора вище 750 К. Це говорить про те, що при таких температурах основним продуктом реакції є оксид азоту (не дивлячись на значну розбіжність з експериментальними даними при нижчих температурах каталітичного горіння газів).

Врахування паралельних реакцій окислення аміаку дозволяє отримати більш точно узгодження з експериментальними даними по температурах каталітичного горіння на платиновому каталізаторі різних концентраціях аміаку в газовому середовищі (рис. 5.23, табл. 5.2). Для порівняння використовувалися кінетичні параметри для реакції (II), взяті з [99]: $E_1 = 139$ кДж/моль, $k_{01} = 13 \cdot 10^{13}$ м/с. При низьких температурах каталітичного горіння, поблизу температури погасання лімітуючою є реакція з утворенням азоту, яка має великий тепловий ефект, але менший потенціальний бар'єр реакції в порівнянні з паралельною реакцією утворення окису азоту. При

Таблиця 5.2 Вплив температури газу на температуру каталітичного горіння аміаку на платиновому дротику діаметром 100 мкм.

Ефективна температура газу T_g , К	Температура каталітичного горіння, К при $Y_f = 1.8\%$		
	Експеримент [89, 32, С. 417]	Одна реакція, кінетичні параметри з [99]	Паралельні реакції
326	588	551	612
356	646	588	641
395	685	627	673
445	725	675	714
497	766	725	756
515	780	742	771
559	807	784	807
585	828	809	830
Ефективна температура газу T_g , К	Температура каталітичного горіння, К при $Y_f = 3.1\%$		
	Експеримент [89, 32, С. 417]	Одна реакція, кінетичні параметри з [99]	Паралельні реакції
293	748	694	749
310	763	710	762
347	783	746	790
397	808	793	829
461	858	850	881
515	898	895	926
531	918	909	939

протіканні паралельних реакцій в класичній теорії теплового самозаймання в якості ефективної енергії активації служить величина:

$$E_{\text{eff}} = \frac{Q_{f1}k_1E_1 + Q_{f2}k_2E_2}{Q_{f1}k_1 + Q_{f2}k_2}. \quad (5.7.5)$$

У роботі [56] при температурі дроту каталізатора 513 К (240 °С) приводиться енергія активації сумарного процесу утворення продуктів – 30 ккал/моль або 125.5 кДж/моль, що добре узгоджується із значенням ефективної енергії активації, розрахованим по (5.7.5), – 124.9 кДж/моль. У той час в роботах [55, 56] для реакції окислення аміаку на платині даються значення 27 і 32 ккал/моль (113 і 134 кДж/моль), що говорять про її невизначеність.

Максимум на залежності (5.7.4) відповідає критичній умові каталітичного самозаймання домішки горючого газу на частинки каталізатора, а мінімум – каталітичного згасання. Зі зменшенням концентрації горючого газу можливо виродження критичних умов (точка γ). Крива, що лежить між точками і і е, визначає умови запалювання реакції при нагріванні каталізатори вище температури запалювання. Область параметрів системи, яка об'єднує умови запалювання (гістерезисна область) обмежується кри-

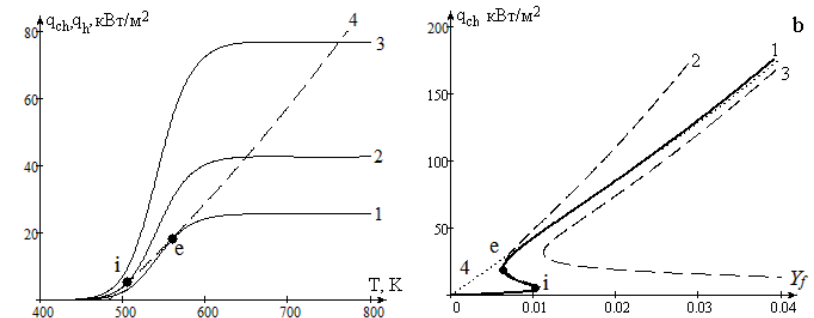


Рис. 5.24. а) Залежності q_{ch} (суцільна 1-3) і q_h (пунктир 4, $T_g = 485$ К) від температури платинового дроту. Діаметр $d = 100$ мкм, $Nu = 0.64$, $T_w = 293$ К, масова частка аміаку Y_f : 1) 0.5 %, 2) 1 %, 3) 1.8 %.

б) Залежність q_{ch} від масової частки аміаку в сухому повітрі. $T_w = 293$ К, $Nu = 0.64$, $T_g = 485$ К. Криві: 1 – врахування реакцій (I) – (II), 2 – врахування реакції (I), 3 – врахування реакції (II), 4 – розрахунок по (5.7.3)

вою (спінодаль, крива 4, рис.5.23а). Пошук екстремуму (при нехтуванні тепловтрат на випромінювання) на залежності (5.7.4) $\partial T_g / \partial T|_{i,e} = 0$ і підстановка назад в (5.7.4) дозволяє отримати її аналітичний вид:

$$T_g|_{i,e} = T - d \frac{RT^2}{E_{\text{eff}2}(1+B)}(1 + Se_{12}), \quad (5.7.6)$$

$$B = \frac{(Q_{f1} - Q_{f2})(E_2 - E_1)}{E_{\text{eff}2}Q_{f,\text{eff}}} \frac{k_1k_2}{(k_1 + k_2)^2}, \quad E_{\text{eff}2} = \frac{k_1E_1 + k_2E_2}{k_1 + k_2}.$$

Зліва від гістерезисної області розташовані низькотемпературні стаціонарні стани, справа – високотемпературні.

Використовуючи систему параметричних рівнянь (5.7.1) і (5.7.4), отримуємо залежність хімічного тепловиділення від температури аміачно-повітряної суміші (рис. 5.22b). Видно, що в режимі каталітичного горіння малих домішок газу ця залежність слабка. В той час область зміни температури газу в межах яких можливе каталітичне горіння газів розширюється до кімнатних температур при збільшенні концентрації пального в суміші. Це означає, що здійснивши на платиновій нитці каталітичне запалювання аміаку з масовою концентрацією в суміші більше 2%, його горіння самопідтримуватиметься навіть при кімнатній температурі.

На рис. 5.24а представлена зміна взаємного положення кривих тепловиділення і тепловідводу зі зростанням концентрації домішки.

Спостерігається природне збільшення хімічного тепловиділення і температури каталітичного горіння зі зростом концентрації домішки.

Для аналізу стаціонарних станів (стійких і критичних) температури каталізатора використовуємо залежність концентрації горючого газу від стаціонарної температури каталізатора (рис. 5.23b):

$$Y_f = \frac{c_{pg} \rho_g \beta (T - T_g)}{(Q_{f1} k_1 + Q_{f2} k_2) \rho_{gs}} (Se_{12} + 1). \quad (5.7.7)$$

Максимум на цій залежності відповідає критичній умові каталітичного самозаймання домішки горючого газу на частинці каталізатора, а мінімум – каталітичного згасання. Використовуючи умову екстремуму на залежності (5.7.7) $\partial Y_f / \partial T|_{i,e} = 0$ визначимо залежність (спінодаль), що обмежує гістерезисну область тепломасообміну каталізатора:

$$Y_f|_{i,e} = \frac{c_{pg} \rho_g \beta R T^2}{(Q_{f1} k_1 + Q_{f2} k_2) \rho_{gs} E_{eff1} (1 + Se_{12} - Se_{12} E_{eff2} / E_{eff1})} (1 + Se)^2, \quad (5.7.8)$$

$$Se_{12} = \frac{(k_1 + k_2) \rho_{gs}}{\beta \rho_g}.$$

В цьому випадку, використовуючи систему параметричних рівнянь (5.7.1) і (5.7.4), отримуємо одну з шуканих залежностей. На рис. 5.24b представлено вплив схеми реакції на гістерезисна залежності q_{ch} від концентрації аміаку при постійному діаметрі платинового дротику. Тут чітко видно переважний вплив кожної з паралельних реакцій на низькотемпературному і високотемпературному режимі реакції. Як і слід було очікувати, залежність (5.7.3) справедлива при високих температурах далеко від згасання каталітичної реакції.

Швидкості утворення продуктів каталітичного окислення аміаку на платині визначаються згідно виразам

$$W_{N_2} = \frac{M_{NO}}{2M_{NH_3}} k_1 \rho_g Y_f \frac{1}{1 + Se_{1,2}}, \quad W_{NO} = \frac{M_{NO}}{M_{NH_3}} k_2 \rho_g Y_f \frac{1}{1 + Se_{1,2}}.$$

Зі зростанням температури каталітичного горіння швидкість утворення оксиду азоту NO (основного продукту реакції при високих температурах) зростає [102], а швидкість утворення азоту – зменшується (рис. 5.25). Останнє твердження пояснюється дифузійним режимом протікання хімічних реакцій і зменшенням відношення константи реакції (I) до сумарної константи реакцій (I) і (II).

Таким чином, задовільне узгодження результатів запропонованої фізико-математичної моделі з приведеними експериментальними даними по каталітичному окисленню малих домішок водню і аміаку дозволяє вико-

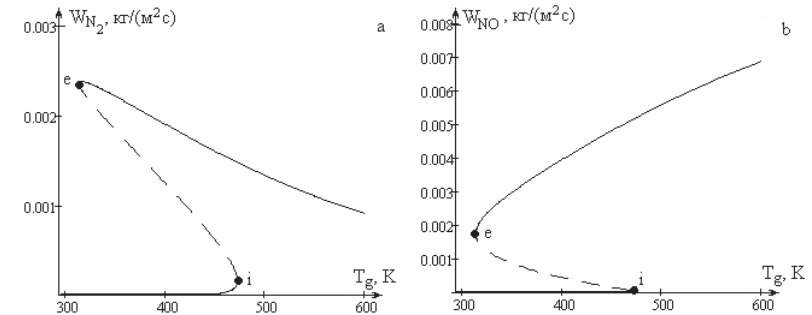


Рис. 5.25. Залежність питомої швидкості утворення а) азоту N_2 і б) оксиду азоту NO на платиновому дротику діаметром $d = 100$ мкм від температури газової суміші при відносній масовій концентрації аміаку в сухому повітрі 1.8 % і $T_w = 293$ К. Точка і – критична умова самозаймання газів, точка е – критична умова каталітичного погасання. Великий пунктир – вплив температури газової суміші на критичну швидкість реакції запалювання

ристовувати дану модель дослідження критичних умов тепломасообміну каталізатора. При каталітичному окисненні домішок водню в повітрі на платині необхідно враховувати термодифузію водню і невідповідність теплових і масових потоків (число Льюїса). При розгляді високотемпературного каталітичного горіння аміаку в повітрі на платині необхідно враховувати протікання паралельних реакцій з утворенням азотовмісних продуктів у зв'язку з чим можливе спостереження максимуму на температурній залежності хімічного тепловиділення. При аналізі ж критичних умов можливо з певною точністю застосовувати підхід з однією хімічною реакцією.

Температура тонких дротиків каталізатора при каталітичному горінні малих домішок горючих газів лінійно пов'язана з концентрацією горючого газу.

Розділ 6. ПЕРІОД ІНДУКЦІЇ ТЕРМОХІМІЧНОГО ГАЗОАНАЛІЗАТОРА

§6.1. Зміна температури каталізатора в часі при каталітичному самозайманні

Розглянемо часові залежності температури, ефективної густини теплового потоку, критерію Семенова, швидкості хімічної реакції для об'ємних концентрацій аміаку в нагрітому повітрі $Y_{fv} = 3.1\%$ і $Y_{fv} = 5.2\%$ (рис. 6.1). Розрахунки проводились в припущенні протікання однієї хімічної реакції при наступних значеннях параметрів (згідно [99]): $E = 139$ кДж/моль, $k_0 = 13 \cdot 10^{13}$ м/с, $Q_f = 13.3$ МДж/кгNH₃, $c_c = 131$ Дж/(кг·К), $\rho_c = 21460$ кг/м³, $\rho_{g0} = 1.293$ кг/м³, $c_{g0} = 1005$ Дж/(кг·К), $\lambda_{g0} = 0.024$ Вт/(м·К), $D_{a0} = 0.188 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $\eta_0 = 9.81 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $\Omega = 39.27 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹, $n = 0.82$, $L = 10.8$ мм, $d = 10^{-4}$ мкм, $T_0 = 273$ К, $m = 0.125$.

Видно, що існує таке значення концентрації горючого компоненту, при нескінченно малому збільшенні якого спостерігається через деякий

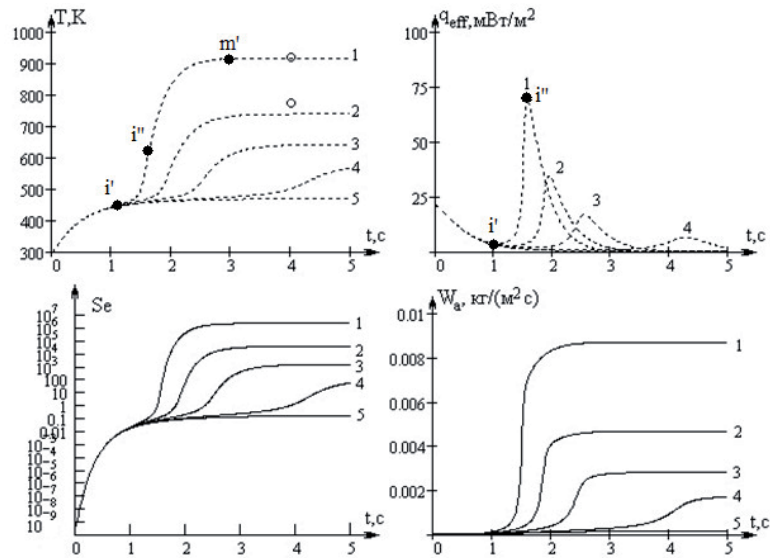


Рис. 6.1 Часові залежності температури платинової нитки (а), ефективної густини теплового потоку (б), числа Семенова (с), швидкості хімічної реакції по аміаку (д) для $T_g = 456$ К, $T_w = 293$ К, $T_b = 293$ К при різних концентраціях Y_{fv} : 1) 5.2 %, 2) 3.1 %; 3) 2.0 %; 4) 1.3 %; 5) 1.0 %. Розрахунок по рівнянню (3.1.11). о – експериментальні дані для об'ємних концентрацій 3.1 % та 5.2 % [18]

час перехід платинового каталізатора на високотемпературний режим, а зменшення – платиновий каталізатор поводить як інертний. Причому критичне значення концентрації аміаку в повітрі температури $T_g = 456$ К становить концентрації аміаку в повітрі при $Y_{fvi} = 1.15 \pm 0.15\%$.

Збільшення концентрації майже в 2 рази від 3.1 % до 5.2 % практично не впливає на час виходу на високотемпературний режим (період індукції) (рис. 6.1, криві 1 і 2). Зі зменшенням концентрації горючого період індукції зростає. Зростання концентрації приводить до істотного збільшення температури каталітичного горіння. Приведені розрахунки дають добре узгодження з експериментальними даними Бубена [32, 88] (стаціонарна температура 775 К і 918 К при $T_g = 456$ К для $Y_{fv} = 3.1\%$ і 5.2 %), коли розрахунки дають, відповідно, 738 К і 916 К. Перехід на високотемпературний режим здійснюється в кінетичному режимі, де швидкість хімічної реакції по аміаку мала, а стаціонарний режим горіння визначається дифузійним опором ($Se \gg 1$), де швидкість хімічної реакції досягає стаціонарного великого значення. Аналіз ролі різних механізмів теплообміну показав, що у разі платинового каталізатора у вигляді тонкого дротику впливом тепловтрат на випромінювання можна нехтувати.

В цілому весь час виходу на режим каталітичного горіння (період індукції) можна розбити на декілька стадій. Перша стадія інертного розігріву завершується поблизу першої точки перегину на часовій залежності температури каталізатора (точка i_1). Друга стадія розігріву каталізатора при протіканні реакції в кінетичній області триває до другої точки перегину (точка i_2). Завершальною стадією є розігрів каталізатора при протіканні реакції в дифузійній області. Таке розбиття періоду індукції на стадії дозволяє аналітично оцінити тривалість кожної стадії і весь період індукції в цілому.

На рис. 6.2. представлені залежності періоду індукції і стаціонарної температури каталітичного окислення платинової частинки від концентрації аміаку в повітрі. Період індукції визначався, як час від моменту внесення каталізатора в активне газове середовище до моменту, коли його температура відрізнялася на 1% від стаціонарної. Слід відмітити, що за період індукції деякі дослідники вибирали час досягнення температури робочого тіла другої точки перегину на часовій залежності часової похідної температури, а деякі і до першої. Неважко відмітити, що дані часи помітно відрізняються від дійсного часу індукції (рис. 6.1, 6.2) і не можуть служити для визначення інерційності каталізатора. Із зростанням концентрації аміаку в повітрі і сили струму, що протікає по провідникові (збільшення ефективної температури газу), період індукції зменшується (рис. 6.2а). Звернемо увагу, що при малій зміні температури газової суміші час

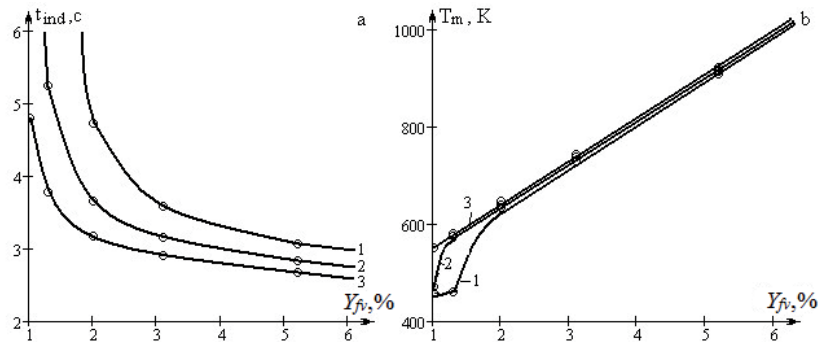


Рис. 6.2 Залежності а) періоду індукції і б) температури каталітичного окислення платинового дроту від концентрації аміаку в повітрі при температурі суміші T_g : 1) 451 К; 2) 456 К; 3) 460 К

індукції і критичне значення концентрації аміаку значно може змінюватися особливо поблизу критичних значень.

Температура каталітичного горіння при концентраціях аміаку вище критичних практично лінійно зростає із зростанням концентрації і слабо залежить від температури газової суміші (рис. 6.2b), що указує на визначальну роль при каталітичному «горінні» дифузійного режиму хімічної реакції.

Як наголошувалося в розділі 5, в холодних газових сумішах інтенсивне каталітичне окислення горючого газу на холодних каталізаторах не відбувається. Для цього необхідно підігріти каталізатор вище за деяке критичне значення, що назване температурою запалювання. Сам процес здійснення каталітичного горіння домішки горючого газу назвемо каталітичним запалюванням.

На рис. 6.3 зображені часові залежності температури платиновою частинки (нитки) каталізатора, часової похідної температури і дифузійно-кінетичного відношення, при різних початкових температурах частинки в газоповітряній суміші кімнатної температури. Вони ілюструють вплив початкової температури частинки каталізатора на характер зміни температури і швидкості реакції (у вигляді дифузійно-кінетичного відношення) у разі окислення (рис. 6.3, криві 2, початкова температура частинки нижча за критичну температуру запалювання) і безполуменового горіння (рис. 6.3, криві 1, початкова температура частинки вища за критичну температуру запалювання). Отже, крива 1 відповідає каталітичному запалюванню, а крива 2 – його відсутності.

При запалюванні температура частинки (дротику) каталізатора також змінюється стадійно. Умовно весь час нестационарного безполуменового

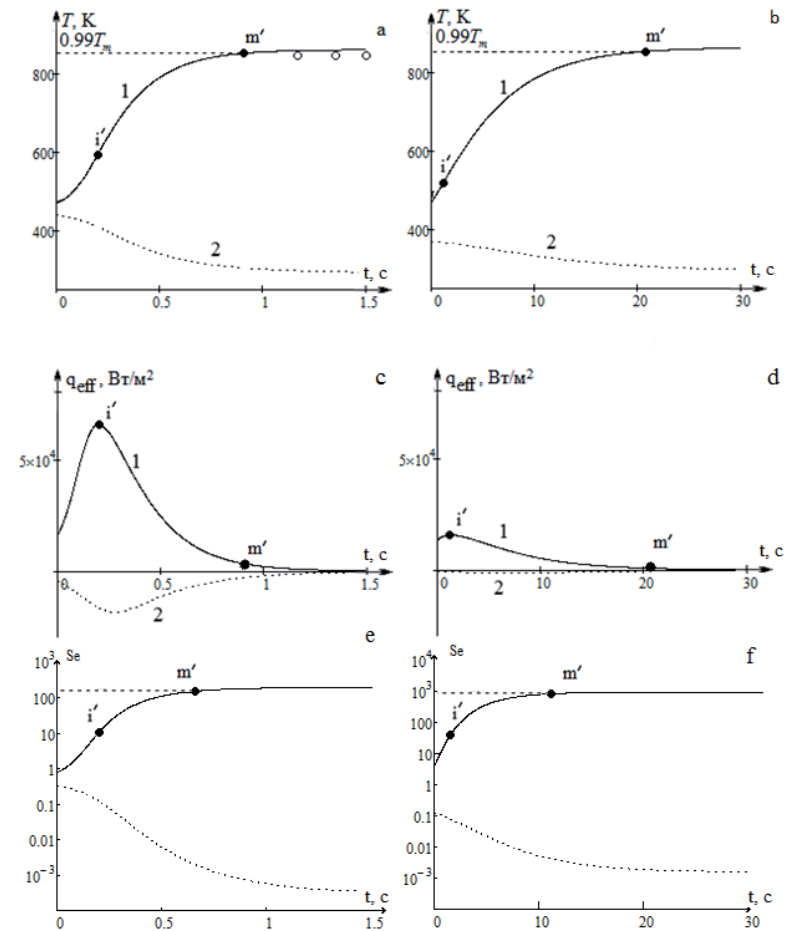


Рис. 6.3 Гістерезисні часові залежності при температурі газової суміші $T_g = 293$ К з домішками водню $Y_f = 0.19$ %. а, б) температура платинового дроту; с, д) ефективна питома швидкість тепловиділення; е, ф) дифузійно-кінетичне відношення. а, с, е) Крива 1 – початкова температура дроту $T_{b1} = 470$ К, крива 2 – $T_{b2} = 440$ К. Критичне значення початкової температури: $T_f = 448$ К. Діаметр дроту 0.1 мм, $Sh = 0.5$. Приведений діаметр 0.2 мм. Час затримки запалювання (час досягнення точки m') $t_{ign} = 0.906$ с. о – експеримент [32, С. 416]. б, д, ф) Крива 1 – $T_{b1} = 470$ К, крива 2 – $T_{b2} = 370$ К. Критичні значення початкової температури: $T_f = 380$ К. Діаметр дроту 0.5 мм, число Шервуда $Sh = 0.5$. Приведений діаметр 1.0 мм. Час затримки запалювання $t_{ign} = 20.8$ с.

горіння t_{ign} до точки m' (точка m' – кінець нестационарної стадії горіння), як видно з рис. 6.3, в цьому випадку можна розділити на дві стадії за допомогою точки перегику i' на часовій залежності температури частинки каталізатора (точка максимуму на рис. 6.3с).

Значення граничної початкової температури T_{i^*} (температури каталітичного запалювання) знайдені з розв'язку нестационарної задачі і вказані в підписі до рис. 6.3. Зі зменшенням концентрації домішки горючого газу значення T_{i^*} монотонно збільшується. Час запалювання залежить від різниці початкової температури і температури запалювання: чим вона менша, тим більше час запалювання. Зменшення концентрації домішки горючого газу приводить до збільшення часу затримки запалення.

Розрахунки для випадку каталітичного горіння водню проводилися при наступних значеннях параметрів [137]: платинова нитка діаметром 100 мкм, $E = 55$ кДж/моль, $k_0 = 0.8 \cdot 10^6$ м/с, $Q_f = 120.9$ МДж/кгН₂, $D_0 = 0.6 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $m = 0.33$, $n = 1.82$, $Sh = 0.51$ ($U = 0.15$ м/с), $T_0 = 293$ К, $\lambda_{g_0} = 0.024$ Вт/(м·К), $\rho_{g_0} = 1.293$ кг/м³, $c_{g_0} = 1005$ Дж/(кг·К), $c_c = 131$ Дж/(кг·К) $\rho_c = 21460$ кг/м³.

§6.2. Визначення критичних умов без урахування теплообміну випромінюванням

Розглянемо задачу знаходження критичних умов займання хімічно реагуючої системи в розмірному вигляді у разі протікання гетерогенної (гетерогенно-каталітичної) реакції в кінетичній області.

Рівняння нестационарного балансу (3.1.11) за відсутності тепловтрат випромінюванням для циліндрового або сферичного каталізатора набере вигляду:

$$\frac{V_c}{S_c} c_c \rho_c d \frac{\partial T}{\partial t} = Q_f \rho_{gs} Y_f k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 + Se)^{-1} - \alpha(T - T_g), \quad T(t=0) = T_b.$$

Критичні значення температури і коефіцієнту теплообміну знайдемо з умови стаціонарності температури і умови втрати стаціонарності:

$$\frac{dT}{dt} = 0 \quad \text{і} \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dT}{dt} \right) = 0.$$

В результаті отримаємо систему рівнянь для знаходження критичних значень $T_{i,e}$ і режимних параметрів $Y_{fi}(T_{gs}, d)$:

$$\begin{cases} 0 = Q_f k_0 Y_f \rho_{gs} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \alpha(T - T_g) \\ 0 = Q_f k_0 Y_f \rho_{gs} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{E}{RT^2} - \alpha \end{cases} \quad (6.2.1)$$

Підставивши вираз для густини хімічного тепловиділення з першого рівняння в друге, отримаємо рівняння для визначення критичних температур хімічно реагуючої системи:

$$T^2 - \frac{E}{R} T + \frac{E}{R} T_g = 0,$$

вирішуючи яке отримаємо

$$T_{i,e} = \frac{E}{2R} \left(1 \mp \sqrt{1 - \frac{4RT_g}{E}} \right). \quad (6.2.2)$$

Проаналізуємо отримане значення. Знак «-» у (6.2.2) визначає критичну температуру T_i хімічно реагуючої системи, що характеризує критичний перехід на високотемпературний режим окислення. Знак «+» визначає критичну температуру хімічно реагуючої системи T_i , яка характеризує критичний перехід з високотемпературного режиму (горіння) на низькотемпературний режим (окислення). Оскільки в моделі було прийнято, що реакція протікає в кінетичній області, то знак «+» дає вкрай завищене значення температури T_i в порівнянні з експериментальними даними на відміну від знайденої температури T_i .

Провівши спрощення, розклавши корінь в (6.2.2) в ряд Маклорена, з урахуванням того, що, зазвичай $\frac{4RT_g}{E} \ll 1$, отримаємо

$$T_i \approx \frac{E}{2R} \left(1 - \left(1 - 2 \frac{RT_g}{E} - 2 \left(\frac{RT_g}{E} \right)^2 \right) \right),$$

або

$$T_i = T_g + \frac{RT_g^2}{E},$$

що є аналогом класичного виразу $\theta_i = 1$, де $\theta = (T - T_g) / (RT_g^2 / E)$. Підставивши вираз для температури T_i в одне з рівнянь системи (6.2.1) і, використавши перетворення Франк-Каменецького, отримаємо:

$$\frac{\alpha RT_g^2 / E}{Q_f k_0 \rho_{gs} Y_f \exp(-E/RT_g)} = e,$$

що відповідає отриманому класичному критерію $\alpha_* = e$.

Для з'ясування впливу масопереносу на критичні умови розглянемо в більш загальному випадку умову стаціонарності температури:

$$0 = Q_f k_0 Y_f \rho_{gs} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \left(1 + \frac{k_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right)^{-1} - \beta c_g \rho_g (T - T_g).$$

Виділимо окремо діаметр частинки, аналізуючи надалі критичні умови на залежності діаметру частинки від стаціонарної температури:

$$d = \frac{D_f Nu}{k_0} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \left(\frac{T_Q}{T - T_g} - 1\right)^{-1}, \quad T_Q = \frac{Q_f Y_f}{c_g}.$$

Тут прийняте $Le = 1$, тобто $\alpha = \beta c_g \rho_g$.

Критичні умови займання і погасання визначаються умовою $\frac{\partial d}{\partial T} = 0$, використовуючи яку, отримуємо

$$T_{i,e} = \left(\frac{1}{1 + T_Q/T_E}\right) \left(T_g + \frac{1}{2}T_Q \pm \frac{1}{2}T_Q \sqrt{1 - \frac{4T_g}{T_E} - \frac{4T_g^2}{T_Q T_E}}\right), \quad T_E = \frac{E}{R}. \quad (6.2.3)$$

Критичні умови самозаймання. Виберемо знак «-». Вважаючи підкорінний вираз близьким до одиниці (тобто $\frac{4T_g}{T_E} + \frac{4T_g^2}{T_Q T_E} \ll 1$) і використовуючи розклад

$$\sqrt{1-x} \approx 1 - \frac{x}{2} \quad \text{і} \quad x \ll 1$$

отримаємо

$$T_i \approx \left(\frac{1}{1 + T_Q/T_E}\right) \left(T_g + \frac{T_g(T_g + T_Q)}{T_E}\right) = T_g + \frac{T_g}{T_E} \left(\frac{1}{1 + T_Q/T_E}\right).$$

Зазвичай $T_E \gg T_Q, T_g$, тому критична температура самозаймання приблизно визначається, як

$$T_i = T_g + \frac{RT_g^2}{E}.$$

При цьому критичний діаметр частинки складає

$$d_i = \frac{D_f Nu}{k_0 e} \exp\left(\frac{E}{RT_g}\right) \left(\frac{T_Q T_E}{T_g^2} - 1\right)^{-1},$$

що фактично, за умови $T_E, T_Q \gg T_g$, переходить в

$$\frac{\alpha R T_g^2 / E}{Q_f k_0 \rho_g Y_f \exp(-E/RT_g)} = e.$$

Умови погасання. Знак «+» в (6.2.2) відповідає критичній температурі згасання T_e . Отже, використовуючи розклад

$$\sqrt{1-x} \approx 1 - \frac{x}{2},$$

отримаємо для температури згасання T_e :

$$T_e \approx \left(\frac{1}{1 + T_Q/T_E}\right) \left(T_g + T_Q - \frac{T_g(T_g + T_Q)}{T_E}\right).$$

Введемо поняття максимальної температури $T_{bur} = T_g + T_Q$.

Зважаючи на $T_E \gg T_Q, T_g$ і $(1-x)^{-1} \approx 1-x$ при $x \ll 1$, отримуємо

$$T_e \approx \left(1 - \frac{T_Q}{T_E}\right) \left(T_{bur} - \frac{T_g T_{bur}}{T_E}\right) = T_{bur} - \frac{T_{bur}^2}{T_E} + \frac{T_g T_Q}{T_E^2} T_{bur}$$

або $T_e \approx T_{bur} - \frac{T_{bur}^2}{T_E}$.

При цьому критичний діаметр частинки складає

$$d_e = \frac{D_f Nu}{k_0} \exp\left(\frac{E}{RT_e}\right) \left(\frac{T_Q}{T_e - T_g} - 1\right)^{-1}.$$

Як випливає з (6.3.3) критичні температури T_i і T_e вирівнюються при

виконанні рівності підкорінного виразу нулю, тобто $1 - \frac{4T_g}{T_E} - \frac{4T_g^2}{T_Q T_E} = 0$. Та-

ке явище називається виродженням критичних умов. Саме ця умова визначає межу спостереження критичних умов каталітичного самозаймання і погасання, а отже і гістерезисної області.

§6.3. Аналітичне визначення періоду індукції каталітичного займання газів

Використовуючи отримані вирази для критичних умов, можна провести аналіз часу виходу на високотемпературний режим каталітичного горіння малих домішок горючих газів на частинках каталізатора.

Для аналітичного визначення періоду індукції розіб'ємо час досягнення стаціонарної температури на три ділянки, межами яких виберемо крапки, де спостерігається екстремум тимчасової похідної температури (крапки i_1 і i_2) (мал. 6.4). Аналіз окремих стадій і їх аналітичне визначення зручно проводити в безрозмірних величинах.

Для каталізатора циліндрової форми відношення об'єму до поверхні

каталізатора $\frac{V_c}{S_c} = \frac{d}{4}$ для сферичної $\frac{V_c}{S_c} = \frac{d}{6}$.

Введемо відомі безрозмірні величини

1. температура каталізатора $\theta = \frac{T - T_g}{RT_g^2} E$;

2. ефективна температура газової суміші $\gamma_g = \frac{RT_g}{E}$;
3. характерний адіабатичний час $t_{ch} = \frac{V_c c_c \rho_c RT_g^2}{S_c Q_f \rho_{gs} Y_f k_0 E} \exp\left(\frac{E}{RT_g}\right)$;
4. характерний час інертного розігрівання $t_\alpha = \frac{V_c c_c \rho_c}{S_c \alpha}$;
5. безрозмірний коефіцієнт тепловіддачі: $\alpha_* = \frac{\alpha RT_g^2}{Q_f \rho_{gs} Y_f k_0 E} \exp\left(\frac{E}{RT_g}\right)$.

В результаті отримаємо з (3.1) диференціальне рівняння

$$t_{ch} \frac{d\theta}{dt} = \exp\left(\frac{\theta}{1+\gamma\theta}\right) (1+Se)^{-1} - \alpha_* \theta, \quad \theta(t=0) = \theta_b, \quad (6.3.1)$$

згідно якому $\theta = f\left(\frac{t}{t_{ch}}, \gamma, Se, \alpha_*, \theta_b\right)$ тобто тимчасові залежності визначаються чотирма параметрами.

Для аналітичного визначення періоду індукції розіб'ємо час досягнення стаціонарної температури на три ділянки, межами яких виберемо точки, де спостерігається екстремум часової похідної температури (точки i_1 і i_2) (рис. 6.4). Для точки i_1 безрозмірна температура менше значення $\theta = -1$, тому, хімічним тепловиділенням нехтуємо і число Семенова менше одиниці, для точки i_2 – число Семенова більше одиниці, для точки i_3 (кінець виходу на високотемпературний режим окислення) – число Семенова значно більше одиниці (див. табл. 6.1). Це дозволяє розділити весь час на три стадії [116, 118, 119]:

1) інертний розігрів каталізатора до температури від початкової температури θ_b до температури θ_{f1} , при якій ще можна вважати каталізатор інертним;

2) розігрів каталізатора при протіканні хімічної реакції в кінетичній області від температури θ_{f1} до температури, відповідній крапці i_2 ;

3) розігрів каталізатора при протіканні хімічної реакції в дифузійній області від температури, відповідній крапці i_2 до температури, що відрізняє трохи від стаціонарної температури високотемпературного каталітичного окислення газів (наприклад, на 1 %).

На **першій стадії** нехтуємо хімічним тепловиділенням в порівнянні з ньютонівським теплоприходом. Тому рівняння (6.3.1) прийме вигляд

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

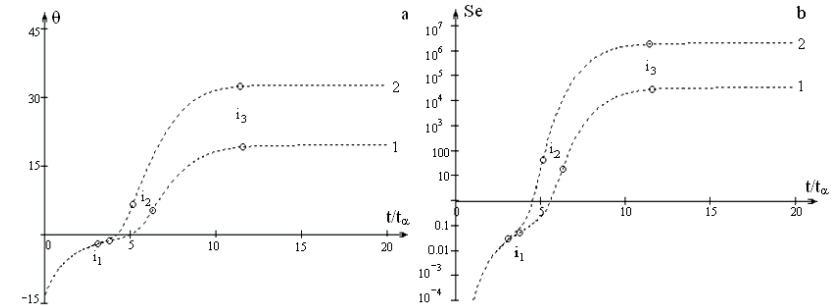


Рис. 6.4. Часові залежності а) безрозмірною температури каталізатора і б) дифузійно-кінетичного відношення для частинки $d = 400$ мкм при каталітичному окисленні аміаку з об'ємною концентрацією: 1 – 3.1 % і 2 – 5.2 %. Параметри: $\gamma_g = 0.027$, $\theta_b = -13.2$

Температуру, відповідну точці перегину неважко визначити, застосувавши умову для першої точки перегину $\partial \tilde{q}_{eff} / \partial \theta = 0$ де $\tilde{q}_{eff} = \exp \theta - \alpha_* \theta$. Звідки температура, відповідна першій точці перегину, рівна $\ln \alpha_*$.

Час **першої стадії** визначимо, як час інертного розігріву до температури $\theta_{f1} = \ln \alpha_* - 1$ тобто:

$$t_1 = -t_\alpha \int_{\theta_b}^{\theta_{f1}} \frac{d\theta}{\theta} = \frac{V_c c_c \rho_c}{S_c \alpha (T_1)} \ln \left(\frac{\theta_b}{\ln \alpha_* - 1} \right), \quad (6.3.2)$$

де T_1 – характерна середня температура першої стадії, при якій розраховуються теплофізичні властивості: $T_1 = \frac{T_b + T_g}{2}$ і $\alpha(T_1) = \lambda_g(T_1) \frac{Nu}{d}$

Для наближеного визначення тривалості часу другої стадії припустимо, що на її протязі $Se \ll 1$. Таким чином, для знаходження часу стадії необхідно вирішити рівняння: $t_{ch} \frac{d\theta}{dt} = \exp\left(\frac{\theta}{1+\gamma\theta}\right) - \alpha_* \theta$

Таблиця 6.1. Властивості точок i_1, i_2, i_3 для частинки каталізатора діаметром 400 мкм, $Y_f = 0.23$, $T_g = 473$ К

		θ	θ_{f1}	Se	q_{ch} , кВт/м ²	q_g , кВт/м ²	q_w , кВт/м ²
$Y_{fv} = 3.1 \%$	i_1	-1.43	-1.35	0.05	2.18	-3.86	0.30
	i_2	5.30		15.88	50.47	15.79	0.73
	i_3	19.70		$3.1 \cdot 10^4$	62.25	114.8	2.42
$Y_{fv} = 5.2 \%$	i_1	-1.96	-1.87	0.03	2.11	-5.24	0.27
	i_2	6.40		34.3	88.6	19.33	0.73
	i_3	32.50		$1.7 \cdot 10^6$	115.36	124.27	5.64

при зміні температури від θ_{f1} до θ_{i2} .

Вирішенням цього диференціального рівняння буде інтеграл

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

Закінчення даної стадії визначається досягненням температури до значень, які на 7-8 характерних інтервалів (RT_g^2 / E) більше загальновідомої температури самозаймання ($\theta_i = 1$, $T_i = T_g + \frac{RT_g^2}{E}$)

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

Даний інтеграл не береться в елементарних функціях [42, 61].

Розкладаючи безрозмірну температуру і коефіцієнт тепловіддачі поблизу їх критичних значень:

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

де $y \ll 1$ і $x \ll 1$, вдається приблизно знайти даний інтеграл у вигляді

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

Вплив концентрації на час даної стадії періоду індукції можна прослідкувати, якщо ввести критичну концентрацію:

$$Y_{fi} = \frac{\alpha(T_g)RT_g^2}{Q_f \rho_{gs} k_0 E e} \exp \left(\frac{E}{RT_g} \right)$$

Тривалість другої стадії залежить від концентрації активного компонента

$$t_2 = \frac{c_c \rho_c V_c}{\alpha(T_2) S_c} \frac{Y_{fi}}{Y_f} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{1 - \frac{Y_{fi}}{Y_f} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{Y_{fi}}{Y_f}\right)^2}} \quad (6.3.3)$$

Розрахунок теплофізичних властивостей на цій стадії проводиться при температурі $T_2 = T_g$.

На **третій стадії** число Семенова значно більше одиниці, тобто хімічна реакція протікає в дифузійній області. Рівняння для визначення часу цієї стадії можна представити у вигляді

$$\frac{V_c c_c \rho_c}{S_c} \frac{\partial T}{\partial t} = Q_f k \rho_{gs} Y_f \frac{1}{S_e} - \alpha(T - T_g).$$

Враховуючи, що $\alpha = \beta c_g \rho_g L e^{-1+m}$ і, ввівши $T_Q = \frac{Q_f Y_f}{c_g} L e^{1-m}$, дане рів-

няння зведемо до вигляду $t_{ch} \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_* (T_Q - T + T_g)$.

Розв'язком буде інтеграл $t_3 = \frac{V_c c_c \rho_c}{S_c \alpha(T_3)} \int_{T_Q}^{T_i} \frac{dT}{T_Q + T_g - T}$,

де T_3 – характерна температура третьої стадії, при якій розраховуються теплофізичні властивості: $T_3 = \frac{T_{bur} + T_g}{2} = T_g + \frac{T_Q}{2}$ і $\alpha(T_3) = \lambda_g(T_3) \frac{0.5}{d}$.

Поблизу другий точки перегибу i_2 швидкість зростання температури значна. Тому в першому варіанті нижня межа була взята рівною $\theta = 1$ або $T = T_g + RT_g^2 / E$, а верхня межа відповідає температурі, яка відрізняється від температури горіння на малу величину $T_{f3} = (1 - \delta) T_{bur}$, де $T_{bur} = T_Q + T_g$. Для випадку $\delta = 0.01$, T_{f3} відрізняється від стаціонарної на 1%, тобто $T_{f3} = (1 - \delta)(T_Q + T_g)$.

В результаті тривалість третьої стадії залежить від точності задання верхньої межі інтегрування:

$$t_3 = \frac{V_c c_c \rho_c}{S_c \alpha(T_3)} \left(\ln \frac{1}{\delta} + \ln \frac{T_Q - RT_g^2 / E}{T_Q + T_g} \right) = \frac{V_c c_c \rho_c}{S_c \alpha(T_3)} \ln \left(\frac{T_Q - RT_g^2 / E}{T_Q + T_g} \frac{1}{\delta} \right) \quad (6.3.4)$$

$$T_3 = (T_Q + T_g) / 2$$

Сума отриманих трьох часів (6.3.2) – (6.3.4) і є часом спрацювання термохімічного сенсора:

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

У таблиці 6.2 наведено порівняння часів окремих стадій, отриманих аналітично і чисельно, що задовільно узгоджуються між собою.

Збільшення концентрації активного компонента майже в два рази, приводить до зменшення тривалості перших двох стадій, оскільки хімічна реакція, що протікає в кінетичній області, визначає початок і тривалість другої стадії. Тривалість третьої стадії, де хімічна реакція протікає в дифузійній області, зі зростанням концентрації активного компонента слабо зменшується. Це пов'язано зі збільшенням хімічного тепловиділення.

Сума часів перших двох стадій не значно відрізняється від часу третьої стадії, що вказує на необхідність обліку часу розігріву каталізатора в дифузійній області протіканні хімічної реакції до сталого значення температури.

Тепловтрати на випромінювання зменшують ефективну температуру газової суміші і збільшують ефективний коефіцієнт тепловіддачі. Розра-

Таблиця 6.2. Порівняння тривалості стадій періоду індукції платинової частинки каталізатора діаметром 400 мкм в повітрі температури $T_g = 456$ К і $T_w = 293$ К з малим вмістом аміаку

NH_3		t_1, c	t_2, c	t_3, c	t_{ind}, c
$Y_{fv} = 3.1 \%$	аналітично по (6.3.2), (6.3.3) і (6.3.4)	1.02	0.75	1.37	3.14
	чисельно з (6.2.1) при $\epsilon = 0$	1.23	0.63	1.22	3.08
	чисельно з (3.1.11) при $\epsilon = 0.15$	1.29	0.65	1.18	3.12
	чисельно з (3.1.11) при $\epsilon = 0.78$	1.65	0.91	1.01	3.57
$Y_{fv} = 5.2 \%$	аналітично по (6.3.2), (6.3.3) і (6.3.4)	0.88	0.44	1.27	2.59
	чисельно з (6.2.1) при $\epsilon = 0$	1.03	0.48	1.29	2.80
	чисельно з (3.1.11) при $\epsilon = 0.15$	1.06	0.49	1.22	2.77
	чисельно з (3.1.11) при $\epsilon = 0.78$	1.23	0.59	1.02	2.84

хунок по формулі (3.1.11) з використанням ефективних значень температури газової суміші і коефіцієнта тепловіддачі для частинки платини ($\epsilon = 0.15$) діаметром 400 мкм істотних відмінностей не дає. В результаті чисельного аналізу часової залежності температури платинової частинки облік тепловтрат на випромінювання (табл. 6.2) практично не змінив загальний період індукції, хоча прогнозовано зменшив тривалість першої і другої стадій (за рахунок збільшення загальної тепловіддачі), а також зменшив тривалість третьої (переважно за рахунок зменшення температури каталітичного горіння).

§6.4. Аналітичне визначення періоду індукції каталітичного запалювання газів

Перша стадія часу запалювання. Для оцінки часу затримки запалювання зручно розглянути задачу (6.2.1), як і в попередньому параграфі, в безрозмірному вигляді. Проте з огляду на те, що при запалюванні число Семенова може бути близьким до одиниці (режим не кінетичний), використовуємо інший підхід.

Спершу коефіцієнт теплообміну виражаємо через стаціонарну температуру (температуру запалювання):

$$\alpha = \frac{1}{T_{bi} - T_g} Q_f k_{bi} \rho_{gs} \frac{Y_f (1 + \psi_T)}{1 + Se_{bi}},$$

і підставимо в (6.2.1):

$$c_c \rho_c \frac{V_c}{S_c} \frac{\partial T}{\partial \tau} = Q_f k \rho_{gs} \frac{Y_f (1 + \psi_T)}{1 + Se} - Q_f k_{bi} \rho_{gs} \frac{Y_f (1 + \psi_T)}{1 + Se_{bi}} \cdot \frac{T - T_g}{T_{bi} - T_g}, \quad T(0) = T_b. \quad (6.4.1)$$

В якості безрозмірної температура і часу зручно вибрати величини, які застосовувалися Франк-Каменецьким. Відмітною особливістю в дано-

му випадку є використання в якості характерної температури критичної температури запалювання T_{bi} :

$$\theta = \frac{T - T_{bi}}{RT_{bi}^2} E, \quad \theta_g = \frac{T_g - T_{bi}}{RT_{bi}^2} E.$$

$$\tilde{\tau} = \frac{\tau}{\tau_{ch}}, \quad \tau_{ch} = \frac{c_c \rho_c V_c RT_{bi}^2 / E}{S_c q_{ch}(T_{bi})}, \quad q_{ch}(T_{bi}) = Q_f k_{bi}(T_{bi}) \rho_{gs} \frac{Y_f (1 + \psi_T)}{1 + Se_{bi}},$$

$$k_{bi}(T_{bi}) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{bi}}\right), \quad Se_{bi} = \frac{k_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_{bi}}\right),$$

де Se_{bi} – число Семенова при стаціонарній температурі запалювання.

В результаті маємо задачу (6.4.1) в безрозмірному вигляді:

$$\frac{d\theta}{d\tilde{\tau}} = \left(\frac{1 + Se_{bi}}{1 + Se_{bi} \exp \theta} \right) \exp \theta - \left(\frac{\theta}{|\theta_g|} + 1 \right), \quad \theta(\tilde{\tau} = 0) = \theta_b, \quad (6.4.2)$$

$$\bar{q}_{ch} = \left(\frac{1 + Se_{bi}}{1 + Se_{bi} \exp \theta} \right) \exp \theta, \quad \bar{q}_h = \left(\frac{\theta}{|\theta_g|} + 1 \right).$$

При $\theta_b = 0$ з (6.4.2) видно, що $\frac{d\theta}{d\tilde{\tau}} = 0$.

Якщо $T_b > T_{bi}$ або $\theta_b > 0$, то відбувається каталітичне запалювання і безполум'яне горіння газоповітряної суміші на частинці каталізатора. При $T_b < T_{bi}$ або $\theta_b < 0$ каталізатор охолоджується.

Тоді період індукції

$$\tilde{\tau}_{ind} = \int_{\theta_b}^{\infty} \frac{d\theta}{\left(\frac{1 + Se_{bi}}{1 + Se_{bi} \exp \theta} \right) \exp \theta - \left(\frac{\theta}{|\theta_g|} + 1 \right)}. \quad (6.4.3)$$

При $\theta < 1$ розкладаємо в ряд Маклорена функцію \bar{q}_{ch}

$$\left(\frac{1 + Se_{bi}}{1 + Se_{bi} \exp \theta} \right) \exp \theta \approx 1 + \frac{1}{1 + Se_{bi}} \theta + \frac{1 - Se_{bi}}{2(1 + Se_{bi})^2} \theta^2.$$

Тоді (6.4.3) перетвориться до вигляду

$$\begin{aligned} \tilde{\tau}_{ind,1} &\approx \int_{\theta_b}^{\infty} \frac{2d\theta}{\frac{1 - Se_{bi}}{(1 + Se_{bi})^2} \theta^2 + 2\theta \left(\frac{1}{1 + Se_{bi}} - \frac{1}{|\theta_g|} \right)} = \\ &= \frac{(1 + Se_{bi}) |\theta_g|}{(|\theta_g| - (1 + Se_{bi}))} \ln \left(1 + \frac{2(|\theta_g| - (1 + Se_{bi}))(1 + Se_{bi})}{\theta_b |\theta_g| (1 - Se_{bi})} \right) \end{aligned} \quad (6.4.4)$$

У розмірному вигляді (6.4.4)

$$\tau_{ind,1} = \tau_{ch} \frac{(1 + Se_{bi}) |\theta_g|}{\left(|\theta_g| - (1 + Se_{bi}) \right)} \ln \left(1 + \frac{2 \left(|\theta_g| - (1 + Se_{bi}) \right) (1 + Se_{bi})}{|\theta_g| \theta_b (1 - Se_{bi})} \right). \quad (6.4.5)$$

При малих числах Семенова $Se_{bi} \ll 1$

$$\tilde{\tau}_{ind} \approx \int_{\theta_b}^{\infty} \frac{2d\theta}{\theta^2 + 2\theta \left(1 - \frac{1}{|\theta_g|} \right)} = \frac{|\theta_g|}{|\theta_g| - 1} \ln \left(1 + \frac{2 \left(|\theta_g| - 1 \right)}{\theta_b |\theta_g|} \right).$$

Звідси видно, що однією з необхідних умов є $|\theta_g| > 1$.

Залежність температури каталізатора з часом на першій стадії приблизно можна описати

$$\tau(T) = \tau_{ch} \int_{\theta_b}^{(T-T_s)E/RT_s^2} \frac{2d\theta}{\frac{1 - Se_{bi}}{(1 + Se_{bi})^2} \theta^2 + 2\theta \left(\frac{1}{1 + Se_{bi}} - \frac{1}{|\theta_g|} \right)}. \quad (6.4.6)$$

Отриману формулу (6.4.4) можна використовувати при $Se_{bi} < 1$, що задовольняє широкому інтервалу розмірів каталізатора.

Друга стадія часу запалювання. Відомо [138], що для термометра необхідно визначити час встановлення τ_2 температури T_m із заданою похибкою. Похибку можна визначити як

$$\eta(\tau) = 1 - \frac{T(\tau) - T_m}{T_b - T_m},$$

де T_m – максимальна стаціонарна температура, T_b – початкова температура термометра.

Тоді час встановлення температури при експоненціальному законі зміні температури визначається

$$\frac{\tau_2}{\tau_\alpha} = \ln \left(\frac{1}{1 - \eta} \right), \quad \tau_\alpha = \frac{V_c c_c \rho_c}{S_c \alpha},$$

де τ_α – стала термометра (час, за який відносна температура змінюється в e разів).

Так при $\eta = 0.98$ маємо $\tau_2 = 4\tau_\alpha$.

Таким чином, аналогічно можна на другій стадії нестационарного каталітичного горіння визначити час встановлення температури частинки каталізатора, якій відповідає концентрація домішки горючого газу в газоповітряному потоці:

Таблиця 6.3. Тривалість стадій затримки каталітичного запалювання газової суміші з домішками водню на платиновій дроті ($T_b = 470$ К, $d/Sh = 200$ мкм, $T_g = 293$ К). Вплив концентрації домішки горючого газу

Y_f	T_{bi} , К	T_m , К	θ_b	θ_g	Se_{bi}	$\tau_1 / \tau_{1(1)}$, с	$\tau_2 / \tau_{2(1)}$, с	$\tau_{ind} / \tau_{ind(1)}$, с
0.0019	448	862	0.73	-5.1	0.4	0.16/0.20	0.76/0.71	0.93/0.91
0.0015	467	730	0.09	-5.28	0.72	0.56/0.47	0.69/0.68	1.24/1.16

Таблиця 6.4. Тривалість стадій затримки каталітичного запалювання газової суміші з домішками водню на платиновій дроті ($T_b = 470$ К, $d/Sh = 200$ мкм, $T_g = 293$ К). Вплив діаметру каталізатора

d/Sh , мкм	T_{bi} , К	T_m , К	θ_b	θ_g	Se_{bi}	$\tau_1 / \tau_{1(1)}$, с	$\tau_2 / \tau_{2(1)}$, с	$\tau_{ind} / \tau_{ind(1)}$, с
200	448	862	0.73	-5.1	0.4	0.16/0.20	0.76/0.71	0.93/0.91
400	384	863	2.11	-4.69	0.262	0.39/0.44	3.44/3.04	3.83/3.48
1000	381	864	4.06	-4.01	0.158	2.31/1.35	21.48/19.62	23.79/20.97

$$T_m = \frac{Q_f Y_f}{c_{pg}} (1 + \psi_T) Le^{1-m} + T_g.$$

Друга стадія характеризується переходом реакції в глибоку дифузійну область і наближенням із заданою похибкою δ (наприклад 1%) температури каталізатора до стаціонарної температури каталітичного горіння $T_m = T_Q + T_g$ [137].

Рівняння для визначення часу цієї стадії можна представити у вигляді

$$\frac{V_c c_c \rho_c}{S_c} \frac{\partial T}{\partial \tau} = Q_f (1 + \psi_T) k_{pg} Y_f \frac{1}{Se} - \alpha (T - T_g). \quad (6.4.7)$$

Час цієї стадії визначатиметься як інтеграл

$$\tau_2 = \frac{V_c c_c \rho_c}{S_c \alpha} \int_{T_2}^{T_m(1-\delta)} \frac{dT}{T_Q + T_g - T},$$

Нижня межа інтегралу можна без значної погрішності встановити за початкову температуру каталізатора $T_2 = T_{bi} + RT_{bi}^2 / E$. В результаті тривалість цієї стадії визначається як:

$$\tau_2 = \frac{V_c c_c \rho_c}{S_c \lambda_g Le^m Sh} \ln \left(\left(1 - \frac{T_{bi} + RT_{bi}^2 / E}{T_m} \right) \cdot \frac{1}{\delta} \right). \quad (6.4.8)$$

У табл. 6.3 і табл. 6.4 проведено порівняння тривалості першої (6.4.5) і (6.4.8) другої стадій і часу каталітичного запалювання в цілому при зміні концентрації горючого газу і діаметру каталізатора, відповідно.

Загальний період індукції визначається сумою тривалостей першої та другої стадій:

$$\tau_{ind} = \tau_1 + \tau_2.$$

Спостерігається задовільне узгодження (рис. 6.5). Таким чином, основною величиною, яку необхідно заздалегідь знайти є температура запалю-

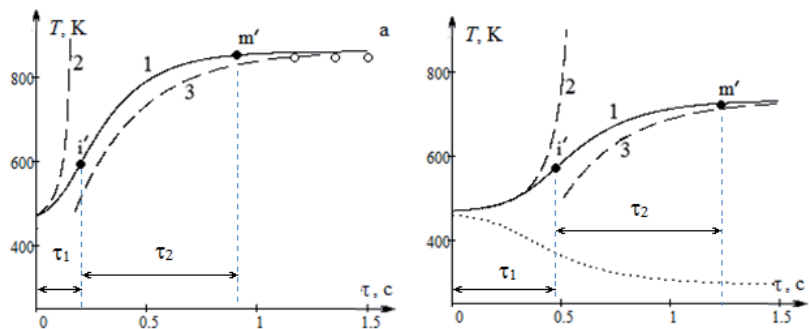


Рис. 6.5. Часові залежності температури платинового дроту в газовому середовищі з температурою $T_g = 293\text{ K}$ і домішками водню Y_f : а) 0.19 % і б) 0.15 %. Діаметр дроту 0.1 мм, число Шервуда $Sh = 0.5$. Приведений діаметр 0.2 мм. а) початкова температура дроту $T_{b1} = 470\text{ K}$, температура запалювання $T_{i*} = 448\text{ K}$. б) початкова температура дроту $T_{b1} = 470\text{ K}$, температура запалювання $T_{i*} = 467\text{ K}$. Крива 1 – розв’язок (6.4.1), крива 2 – розв’язок (6.4.6), крива 3 – розв’язок (6.4.9)

вання. Якщо час другої стадії практично не залежить від неї, то час першої стадії визначається різницею початкової температури і температури запалювання. Як видно з (6.4.4) і (6.4.5), зі збільшенням різниці $T_b - T_{b1}$ час першої стадії швидко зменшується.

§6.5. Експериментальні дослідження періоду індукції каталітичного запалювання

Експериментальне дослідження процесу каталітичного запалювання домішок ацетону в повітрі проводилися на металевому (платина) і оксидному (оксид міді) сферичному каталізаторі. Для цього була створена експериментальна установка (рис. 6.6), яка включає у себе: реакційну камеру і систему для створення і подачі газоповітряної суміші.

Система для створення і подачі газоповітряної суміші складається з повітряного компресора, трубок, витратоміра, посудини для рідини з розчиненою горючою речовиною і нагрівача. В посудину наливається горюча рідина або її водяний розчин. В результаті випаровування над поверхнею рідини утворюється насичена пара як води, так і пари горючого газу. У даній роботі використовувалися в колбі 50% водний розчин ацетону.

Ацетон швидко випаровується. Наявність нагрівача дозволяє змінювати не тільки швидкість випаровування, але і концентрацію насиченого пара над рідиною. Буферна ємність дозволяє створити практично рівномірний

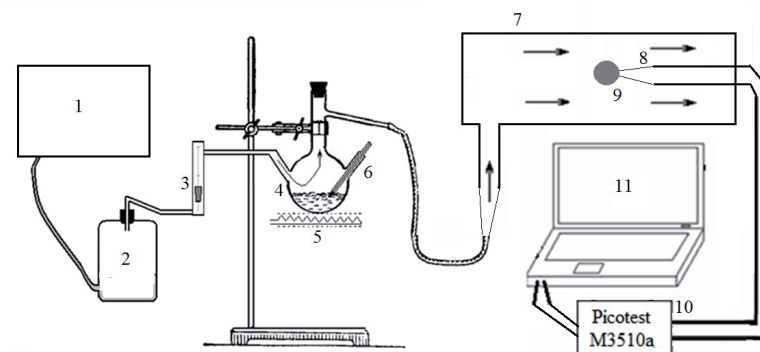


Рис. 6.6. Принципова схема експериментальної установки: 1 – повітряний компресор, 2 – буферна ємність, 3 – ротаметр, 4 – колба з розчином ацетону, 5 – нагрівач, 6 – термометр, 7 – реакційна камера, 8 – термопара, 9 – сферичний каталізатор, 10 – мультівольметр Picotest M3510a, 11 – комп’ютер

рний повітряний потік, що надходить в посудину з насиченим паром. В результаті змішування подається в реакційну камеру суміш з малою концентрацією горючого газу.

Використовувалася хромель-копелева і хромель-алюмелева термопара з діаметром спаю в 1 мм. Для перерахунку показів термопар на температуру використовувалося градування (0 – 800 °C):

$$T = 311 + 11.87U \text{ (XK термопара),}$$

$$T = 296 + 23.97U \text{ (XA термопара),}$$

де покази термопари U в мВ, а температура T в К.

На рис. 6.7 представлені залежності температури і часової похідної температури від часу для частинки платини, яка розміщена в повітрі з домішками ацетону. Видно, що існує критична температура запалювання каталітичної реакції окислення ацетону на платинової частинці. При запалюванні температура частинки проходить через точку перегину. Час досягнення її набагато менше часу дифузійного виходу на каталітичне горіння (після точки перегину). Часом закінчення запалювання експериментально вважалося досягнення температури близької до температури каталітичного горіння ($0.99T_m$).

Аналогічні криві спостерігаються і для каталітичної реакції на частинці оксиду міді (рис. 6.8). Треба відзначити, що період індукції залежить від початкової температури. Однак перша стадія, на тривалість якої впливає початкова температура каталізатора, тут істотно менше в порівнянні із загальним періодом індукції.

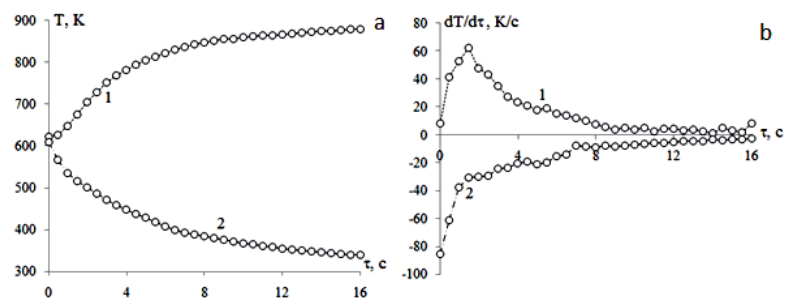


Рис. 6.7. Вплив початкової температури частинки платинового сферично-поруватого каталізатора (діаметр 4 мм в ацетон-повітряному середовищі з температурою 293 К і концентрацією домішки ацетону 1.78 об%.) на залежність температури і часової похідної.

Початкова температура кульки: 1) 610 К, 2) 625 К

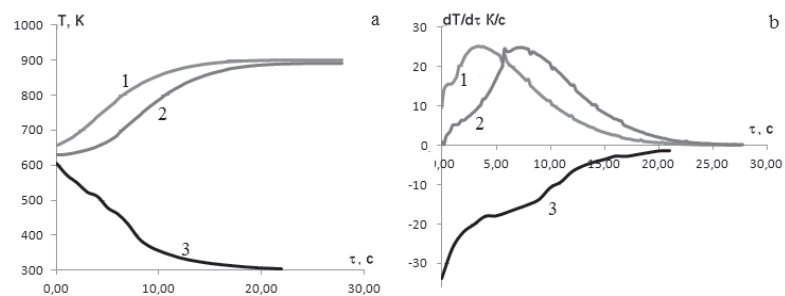


Рис. 6.8. Залежність температури і часової похідної температури оксидного сферичного каталізатора CuO діаметром 2.8 мм в ацетон-повітряному середовищі з температурою газової суміші 293 К. Початкова температура T_b : 1) 660 К, 2) 630 К; 3) 605 К

На рис. 6.9 представлені дані по температурах каталітичного горіння і періодам індукції для двох різних концентрацій ацетону в повітрі (світлі і темні крапки) і діаметром частинки каталізатора. Початкові температури частинок були близькі. В цілому спостерігається динаміка зменшення температури каталітичного горіння і збільшення періоду індукції із збільшенням діаметру частинки.

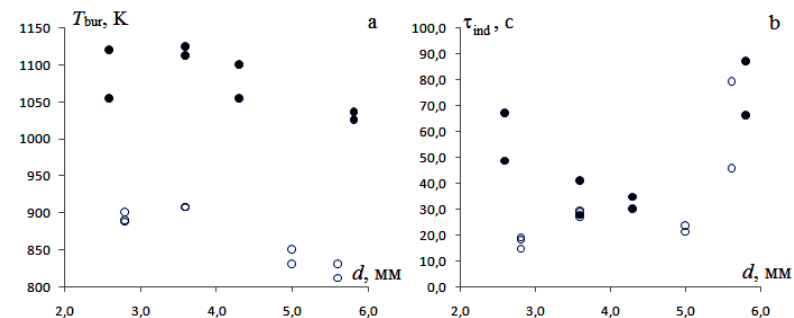
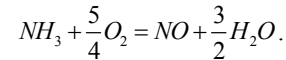


Рис. 6.9. Залежність температури каталітичного горіння і періоду індукції оксидного сферичного каталізатора CuO від діаметра в ацетон-повітряному середовищі з температурою газової суміші 293 К

Розділ 7. ВПЛИВ ТЕПЛОБМІНУ ВИПРОМІНЮВАННЯМ НА КРИТИЧНІ УМОВИ КАТАЛІТИЧНОГО ЗАЙМАННЯ І ПОГАСАННЯ ГОРЮЧОГО ГАЗУ

У даному розділі критичні умови теплообміну розглядатимуться для частинки каталізатора. Тому використана для дроту каталізатора ефективна температура газової суміші аналогічна підвищеній температурі газової суміші для випадку частинки каталізатора.

Особливістю викладеного матеріалу є врахування теплообміну випромінюванням, який дає нові якісні закономірності. Аналіз проведемо для випадку протікання однієї хімічної реакції окислення аміаку з киснем повітря на платиновій частинці:



Параметри для розрахунків: платиновий каталізатор ($\epsilon = 0.15$), $Q_f = 13.3$ МДж/кг/ NH_3 , $E = 139$ кДж/моль, $k_0 = 13 \cdot 10^{13}$ м/с, $d = 400$ мкм, $Nu = 2$.

§7.1. Зв'язок температур каталітичного самозаймання і погасання домішки газової суміші з його концентрацією в суміші

Стійкі і критичні режими теплообміну на поверхні частинки каталізатора, які визначаються температурою газового середовища, концентрацією горючої газоподібної речовини, температурою і діаметром каталізатора, знаходяться з умови стаціонарності (3.1.8)

$$q_{eff} = Q_f \rho_g Y_f k \left(1 + \frac{k}{\beta}\right)^{-1} - \beta c_g \rho_g L e^{-1+m} (T - T_g) - \epsilon \sigma (T^4 - T_w^4) = 0.$$

З умови стаціонарності температури каталізатора отримаємо залежність температури газової суміші від стаціонарної температури певного розміру каталізатора при постійній концентрації пального в повітрі [99, 103]:

$$T_g = T - \frac{d}{D_f c_g \rho_g L e^{-1+m} Sh} \left[Y_f \frac{Q_f \rho_g k_0}{(1 + Se)} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \epsilon \sigma (T^4 - T_w^4) \right]. \quad (7.1.1)$$

Всі стаціонарні стани, які утворюються в результаті зміни температури газової суміші і, отже, зміни температури каталізатора (рис. 7.1) описується диференціальним рівнянням:

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \partial T + \frac{\partial q_{eff}}{\partial T_g} \partial T_g = 0 \quad \text{або} \quad \frac{\partial T_g}{\partial T} = - \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} / \frac{\partial q_{eff}}{\partial T_g}.$$

В критичних точках і та е (див. § 3.2), які відповідають каталітичному займанню і погасанню газів, $\partial T_g / \partial T = 0$. Виродженню критичних і гістерезисних умов відповідає $\partial^2 T_g / \partial T^2 = 0$.

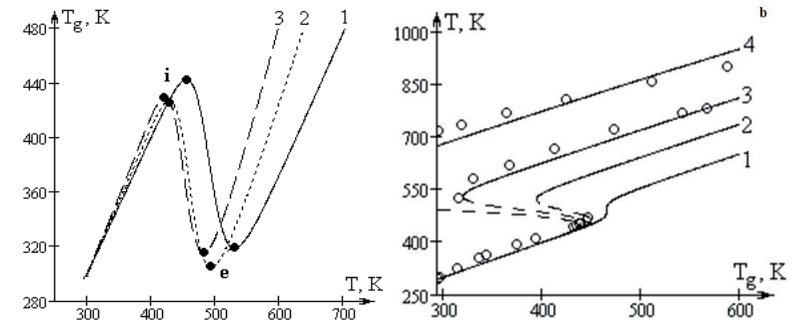


Рис. 7.1. а) Залежність температури газу від стаціонарної температури сферичного каталізатора при відносній об'ємній концентрації аміаку $Y_f = 3.1$ % (при $T_w = 293$ К): 1) $d_s = 200$ мкм, 2) $d_s = 2000$ мкм, 3) $d_s = 4000$ мкм
б) Залежність стаціонарної температури сферичного каталізатора $d_s = 200$ мкм від температури газового середовища при різних відносних об'ємних концентраціях аміаку в повітрі (при $T_w = 293$ К): 1) 0.8 %, 2) 2.0 %, 3) 3.1 %, 4) 5.2 %. о – експериментальні точки для $Y_f = 3.1$ % і 5.2 % [32]

Досягнувши критичних значень температури газової суміші і температури частинки каталізатора (точка і, каталітичне займання, максимум на залежності $T_g(T)$) відбувається стрибкоподібний перехід на високотемпературну гілку. Подальше збільшення температури газової суміші приводить до практично лінійного зростання температури каталізатора. Якщо на високотемпературній гілці зменшувати температуру газової суміші, то досягши критичних значень T_g і T (точка е, каталітичне погасання, мінімум на залежності $T_g(T)$) відбудеться стрибкоподібний перехід на низькотемпературну гілку (рис.7.1а). Інтервал $T_{ge} < T_g < T_{gi}$ описує вплив T_g на критичні значення початкової температури, при яких починається вимушене каталітичне запалювання (гістерезисний режим).

Саме вибір в якості основної реакції окислення аміаку до оксиду азоту NO (реакція з меншим тепловим ефектом) дозволяє отримати узгодження з експериментальними даними (рис.7.1б).

Тут і далі в якості визначального розміру каталізатора використовуватиметься приведений розмір $d_* = d/Sh$. Таким чином, в комплекс d_* входить не тільки розмір частинки каталізатора, але і швидкість відносно руху газової суміші, що входить через критерій Шервуда, що є функцією числа Рейнольдса.

Збільшення діаметру каталізатора приводить до монотонного зниження температури каталітичного горіння газів у зв'язку зі збільшенням

Таблиця 7.1. Роль різних механізмів тепломасообміну сферичного платинового каталізатора $d/Sh = 200$ мкм при запаленні, каталітичному горінні і згасанні на її поверхні аміачно-повітряних сумішей з $T_w = 293$ К

$Y_{fv}, \%$		T_g, K	T, K	$q_{ch}, \text{кВт/м}^2$	$q_w, \text{кВт/м}^2$	$q_g, \text{кВт/м}^2$	Se
3.1 %	i	441	453	2.1	0.3	1.9	0.06
	m	441	673	46.7	1.7	45.2	5680
	e	315	532	37.7	0.6	37.1	11
5.2 %	i	434	446	2.1	0.3	1.9	0.03
	m	434	819	87.8	3.8	84.1	$3.5 \cdot 10^5$

Таблиця 7.2. Роль різних механізмів тепломасообміну сферичного платинового каталізатора $d/Sh = 4000$ мкм при запаленні, каталітичному горінні і згасанні на її поверхні аміачно-повітряних сумішей з $T_w = 293$ К

$Y_{fv}, \%$		T_g, K	T, K	$q_{ch}, \text{кВт/м}^2$	$q_w, \text{кВт/м}^2$	$q_g, \text{кВт/м}^2$	Se
3.1 %	i	430	419	0.11	0.20	-0.08	0.07
	m	430	574	2.14	0.86	1.28	2000
	e	312	481	1.8	0.4	1.4	9.3
5.2 %	i	422	412	0.10	0.18	-0.08	0.04
	m	422	662	3.9	1.6	2.3	$77 \cdot 10^3$

відносної ролі теплообміну випромінюванням (рис. 7.1а). В той же час зі збільшенням діаметру каталізатора значення температур займання T_{gi} і погасання T_{ge} проходять через мінімум.

Зі зменшенням концентрації пального площа гістерезисної петлі зменшується і при деякому значенні відбувається виродження критичних умов (рис 7.1b). Наприклад, для частинки діаметром $d_* = 200$ мкм об'ємна концентрація пального, що відповідає виродженню, рівна 0.8 %. При цьому температура газової суміші близька до 465 К.

Дослідження ролі теплообміну випромінюванням і дифузійно-кінетичного відносини показало (табл. 7.1-7.2), що каталітичне займання аміаку в повітрі на платиновому каталізаторі малих і великих розмірів відбувається в кінетичному режимі ($Se \ll 1$), а горіння – в дифузійному ($Se \gg 1$). При низькотемпературному окисленні хімічне тепловиділення і тепловтрати на випромінювання малі, тому стаціонарна температура каталізатора близька до температури газу: $T \approx T_g$.

Залежності критичних температур каталітичного займання T_{gi} і погасання T_{ge} від концентрації горючого компонента представимо в параметричному вигляді, застосувавши умову екстремуму на залежності

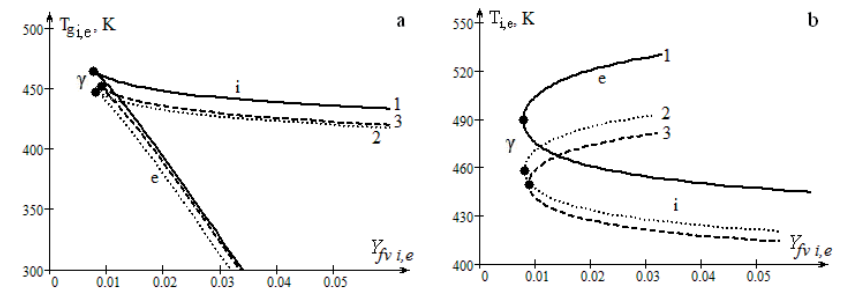


Рис. 7.2. Залежність температури займання і погасання газу (а) і критичних температур каталізатора (b) від концентрації аміаку для частинки каталізатора (при $T_w = 293$ К): 1) $d_* = 200$ мкм, 2) $d_* = 2000$ мкм, 3) $d_* = 4000$ мкм

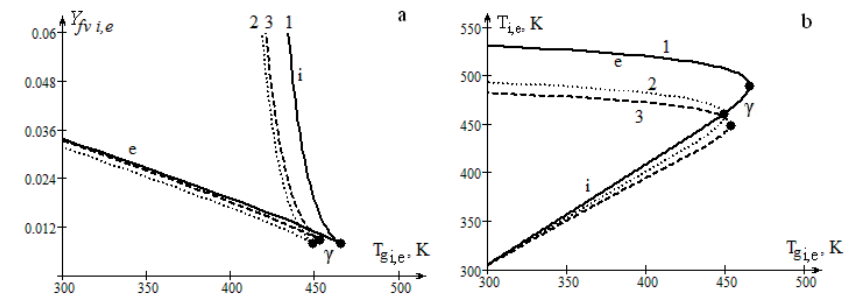


Рис. 7.3 Залежність концентрації аміаку (а) і температур частинки каталізатора (b) від температури займання і погасання газу (при $T_w = 293$ К): 1) $d_* = 200$ мкм, 2) $d_* = 2000$ мкм, 3) $d_* = 4000$ мкм

(7.1.1) температури газової суміші від стаціонарної температури частинки каталізатора $\partial T_g / \partial T = 0$:

$$\begin{cases} T_{gi,e} = T + \frac{\varepsilon\sigma(T^4 - T_w^4)}{\alpha} - \frac{RT^2}{E} \cdot \frac{(k + \beta)}{\beta} \cdot \left(1 + \frac{4\varepsilon\sigma T^3}{\alpha}\right) \\ Y_{fv,i,e} = \frac{M_g}{M_f} \left(1 + \frac{4\varepsilon\sigma T^3}{\alpha}\right) \frac{c_g RT^2}{Q_f Le^{1-m} E} \frac{(k + \beta)^2}{k\beta} \end{cases} \quad (7.1.2)$$

На рис. 7.2 представлені залежності критичних температур займання і погасання газової суміші і відповідних температур каталізатора від концентрації горючого для трьох діаметрів частинки каталізатора. А також зворотні залежності на рис. 7.3. Якісно критичні залежності для різних діаметрів схожі: збільшення концентрації активного горючого компонента веде

до зменшення температури каталітичного займання T_{gi} і погасання T_{ge} газової суміші. Критична температура каталізатора при згасанні T_e зростає. Слід зазначити слабку залежність температури займання газової суміші T_{gi} від концентрації горючого компонента в області далекої від виро-дження.

§7.2. Вплив розміру каталізатора на критичні концентрації каталітичного займання і погасання горючого газу

Для аналізу критичних умов в залежності від діаметру частинки зручно розглянути всі стаціонарні стани (стійкі і критичні) по температурі каталізатора, які визначаються концентрацією горючого компонента, у вигляді залежності (рис.7.4а):

$$Y_f = \left(\frac{\beta}{k} + 1 \right) \left(\frac{c_g (T - T_g)}{Q_f Le^{1-m}} + \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{Q_f \beta \rho_g} \right). \quad (7.2.1)$$

Можна показати, що на стаціонарній залежності $Y_f(T)$ максимум характеризує критичну умову мимовільного займання (точка **i**), а мінімум – критична умова згасання (точка **e**).

Поведінка температури каталізатора із зміною концентрації пального можна описати таким чином (рис. 7.4). У режимі низькотемпературного окислення температура каталізатора слабо зростає із зростанням концентрації пального. При досягненні T_i відбувається стрибкоподібний перехід на стійкий високотемпературний режим каталітичного горіння газів на поверхні частинки каталізатора. Температура каталітичного горіння також росте із зростанням Y_f . Із зворотним зменшенням Y_f температура каталітичного горіння зменшується і досягши критичних значень Y_{fi} і T_e відбувається погасання каталітичної хімічної реакції.

У інтервалі $Y_{fi} < Y_f < Y_{fe}$ спостерігається аномальне зменшення стаціонарної температури каталізатора із зростанням концентрації горючого Y_f (нестійкі критичні стани, відповідні впливу початкової температури каталізатора T_{bi}). При початковій температурі каталізатора більше відповідного значення на стаціонарній кривій $Y_f(T_{bi})$ температура каталізатора з часом зростатиме, поки не досягне стійкої температури каталітичного горіння. Якщо взята початкова температура каталізатора $T_b < T_{bi}$, то температура каталізатора з часом зменшуватиметься, наближаючись до температури низькотемпературного окислення.

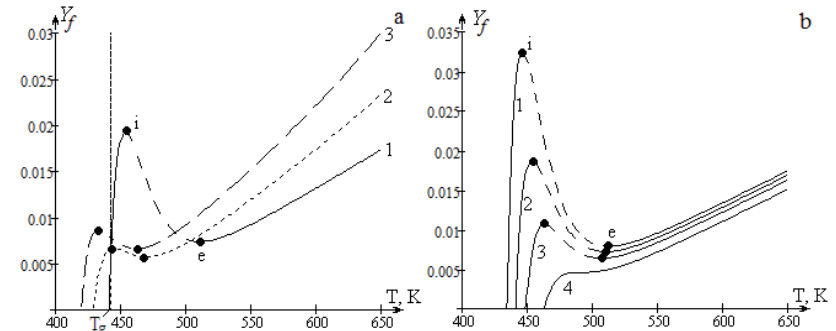


Рис. 7.4 Температурно-концентраційний гістерезис тепломасообміну каталізатора при протіканні на його поверхні каталітичних реакцій окиснення малого вмісту аміаку в повітрі (при $T_w = 293$ К)

а) при сталій температурі газу $T_g = 442$ К для частинок каталізатора:
1) $d_s = 200$ мкм, 2) $d_s = 2000$ мкм, 3) $d_s = 4000$ мкм.

б) для частинок розміром $d_s = 200$ мкм при різних температурах газу:
1) $T_g = 430$ К, 2) $T_g = 442$ К, 3) $T_g = 450$ К, 4) $T_g = 465$ К.

Суцільні лінії – стійкі режими, пунктир – нестійкі критичні стани, що відповідають впливу початкової температури каталізатора

Зі збільшенням діаметра частинки каталізатора за умови холодних стінок установки значення концентрації горючого компонента в газі, що відповідають займанню і погасання, також проходять через мінімум [103]. При цьому температура займання каталізатора зменшується і для великих частинок виявляється менше температури газової суміші (рис. 7.4а).

На високотемпературній стадії температура частинки каталізатора практично лінійно росте із зростанням концентрації пального, що пояснюється дифузійним режимом протікання гетерогенно-каталітичної реакції і відносною малістю тепловтрат випромінюванням.

Критичні умови аналітично визначаються з умови $\partial Y_f / \partial T = 0$ до залежності (7.2.1). Застосовуючи її, отримаємо квадратне рівняння щодо дифузійно-кінетичного відношення (числа Семенова Se):

$$\left(\frac{T - T_g}{RT^2/E} - 1 \right) \left(\frac{\beta \rho_g}{k \rho_{gs}} \right)^2 - \left(1 - \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{k \rho_{gs} c_g RT^2/E} + \frac{4 \varepsilon \sigma T^3}{k \rho_{gs} c_g} \right) \frac{\beta \rho_g}{k \rho_{gs}} - \frac{4 \varepsilon \sigma T^3}{k \rho_{gs} c_g} = 0 \quad (7.2.2)$$

або

$$A_k Se^2 + 2 B_k Se - C_k = 0,$$

де безрозмірні величини:

$$A_k = \frac{4 \varepsilon \sigma T^3}{k \rho_{gs} c_g} Le^{1-m}, \quad D_k = \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{k \rho_{gs} c_g RT^2/E} Le^{1-m}, \quad 2 B_k = 1 - D_k + A_k, \quad C_k = \frac{T - T_g}{RT^2/E} - 1.$$

Розв'язок квадратного рівняння представимо у вигляді:

$$\frac{k}{\beta} = \frac{C_k}{B_k \pm \sqrt{B_k^2 + A_k C_k}} \quad (7.2.3)$$

Підстановка (7.2.3) в рівняння (7.2.1) дозволяє визначити критичні значення концентрації горючого газу залежно від температури каталізатора. В результаті маємо в параметричному виді (параметр – температура каталізатора) вирази для діаметрів каталізатора і концентрації пального, відповідних каталітичному займанню і згасанню, що представляються у вигляді системи [74, 104]

$$\begin{cases} Y_{f,i,e} = \frac{c_g RT^2}{Q_f E L e^{1-m}} \left(1 + C_k + D_k + \frac{1+C_k}{C_k} (B_k \pm \sqrt{B_k^2 + A_k C_k}) + \frac{D_k C_k}{B_k \pm \sqrt{B_k^2 + A_k C_k}} \right), \\ d_{*|i,e} = \frac{D_f}{k} \cdot \left(\frac{T-T_g}{RT^2/E} - 1 \right) \cdot \frac{1}{(B_k \pm \sqrt{B_k^2 + A_k C_k})}, \end{cases} \quad (7.2.4)$$

Знак «-» в системі (7.2.4) відповідає кривій каталітичного самозаймання, «+» - кривій граничного каталітичного запалювання (кривій каталітичного погасання).

На рис. 7.5 представлена залежність критичних значень концентрацій пального від розміру частинки каталізатора (7.2.4) при різних температурах газової суміші. При достатньо низьких температурах навколишньої газової суміші можливо лише запалювання газів на поверхні частинки каталізатора (рис. 7.5a). Підвищення температури газової суміші приводить до появи області зміни концентрації горючого газу і розмірів каталізатора, при яких спостерігається каталітичне самозаймання газів (рис. 7.5b), тобто інтенсивне зростання швидкості хімічного реагування газів на поверхні каталізатора незалежно від його початкової температури.

При малих діаметрах частинки зі зростанням розміру зменшується тепловіддача з одиниці поверхні до холоднішого газу (рис.7.6a). Тому для каталітичного самозаймання газів (точка і, рис. 7.5b) можна знизити концентрацію горючого компоненту в газовому середовищі. Поблизу точки мінімуму (i_m) критична температура частинки каталізатора близька до температури газового середовища (практично рівні). При подальшому збільшенні діаметру газ вже нагріває частинку (критична температура частинки менша температури газової суміші), але тим менше, чим більше розмір частинки (рис. 7.6a). Окрім цього збільшується відносна роль тепловтрат на випромінювання. Таким чином, для самозаймання необхідно підвищити концентрацію горючого. На всій кривій самозаймання (рис.7.6c) хімічна реакція протікає практично в кінетичній області ($Se_i < 0.2$). Таким чином, для заданої концентрації горючого газу нижня межа самозаймання по діаметру частинки каталізатора визначається тепловтратами з газом молеку-

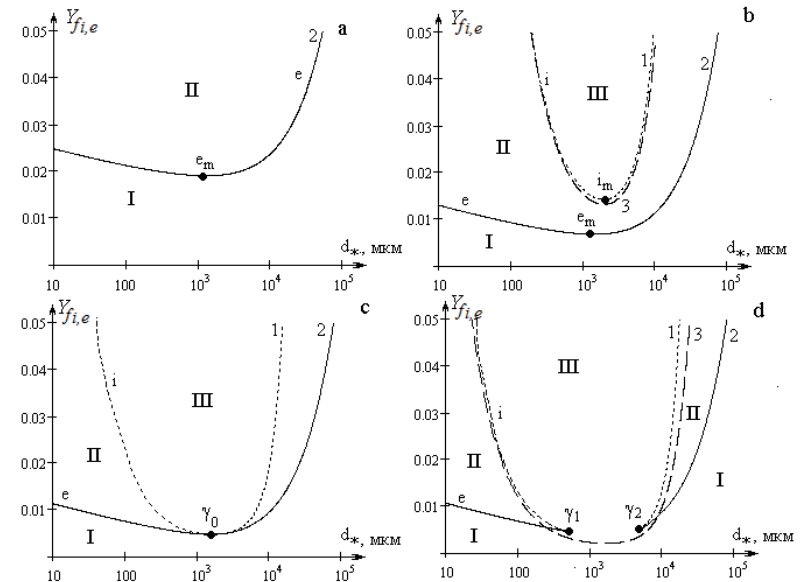


Рис. 7.5. Залежність критичних значень концентрації аміаку від приведенного діаметру частинки каталізатора при різних температурах газу T_g : а) 293 К, б) 430 К, с) 448 К, д) 455 К з врахуванням тепловтрат на випромінювання ($\epsilon = 0.15$, $T_w = 293$ К). 1 – крива самозаймання (7.2.4), 2 – крива граничного запалювання (погасання) (7.2.4), 3 – приближена залежність (7.2.5), (7.2.6). Области: I – відсутність високотемпературного окислення, II – гістерезисна область, III – область самозаймання

лярно-конвективним шляхом, а тепловтрати на випромінювання визначають верхню межу.

Для приближеного опису критичних умов самозаймання, використовуємо лінійний розклад температурної залежності густини теплового потоку випромінюванням поблизу температури газової суміші $T - T_g \ll T_g$ у вигляді

$$q_w \approx 4\epsilon\sigma T_g^3 (T - T_g) + \epsilon\sigma (T_g^4 - T_w^4)$$

Загальний теплообмін частинки з навколишнім газом і холодними стінками установки представимо ефективним законом Ньютона – Ріхмана:

$$q_n = q_g + q_w = \alpha_* (T - T_{g*}),$$

де ефективні значення коефіцієнта теплообміну і температури газової суміші дорівнюють:

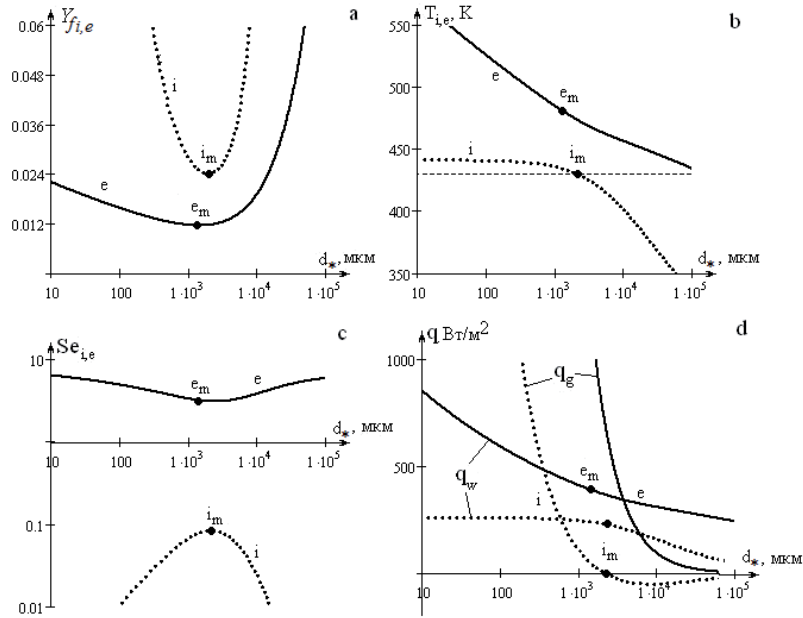


Рис. 7.6. Залежність критичних значень концентрації аміаку (а), температури (б) каталізатора, числа Семенова (с) і теплових потоків (д) від діаметра частинки при $T_g = 430$ К, $T_w = 300$ К з урахуванням тепловтрат на випромінювання

$$\alpha_* = \frac{D_f c_g \rho_g Le^{-1+m}}{d_*} + 4\varepsilon\sigma T_g^3, \quad T_{g*} = T_g - \frac{\varepsilon\sigma(T_g^4 - T_w^4)}{\alpha_*}$$

Оскільки, хімічна реакція протікає в кінетичній області, то критичне значення концентрації горючого компонента, що відповідає самозайманню газів, приблизно описується залежностями

$$Y_{fi} = \frac{\alpha_* (T_i - T_{g*})}{Q_f \rho_g k_0} \exp\left(\frac{E}{RT_i}\right), \quad (7.2.5)$$

$$T_i = \frac{E}{2R} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_{g*}}{E}} \right). \quad (7.2.6)$$

Система рівнянь (7.2.5) і (7.2.6) досить добре описує точну залежність (рис. 7.5б, крива 3) при температурах газової суміші, які менше відповідних температур виродження критичних умов.

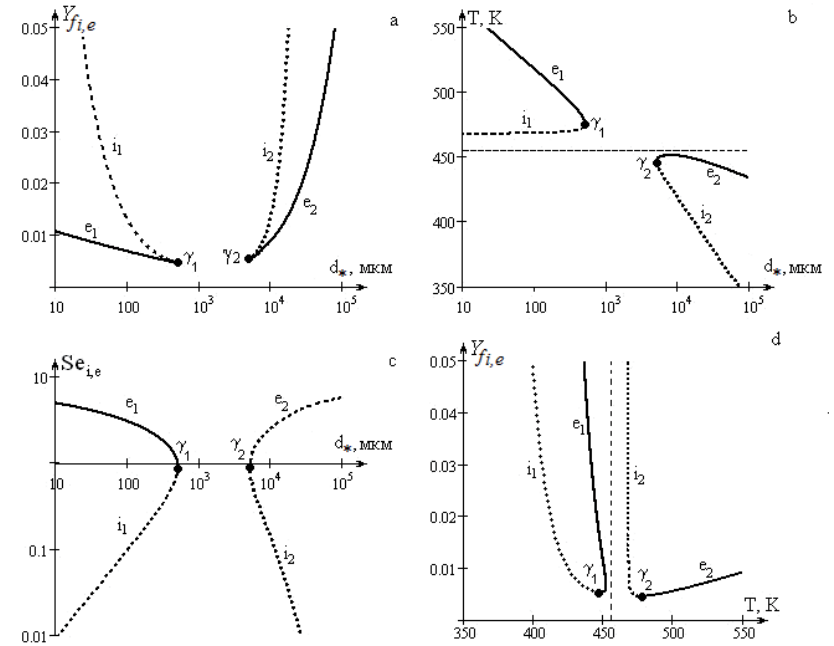


Рис. 7.7. Залежність критичних значень концентрації аміаку (а), температури (б) каталізатора, числа Семенова (с) від діаметра та (д) температури частинки каталізатора при $T_g = 430$ К, $T_w = 300$ К з урахуванням тепловтрат на випромінювання

При параметрах системи, що знаходяться між кривими самозаймання і граничного запалювання (точки е, рис.7.6), спостерігається гістерезисний режим. Частинка може перейти на високотемпературний режим окислення шляхом збільшення її початкової температури вище за температуру запалювання. Інтервал зміни початкової температури частинки каталізатора обмежений значеннями T_i і T_e (рис. 7.4).

Якісно хід кривої граничного запалювання нагадує криву самозаймання. При малих частинках основну роль в тепловтрати вносить тепловіддача до більш холодного газу. Тому можливо зменшення концентрації горючого компонента для каталітичного запалювання газів. Зменшення з ростом діаметра масопереносу горючого до одиниці поверхні частинки і, отже, хімічного тепловиділення суттєве (число Семенова $Se_e > 1$), але не визначальне. Тому для кривої запалювання темп падіння критичного значення концентрації з ростом діаметра більш пологий, ніж в разі кривої самозаймання.

Зі зростанням діаметру збільшується відносна роль в загальних тепловтратах теплообміну випромінюванням, а також зменшується масопенос горючого до одиниці поверхні частинки і, отже, хімічне тепловиділення. Таким чином, для вимушеного переходу на високотемпературний режим окислення необхідно окрім підвищення початкової температури підвищити концентрацію горючого компоненту.

При подальшому зростанні температури газової суміші відбувається виродження критичних умов (рис. 7.5с) і поява області розмірів частинок (області виродження $d_{*i1} < d_* < d_{*i2}$), де перехід каталізатора на режим високотемпературного окислення газів відбувається плавно (рис. 7.5д, рис. 7.7). Для всієї цієї області зі збільшенням концентрації горючого газу в суміші стаціонарна встановлена температура каталізатора зростає монотонно і нестрибокподібно. В цей же час при даній температурі газової суміші для частинок каталізатора з розміром поза областю виродження існує дві області критичних умов каталітичного самозаймання і граничного запалювання газів.

§7.3. Області займання і погасання по діаметру частинки каталізатора

Для з'ясування впливу тепловтрат на випромінювання на області по діаметру, в межах яких можливе займання або погасання частинки каталізатора, проаналізуємо залежність діаметру частинки каталізатора від стаціонарної температури. Дану залежність неважко знайти із стаціонарних залежностей (7.1.1) або (7.2.1), шляхом виділення окремо числа Семенова (діаметру каталізатора) через вирішення квадратного рівняння

$$A_g \left(\frac{\beta}{k} \right)^2 - 2A_0 \frac{\beta}{k} - A_w = 0,$$

$$A_w = \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{Q_f k \rho_g Y_f}, \quad A_g = \frac{c_g (T - T_g)}{Q_f Y_f}, \quad A_0 = \frac{1}{2} (1 - A_g - A_w).$$

Звідки, для малих розмірів каталізатора (великих коефіцієнтів тепло- і масообміну) зв'язок між діаметром і стаціонарним значенням температури частинки можна описати залежністю:

$$d_* = \frac{\lambda_g}{Q_f k Y_f \rho_g} \frac{T - T_g}{A_0 + \sqrt{A_0^2 - A_g A_w}}, \quad (7.3.1)$$

а для великих розмірів частинок (малих коефіцієнтів тепло- і масообміну):

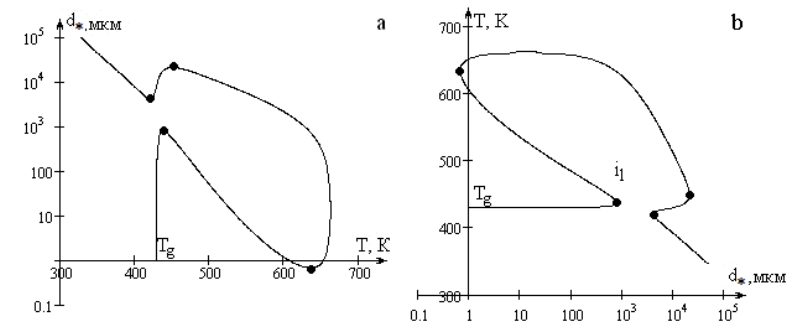


Рис. 7.8. а) Залежність діаметра каталізатора від його стаціонарної температури;

б) Залежність стаціонарної температури каталізатора від діаметра каталізатора. Концентрація аміаку $Y_{f_0} = 3.1\%$. Двопетльовий гістерезис:

1) $d_{*e1} < d_* < d_{*i1}$, $T_{e1} < T_b < T_{i1}$; 2) $d_{*i2} < d_* < d_{*e2}$, $T_{i2} < T_b < T_{e2}$.

Температура суміші стала $T_g = 442$ К; холодні стінки $T_w = 293$ К.

Суцільні лінії – стійкі режими, пунктирні – нестійкі критичні стани, відповідні впливу початкової температури каталізатора

$$d_* = \frac{\lambda_g Q_f Y_f}{c_g} \frac{(A_0^2 + \sqrt{A_0^2 - A_g A_w})}{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}. \quad (7.3.2)$$

На рис. 7.8 представлені залежності діаметру частинки каталізатора від стаціонарної температури [104]. Критичні параметри коефіцієнтів тепло- і масообміну, що характеризують самовільні переходи на високотемпературну стадію окислення, визначаються умовами [105]:

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial d}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} > 0, \quad \frac{\partial^2 d}{\partial T^2} < 0 \text{ в точці } i_1;$$

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial d}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} < 0, \quad \frac{\partial^2 d}{\partial T^2} > 0 \text{ в точці } i_2.$$

Граничні високотемпературні стани тепломасообміну (T_i , d_e) або умови погасання, визначаються умовами:

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial d}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} < 0, \quad \frac{\partial^2 d}{\partial T^2} < 0 \text{ в точці } e_1;$$

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial d}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} > 0, \quad \frac{\partial^2 d}{\partial T^2} > 0 \text{ в точці } e_2.$$

Як випливає з аналізу рис.7.9, тепловтрати на випромінювання приводять до появи верхньої межі по діаметру, що визначає самозаймання частинки каталізатора. В області діаметрів частинки каталізатора $d_{i1} < d < d_{i2}$ спостерігається самозаймання, тобто незалежно від початкової температури

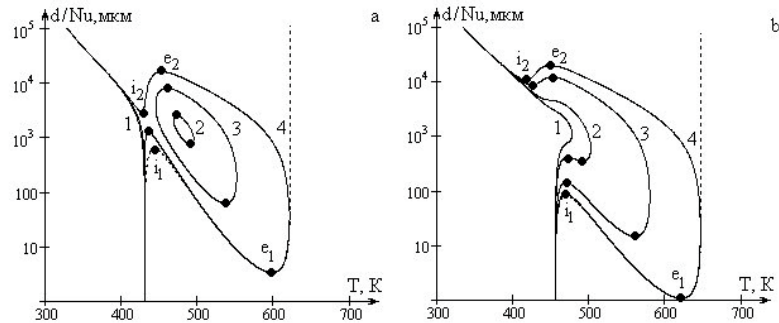


Рис. 7.9. Залежність діаметра частинки від стаціонарної температури при різних концентраціях аміаку при $T_w = 293$ K (пунктир – $q_w = 0$):
 а) $T_g = 430$ K: 1) $Y_f = 0.6$ %, 2) $Y_f = 0.7$ %, 3) $Y_f = 1.0$ %, 4) $Y_f = 1.5$ %;
 б) $T_g = 455$ K: 1) $Y_f = 0.4$ %, 2) $Y_f = 0.5$ %, 3) $Y_f = 1.0$ %, 4) $Y_f = 1.5$ %

ри. А в областях діаметрів частинок каталізатора $d_{e1} < d < d_{i1}$ і $d_{i2} < d < d_{e2}$ займання виникає у випадку перевищенні початкової температури частинки вище за критичне значення, яке визначається кривою, яка сполучає граничні точки даних інтервалів.

Пониження концентрації горючого газу приводить спершу до зникнення області каталітичного самозаймання (рис. 7.9а, криві 4, 3), а при ще нижчій концентрації – області каталітичного запалювання (рис. 7.9, криві 2, 1). Тобто в деякому інтервалі концентрацій горючого газу можливе лише каталітичне запалювання газів для певного діапазону розмірів каталізатора (рис. 7.9, криві 2 і 3).

При вищій температурі газової суміші, вищій за температуру вирождення, вирождення критичних умов займання і погасання відбувається при зменшенні концентрації горючого газу (рис. 7.9б). Зі зменшенням концентрації горючого газу спершу вироджуються критичні умови в області великих розмірів частинок каталізатора, а при нижчій концентрації горючого газу – в області дрібніших.

§7.4. Критичні умови, що визначаються температурою газової суміші і розміром частинки каталізатора

Залежності критичних температур каталітичного займання T_{gi} і погасання T_{ge} від діаметру частинки (через числа Семенова $Se = k/\beta$, тобто дифузійно-кінетичного співвідношення) можна знайти, застосувавши умову екстремуму на залежності (7.1.1) температури газової суміші від стаціонарної температури частинки каталізатора $\partial T_g / \partial T = 0$. В результаті

отримано наступне рівняння для визначення в параметричному вигляді числа Семенова

$$1 + A \frac{k}{\beta} - B \frac{k}{\beta} \left(1 + \frac{k}{\beta}\right)^{-2} = 0, \quad (7.4.1)$$

$$A = \frac{4\epsilon\sigma T^3}{c_g \rho_g k Le^{-1+m}}, \quad B = \frac{Y_f Q_f}{c_g Le^{-1+m}} \frac{E}{RT^2}.$$

Дане рівняння (7.4.1) є кубічним відносно числа Семенова k/β . Його аналітичний розв'язок [99] у вигляді параметричної залежності числа Семенова від температури частинки каталізатора $k/\beta_{i,e} = f_1(T)$ досить громіздке. Два з трьох дійсних коренів ($q^2 + p^3 < 1$) є позитивними:

$$\left. \frac{k}{\beta} \right|_{i,e} = u + v - \frac{2A+1}{3A} \quad (7.4.2a)$$

$$\left. \frac{k}{\beta} \right|_{i,e} = u \left(-\frac{1}{2} - i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) + v \left(-\frac{1}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) - \frac{2A+1}{3A}, \quad (7.4.2b)$$

$$u = \sqrt[3]{-q - \sqrt{q^2 + p^3}}, \quad v = \sqrt[3]{-q + \sqrt{q^2 + p^3}},$$

$$p = \frac{3A(2+A-B) - (2A+1)^2}{9A^2}, \quad q = \frac{(2A+1)^3}{27A^3} - \frac{(2A+1)(2+A-B)}{6A^2} + \frac{1}{2A}.$$

Підстановка залежностей (7.4.2a) і (7.4.2b) в (7.4.1) дозволяє отримати залежність критичної температури газової суміші від температури частинки каталізатора $T_{gi,e} = f_2(T)$. На рис. 7.10 і рис. 7.11 представлені залежності критичних температур займання і погасання газової суміші від діаметрів частинки каталізатора для різних концентрацій горючого газу в суміші. На отриманих залежностях спостерігається мінімум, який зі зростанням концентрації горючого в суміші зміщується в область менших температур газової суміші. При цьому області займання і запалювання по діаметру розширюються.

Наближені залежності критичних параметрів. Критичні умови каталітичного самозаймання газів. Критичні точки самозаймання характеризуються малим значенням числа Семенова. Це дозволяє у виразі (7.4.1) провести наступну заміну $\left(1 + \frac{k}{\beta}\right)^2 \approx 1 + 2\frac{k}{\beta}$.

Розв'язок (7.4.1) для критичного значення числа Семенова представимо у вигляді:

$$\left. \frac{k}{\beta} \right|_{i,e} = \frac{B - A - 2 + \sqrt{(B - A - 2)^2 - 8A}}{4A}. \quad (7.4.3)$$

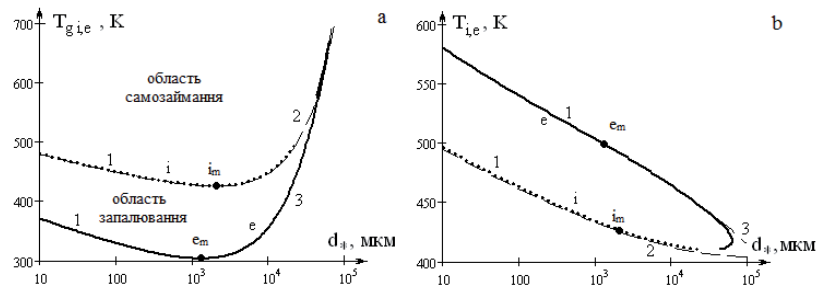


Рис. 7.10. Залежність критичних значень температури газу (а) і температури частинки каталізатора (б) від діаметра частинки каталізатора (при $T_w = 293$ К) при відносній масовій концентрації аміаку 1.8 %. Криві: 1 – точний розв’язок (7.1.1) і (7.4.2), 2 – розв’язок (7.1.1) і (7.4.3), 3 – розв’язок (7.1.1) і (7.4.5)

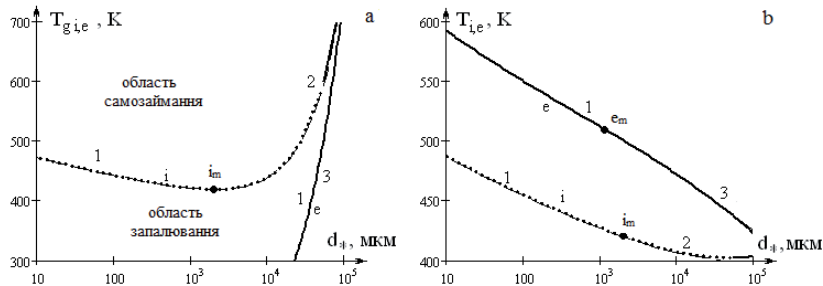


Рис. 7.11. Залежність критичних значень температури газу (а) і температури частинки каталізатора (б) від діаметра частинки каталізатора (при $T_w = 293$ К) при відносній масовій концентрації аміаку 3.1 %. Криві: 1 – точний розв’язок (7.1.1) і (7.4.2), 2 – розв’язок (7.1.1) і (7.4.3), 3 – розв’язок (7.1.1) і (7.4.5)

Використання формули (7.4.3) разом з (7.1.1) дозволяє задовільно описати всю криву самозаймання.

З достатньою точністю можна використовувати і наступну формулу для критичного числа Семенова

$$\left. \frac{k}{\beta} \right|_i = \frac{1}{B - A}, \quad (7.4.4)$$

Формула (7.4.4) отримана при використанні наближення $(1 + k/\beta)^2 \approx 1$ у рівнянні (7.4.1). Числа Семенова в критичних точках займання достатньо малі, що дає можливість подалі від виродження використовувати для знаходження критичного значення діаметру каталізатора формулу (7.4.4). Підстановка (7.4.4) в (7.1.1) приводить до залежності температури газової

суміші від температури частинки каталізатора в критичних точках займання:

$$T_{g,i} = T - \frac{RT^2}{E} \cdot \left(\frac{1 - \frac{\varepsilon\sigma T^4}{Y_f Q_f \rho_g k} (1 - (T_w/T)^4)}{1 - \frac{\varepsilon\sigma T^4}{Y_f Q_f \rho_g k} \frac{4RT}{E}} \right).$$

Зі збільшенням діаметру частинки каталізатора зменшується тепло-віддача з одиниці поверхні в навколишній газ за рахунок теплопровідності і конвекції. Вплив діаметру на хімічне тепловиділення практично відсутній зважаючи на кінетичну область протікання хімічної реакції. Тому самозаймання газів на частинці каталізатора може відбутися при нижчій температурі газової суміші. Чим більше частинка, тим більше відносна роль теплообміну випромінюванням з одиниці поверхні, збільшення яких збільшує температуру каталітичного займання. Таким чином, пояснюється мінімум на залежності температури каталітичного займання газів T_{gi} від діаметру частинки каталізатора, параметри якого неважко визначити, застосовуючи умову $\partial T_{gi} / \partial d = 0$ до (7.1.1), у вигляді

$$T_{g,i_m} = T_{i_m}, \quad \left. \frac{\varepsilon\sigma(T_{gi}^4 - T_w^4)}{Y_f Q_f \rho_g k_0} \exp\left(\frac{E}{RT_{gi}}\right) \right|_{i_m} = 1.$$

Звернемо увагу, що вказаний мінімум спостерігається лише за умови холодних стінок щодо газової суміші ($T_g > T_w$).

Критичні умови каталітичного погасання газів. Характерні значення числа Семенова в критичних точках згасання близькі до 10, що не є дуже великою величиною. Тому для визначення умов каталітичного згасання газів використовуємо наступне наближення $\left(1 + \frac{k}{\beta}\right)^2 \approx 2\frac{k}{\beta} + \left(\frac{k}{\beta}\right)^2$ у рівнянні (7.4.1). В результаті його розв’язок має вигляд:

$$\left. \frac{k}{\beta} \right|_e = \frac{-2A + 1 + \sqrt{(2A + 1)^2 - 4A(2 - B)}}{2A}. \quad (7.4.5)$$

Практично всю криву граничного запалювання вдається описати системою параметричних рівнянь (7.1.1) і (7.4.5). Лише поблизу точки виродження, коли число Семенова близьке до одиниці наближені залежності (7.4.3) – (7.4.5) безсилі.

Хімічне тепловиділення на одиниці поверхні при вказаних характерних значеннях чисел Семенова зменшується зі зростанням діаметру частинки каталізатора тим слабкіше, чим менше розмір частинки. Для дрібних частинок зважаючи на малу відносну частку теплового випроміню-

вання загальні тепловтрати з одиниці поверхні зі зростанням діаметру падають швидше, ніж тепловиділення. Це і пояснює зменшення критичного значення температури каталітичного погасання газів T_{ge} зі зростанням діаметру частинки. Збільшення ролі тепловтрат випромінюванням з сумісним зменшенням тепловиділення пояснює різкіше зростання температури каталітичного погасання, чим для випадку займання.

§7.5 Мінімальні концентрації каталітичного займання і погасання домішок горючого газу

Для визначення параметрів точок мінімуму на залежностях критичних параметрів $Y_{fi,e}(d_*)$ виділимо з умови екстремуму $\partial Y_f / \partial T = 0$ на стаціонарній температурній залежності концентрації горючого (7.2.2) температуру газової суміші [100, 101]:

$$T_{gi,e} = T - \frac{RT^2}{E} \left(1 + \frac{k}{\beta}\right) + \frac{RT^2}{E} \left(\frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{c_g \rho_g k L e^{-1+m} RT^2 / E} - \frac{4 \varepsilon \sigma T^3}{c_g \rho_g k L e^{-1+m}} \left(1 + \frac{k}{\beta}\right) \right) \frac{k}{\beta}. \quad (7.5.1)$$

Додаткова умова мінімуму концентрації горючого по діаметру $\partial Y_f / \partial d_* = 0$ до (7.2.1) дозволяє отримати дифузійно-кінетичне відношення в точках мінімуму i_m та e_m :

$$\left(\frac{k}{\beta}\right)^2 \Big|_{i_m, e_m} = \frac{c_g \rho_g k (T - T_g) L e^{-1+m}}{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)} \Big|_{i_m, e_m} \quad \text{і} \quad \left(1 + \frac{k}{\beta}\right)^2 \Big|_{i_m, e_m} = \frac{Q_f \rho_{gs} k Y_f}{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)} \Big|_{i_m, e_m}. \quad (7.5.2)$$

Погоджуючи (7.5.1) і (7.5.2), отримаємо вираз для температури газової суміші в точках граничних критичних умов i_m та e_m :

$$T_{gi_m, e_m} = T - \frac{RT^2}{E} \cdot \frac{kc_g \rho_g L e^{-1+m} \cdot (RT^2/E)}{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)} \cdot \left(1 - \frac{4 \varepsilon \sigma RT^5/E}{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}\right)^{-2} \Big|_{i_m, e_m}. \quad (7.5.3)$$

Підстановка (7.5.3) в (7.5.2) і (7.5.1) дозволяє визначити діаметр і концентрацію горючого компонента в точках граничних критичних умов i_m та e_m :

$$d_* \Big|_{i_m, e_m} = \frac{c_g \rho_g D_f L e^{-1+m} RT^2}{\varepsilon \sigma T^4} \cdot \frac{RT^2}{E} \cdot \left(1 - \left(\frac{T_w}{T}\right)^4 - \frac{4RT}{E}\right)^{-1} \Big|_{i_m, e_m} \quad (7.5.4)$$

$$Y_{fi_m, e_m} = \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{Q_f \rho_g k} \cdot \left(1 + \frac{c_g \rho_g k L e^{-1+m} RT^2/E}{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4) - 4 \varepsilon \sigma RT^5/E}\right)^2 \Big|_{i_m, e_m} \quad (7.5.5)$$

У граничній критичній точці i_m спостерігається кінетичний режим протікання хімічної реакції ($k/\beta \ll 1$), що дозволяє оцінити і проаналізувати умови її виникнення. З (7.5.2) витікає, що граничне значення температури частинки каталізатора при самовільному погасанні близько до температури газової суміші $T_{i_m} = T_g$.

При цьому концентрація горючого і приведений розмір частинки каталізатора $d_* = d / Nu$, згідно (7.5.2) і (7.5.4), визначаються умовами [99, 100, 109, 110]

$$Y_{fi_m} = \frac{\varepsilon \sigma (T_g^4 - T_w^4)}{Q_f k_0 \rho_g} \exp\left(\frac{E}{RT_g}\right), \quad d_* \cdot \frac{\varepsilon \sigma T_g^4 E}{\lambda_g RT_g^2} \cdot \left(1 - \frac{4RT_g}{E} - \frac{T_w^4}{T_g^4}\right) \Big|_{i_m} = 1. \quad (7.5.6)$$

Аналіз (7.5.6) показує, що умовою спостереження мінімуму на кривій займання є співвідношення між температурою холодних стінок і температурою газової суміші $T_w < T_g \sqrt[4]{1 - 4RT_g/E}$.

Для прикладу каталітичного окислення аміаку на платиновій кульці ($\varepsilon = 0.15$) з киснем повітря до утворення окислу азоту NO в точці мінімуму (точка i_m) при $T_g = 430$ К і $T_w = 300$ К гранична критична концентрація горючого $Y_{fi_m} = 1.42\%$ і $d_* \Big|_{i_m} \approx 2$ мм (див. табл. 7.3). При використанні в якості носія платинового каталізатора часто використовують графітові частинки. В цьому випадку коефіцієнт чорноти частинки збільшується в 5 разів ($\varepsilon \approx 0.75$). Це приводить, як впливає з аналізу (7.5.6), до зростання в 5 разів граничної концентрації горючого газу Y_{fi_m} і зниженню в 5 разів приведенного діаметру частинки каталізатора $d_* \Big|_{i_m}$. На рис. 7.12 проілюстровано істотне зменшення області займання і вимушеного запалювання при зростанні коефіцієнта чорноти поверхні каталізатора в 5 разів.

На рис. 7.13 представлені залежності параметрів системи (концентрація горючого газу, температура газової суміші, температура і розмір частинки каталізатора), які відповідають точкам мінімуму (залежності (7.5.3) –

Таблиця 7.3. Параметри граничних критичних умов в залежності від температури газу і коефіцієнта чорноти поверхні каталізатора.

ε	самозаймання		вимушене запалювання	
	$d_* \Big _{i_m}$, мкм	$Y_a \Big _{i_m}$, %	$d_* \Big _{e_m}$, мкм	$Y_a \Big _{e_m}$, %
$T_g = 430$ К				
0.15	1950	1.42	1430	0.68
0.75	390	6.58	243	0.95
$T_g = 293$ К				
0.15	–	–	1290	1.91
0.75	–	–	225	2.16

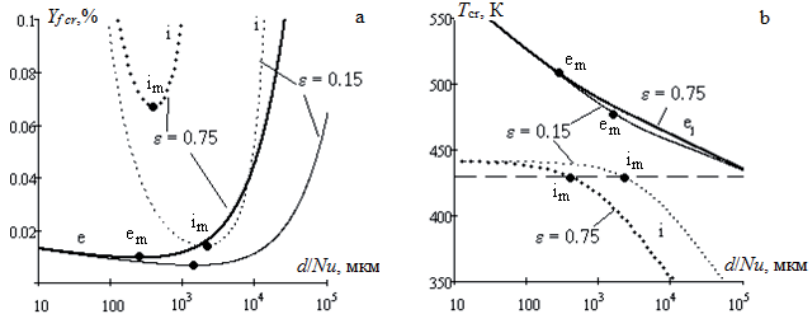


Рис. 7.12. Вплив ступеня чорноти поверхні частинки каталізатора на критичні залежності а) концентрації аміаку в газі і б) температури частинки каталізатора від її діаметру ($T_g = 430$ К, $T_w = 293$ К)

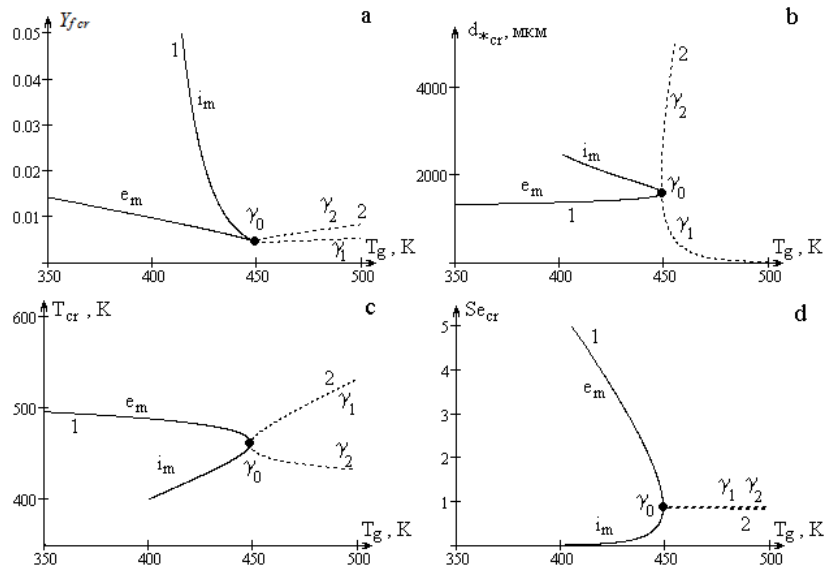


Рис. 7.13. Умови виродження і граничні критичні умови каталітичного самозаймання і запалювання аміаку в залежності від температури газу: а) концентрація горючого газу, б) діаметр і с) температура частинки каталізатора, д) число Семенова. Розрахунок по (7.5.3) - (7.5.5). Коефіцієнт чорноти поверхні каталізатора $\epsilon = 0.15$. $T_w = 293$ К. 1 – граничні критичні умови, 2 – умови виродження

(7.5.5)). Із сукупності отриманих точок слід викинути ті, які не відповідають вихідним припущенням, а саме, малості концентрації горючого газу.

Видно, що мінімум на залежності критичного значення концентрації каталітичного займання горючого газу від розміру каталізатора спостерігаються лише в достатньо невеликому інтервалі зміни температури газової суміші (в межах 50 К). Саме в цьому інтервалі зміни T_g можна користуватися наближеними залежностями (7.5.6)). Кінетична область протікання хімічної реакції ($Se < 1$) і температурна залежність константи реакції пояснює значне зростання критичної концентрації горючого $Y_{f,cr}$ зі зменшенням температури газової суміші, згідно (7.5.6). Діаметр в точці i_m збільшується при цьому приблизно як $d_{*|i_m} \propto T_g^{-2}$.

Дійсно, збільшення температури газової суміші і, відповідно, близькою до неї температури каталізатора сприяє займанню більш дрібних частинок.

Сумісний аналіз (7.5.3) і (7.5.4) дозволив для граничної точки вимушеного запалювання (точки e_m) приблизно визначити температуру каталізатора:

$$T_{e_m} = \left(\frac{1}{2-b} \right) \left(T_m - 2 \frac{T_m^2}{T_E} \right) - T_m \left(\frac{b-1}{2-b} \right), \quad (7.5.7)$$

$$b = 1 + \frac{1}{2} \frac{\beta}{k} = 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{T_m^2}{(T_m T_E - 2 T_m^2 - T_g T_E)}, \quad T_m = T_g + \frac{Q_f Y_f}{c_g} \cdot Le^{1-m}.$$

Величина b далеко від точки виродження ($Se \gg 1$) близька до одиниці. Тому $T_{e_m} = T_m - 2 T_m^2 / T_E$. Поблизу виродження критичних умов число Семенова $Se \approx 1$ і величина $b \approx 1.5$. Тому $T_{e_m} \approx T_m - 4 T_m^2 / T_E$.

При цьому приведений діаметр каталізатора в граничних точках запалювання визначається приблизно згідно виразу:

$$\frac{d}{Sh_{em}} = \frac{D_f}{k(T_{em})} \left(\sqrt{\frac{T_m - T_g}{T_{em} - T_g}} - 1 \right)^{-1} \quad \text{або} \quad \frac{d}{Sh_{em}} = \frac{c_g \rho_g D_f Le^{-1+m} R T_m^2}{\epsilon \sigma (T_{em}^4 - T_w^4) E}. \quad (7.5.8)$$

Помилка розрахунку по (7.5.7) і (7.5.8) значень температури і розміру каталізатора в граничній точці погасання відносно відповідних значень по параметричних залежностях (7.5.3) - (7.5.5) складає не більше 1%.

Зміна діаметру в граничній точці погасання (e_m) достатня мало. Але невелике збільшення критичної температури каталізатора зі зменшенням температури газової суміші сприяє зростанню числа Семенова ($Se > 1$).

При цьому критичне значення концентрації горючого газу при каталітичному погасанні росте. І навіть в холодному газі, що містить домішки

горючого газу і окислювач, можливе каталітичне горіння газів за умови попереднього прогрівання каталізатора до температури запалювання.

Для кривої запалювання, як і для кривої займання, справедливим $\varepsilon \cdot d_{\text{ж.кр.}}|_{e_m} \propto T_{e_m}^{-2}$. Так збільшення температури газової суміші сприяє зменшенню початкової температури частинки каталізатора, необхідної для каталітичного запалювання газів.

Збільшення коефіцієнта чорноти ε , зважаючи на близькість виразу під дужкою в (7.5.4) до одиниці, приводить до падіння діаметру в точці граничного запалювання обернено пропорційно ε (див. табл. 7.3). В той час за рахунок більшої температури каталізатора при граничному запалюванні газом, як випливає з (7.5.5), граничне значення концентрації горючого збільшується досить слабо.

На рис. 7.14 представлені залежності параметрів системи (температу-

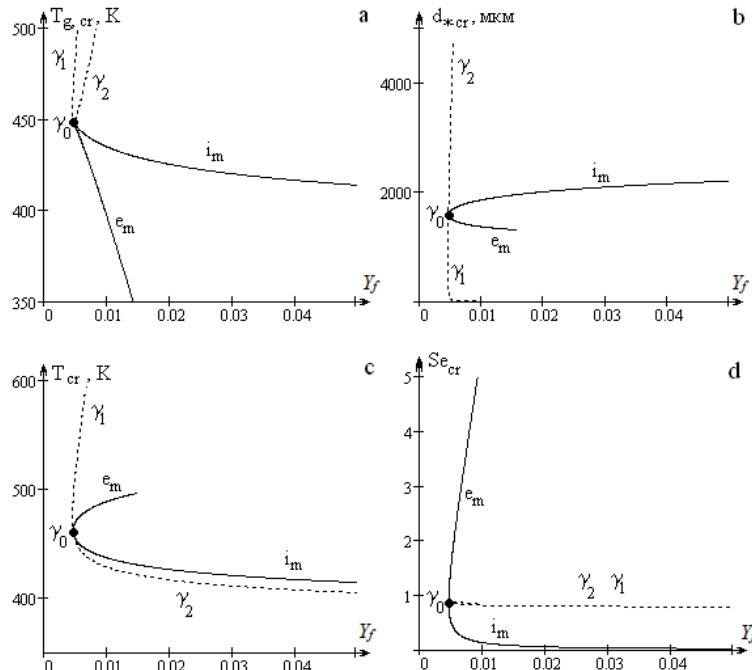


Рис. 7.14. Умови виродження і граничні критичні умови каталітичного самозаймання і запалювання газів в залежності від концентрації горючого газу: а) температура газу, б) діаметр і с) температура частинки каталізатора, д) число Семенова. Розрахунок по (7.5.3)-(7.5.5). Коефіцієнт чорноти поверхні каталізатора $\varepsilon = 0.15$. $T_w = 293$ К

ра газової суміші, температура і розмір частинки каталізатора) точок мінімуму (залежності (7.5.3) – (7.5.5)) від концентрації горючого газу з урахуванням обмеження на низькі температури газового середовища.

Кінетична область протікання хімічної реакції ($Se < 1$) і температурна залежність константи реакції і пояснює згідно (7.5.3) незначне зменшення граничної критичної температури газової суміші для каталітичного самозаймання газів при значному зростанні концентрації горючого.

В точках граничного каталітичного запалювання (e_m) число Семенова більше одиниці, проте це не відповідає глибокій дифузійній області. Ці точки спостерігаються лише в невеликому інтервалі концентрацій горючого газу при невисоких температурах газової суміші (рис.7.14). При великих концентраціях каталітичне запалювання можливе для всіх практично реальних розмірів каталізатора. Тобто навіть в холодному газі, що містить горючий газ і окислювач, можливе каталітичне горіння газів за умови попереднього прогрівання каталізатора до температури запалювання.

Зростання концентрації пального в газі сприяє підвищенню хімічного тепловиділення. Якщо для граничних умов каталітичного самозаймання газів, теплообмін з газом дуже малий, то саме зменшення масопереносу горючого газу до одиниці поверхні каталізатора за рахунок зростання розміру каталізатора (рис. 7.14b) пояснює зростання граничного діаметру з ростом концентрації горючого газу. Для каталітичного запалювання в зв'язку з тим, що $T_{e_m} > T_g$ (рис. 7.13c, $Se > 1$), роль тепловтрат з газом грає основну роль. Тому діаметр в граничних точках каталітичного запалювання газів падає з ростом концентрації (рис. 7.13b).

§7.6. Параметри виродження гістерезисних петель

Для аналітичного отримання умов виродження критичних умов [106-108] розглянемо залежність критичних значень концентрації горючого газу, попередньо підставивши (7.5.1) у вираз (7.2.1), у вигляді:

$$Y_{f,i,e} = \left(1 + \frac{4\varepsilon\sigma T^3}{c_g \rho_g \beta Le^{-1+m}} \right) \frac{c_g R T^2}{Q_f Le^{-m} E} \frac{(k + \beta)^2}{k\beta}. \quad (7.6.1)$$

Тоді, скориставшись умовою рівності другої похідної по температурі $\partial^2 Y_f / \partial T^2 = 0$ або умовою екстремуму $\partial Y_{f,i} / \partial T = 0$, отримаємо температуру каталізатора в точці виродження у вигляді [100]:

$$T_\gamma = \frac{E}{2R} \cdot \left(\frac{1 - k/\beta}{1 + k/\beta} \right) \cdot \left(\frac{1 + A \cdot k/\beta}{1 + 5/2 A \cdot k/\beta} \right).$$

Його розв'язок відносно комплексу k/β дозволяє отримати приведений діаметр каталізатора в точках виродження:

$$d_{*|\gamma} = \frac{D_g}{k} \cdot \frac{C_\gamma}{B_\gamma + \sqrt{B_\gamma^2 + A_\gamma C_\gamma}} \quad (7.6.2)$$

$$A_\gamma = \frac{4\varepsilon\sigma T^3}{k\rho_g c_g Le^{-1+m}} \left(1 + \frac{5RT}{E}\right) \Big|_\gamma, \quad B_\gamma = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2RT}{E} - \frac{4\varepsilon\sigma T^3}{k\rho_g c_g Le^{-1+m}} \left(1 - \frac{5RT}{E}\right)\right) \Big|_\gamma,$$

$$C_\gamma = \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \Big|_\gamma / \left(1 + \frac{2RT}{E}\right) \Big|_\gamma.$$

Вираз для числа Семенова в точках виродження зводиться до вигляду:

$$Se|_\gamma = \left(\frac{1 - 2RT_\gamma/E}{1 + 2RT_\gamma/E}\right) \cdot f(\varepsilon, T_\gamma), \quad (7.6.3)$$

$$f(\varepsilon, T_\gamma) = \left(\frac{1}{2}(1 - a_1) + \sqrt{\frac{1}{4}(1 - a_1)^2 + a_2}\right)^{-1}, \quad a_1 = \frac{4\varepsilon\sigma T^3}{k\rho_g c_g Le^{-1+m}} \frac{(1 - 5RT/E)}{(1 + 2RT/E)} \Big|_\gamma,$$

$$a_2 = \frac{4\varepsilon\sigma T^3}{k\rho_g c_g Le^{-1+m}} (1 + 5RT/E)(1 - 2RT/E) \Big|_\gamma.$$

Температура газової суміші в точках виродження визначається згідно (7.5.1):

$$T_{g\gamma} = T - \frac{RT^2}{E} \left(1 + \frac{k}{\beta}\right) + \frac{RT^2}{E} \left(\frac{\varepsilon\sigma(T^4 - T_w^4)}{c_g \rho_g k Le^{-1+m} RT^2/E} - \frac{4\varepsilon\sigma T^3}{c_g \rho_g k Le^{-1+m}} \left(1 + \frac{k}{\beta}\right)\right) \frac{k}{\beta} \Big|_\gamma.$$

Сумісний аналіз (7.5.1), (7.6.1) і (7.6.2) показав, що саме тепловтрати на випромінювання приводять до появи деякого мінімального значення температури газової суміші (рис. 7.12), вище за яку спостерігається дві точки (умови) виродження, а нижче – їх відсутність.

Температура газової суміші $T_{g\gamma_0}$, яка відповідає розділенню цих двох випадків, зі зростанням коефіцієнта чорноти ε в 5 разів (від 0.15 до 0.75) зростає з 448 до 470 К. Концентрація горючого газу $Y_{f\gamma_0}$ при цьому трохи зростає з 0.46 до 0.52%, а приведений діаметр каталізатора $d_{*\gamma_0}$ падає приблизно в 5 разів з 1590 до 284 мкм.

Без урахування тепловтрат випромінюванням функція $f(\varepsilon, T) = 1$. Тоді отримуємо з (7.6.3) класичний вираз для числа Семенова в точці виродження:

$$Se|_\gamma = \left(\frac{1 - 2RT_\gamma/E}{1 + 2RT_\gamma/E}\right)$$

В цьому випадку, як і у разі обліку теплообміну випромінюванням, число Семенова $Se \approx 1$ і, одночасно, $Se < 1$.

За наявності теплообміну випромінюванням в точці виродження γ_0 справедливо, виходячи з (7.5.2) $\varepsilon\sigma(T^4 - T_w^4) \Big|_{\gamma_0} \approx c_g \rho_g \beta Le^{-1+m} (T - T_g) \Big|_{\gamma_0}$. Тобто хімічне тепловиділення в цій точці мале

$$Q_f \rho_g k Y_f \Big|_{\gamma_0} \ll c_g \rho_g \beta Le^{-1+m} (T - T_g) \Big|_{\gamma_0},$$

що і пояснює виродження критичних умов.

Відзначимо, що зі зростанням температури газової суміші область виродження критичних умов, що визначається діаметром частинки каталізатора, швидко розширюється, особливо в області великих розмірів.

Зі зростанням концентрації горючого газу область виродження критичних умов по діаметру частинки каталізатора швидко розширюється (рис. 7.13). Виродження при малих діаметрах каталізатора сильно залежить від концентрації горючого газу. Таким чином, нижня межа області каталітичного самозаймання і запалювання газів практично відсутня. Виродження критичних умов для великих діаметрів відбувається в області міліметрових розмірів (рис. 7.13), де головну роль грають тепловтрати на випромінювання.

§7.7. Перевірка критичних умов на нестационарних залежностях

При визначенні критичних умов раніше були отримані криві каталітичного самозаймання і погасання (граничного запалювання), які в загальному випадку виділяють три області: область каталітичного самозаймання, гістерезисну область і область низькотемпературного окислення. Проте результати отримані з аналізу стаціонарності температури каталізатора. Перевагою цього підходу є отримання критичних умов за достатньо коротким часом у великому інтервалі початкових параметрів. Основним недоліком можна вважати використання сталих значень теплофізичних властивостей газової суміші в достатньо широкому інтервалі температур, якому протиставляється слабкість температурних залежностей.

Використання нестационарних залежностей дозволяє використовувати повну модель без наближень. У той же необхідно чимало часу для дослідження областей критичних умов досліджуваної системи.

Для перевірки залежності критичних умов розглянемо часові залежності температури частинки [91, 92].

а) Займання. Точки і розділяють область самовільних (займання) і вимушених (запалювання) переходів на високотемпературний режим окислення. Як впливає з рис. 7.6а цього можна досягти або збільшенням діаметру, або концентрації горючого компонента. Займання повинне від-

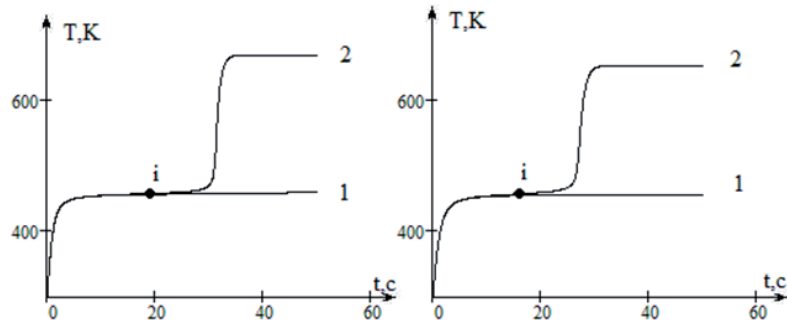


Рис. 7.15. Часові залежності температури каталізатора для пояснення умов займання при $T_b = 293$ К, $T_w = 293$ К, $T_g = 445$ К:

а) зміна діаметра каталізатора d при $Y_f = 3$ %: 1) 355 мкм, 2) 360 мкм ($Nu = 2$);
б) зміна концентрації горючого газу Y_f при $d = 400$ мкм: 1) 2.7 %, 2) 2.8 %

буватися при будь-якій початковій температурі. Наприклад, для випадку потрапляння холодної частинки в нагрітий газ. На рис. 7.15 представлені часові залежності температури каталізатора і виникнення займання (самовільного переходу на високотемпературний режим окислення) в результаті зміни діаметру (див. рис. 7.15а) або збільшення концентрації горючого компонента (див. рис. 7.15б).

Отже, при концентрації горючого компонента $Y_f = 3.1$ % і температурі газової суміші 445 К критичне значення діаметру d_i лежить в інтервалі (355, 360) мкм. Критичне значення d_i отримане зі стаціонарних залежностей складає 353 мкм.

Варто відзначити, що залежно від діаметру початок каталітичного займання починається або до, або після досягнення не тільки температури газової суміші, але і **стаціонарної інертної температури каталізатора**.

Для порівняння взято два діаметри частинки зліва і праворуч від точки мінімуму на залежності критичної концентрації займання від діаметру частинки (рис. 7.6а).

Раніше встановлено, що критична температура каталізатора в точці займання для $d > d_{im}$ менше, а для $d < d_{im}$ більше температури газової суміші. Причина – наявність тепловтрат випромінюванням до холодніших навколишніх тіл. Проте температура газової суміші не є в таких умовах температурою T_s , до якої прагне при нагріванні холодна інертна частинка. Зі зростанням діаметру частинки вона зменшується згідно

$$T_s = T_g - \frac{\varepsilon \sigma (T_s^4 - T_w^4)}{\lambda_g} \frac{d}{Nu}.$$

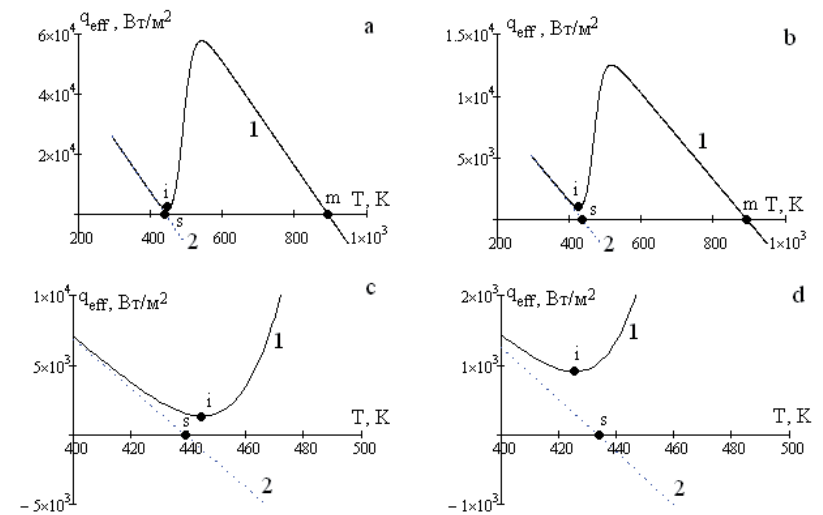


Рис. 7.16. Залежність ефективного тепловиділення для 2) інертної і 1) хімічно реагуючої платинової частинки діаметром (а, с) 400 мкм і (b, d) 2000 мкм. Швидкість потоку $U = 0$ м/с. Температура аміачно-повітряної суміші $T_g = 440$ К, температура стінок $T_w = 293$ К. Масова частка аміаку в суміші $Y_f = 3.5$ %

Як видно з рис. 7.16., для малих частинок T_s близька до T_g . В цьому випадку температура займання T_i перевищує T_g і, отже, T_s . Температура займання T_i на нестационарній кривій $T(t)$ узгоджується з температурою, яка відповідає точці перегину.

Для великих частинок займання починається при температурі меншою асимптотичної температури інертного розігрівання T_s і, отже, температурі газової суміші T_g . Причина – зменшення ефективного коефіцієнта теплообміну за рахунок теплообміну випромінювання.

б) Запалювання. Область параметрів d і T_b , яка лежить між кривими займання (точка і) і погасання (точка е), носить назву гістерезисної області. Частинку можна перевести на високотемпературний режим окислення тільки при перевищенні початкової температури вище за деяке критичне значення (запалювання). Значення критичної температури порівнюється (табл. 7.4) із стаціонарним значенням температури запалювання (рис. 7.4), де залежність концентрації від критичної початкової температури є кривою, що сполучає точку і та точку е.

На рис. 7.17 представлені часові залежності температури частинки для гістерезисного випадку і перехід на високотемпературний режим окислення внаслідок збільшення початкової температури частинки. Критичне

Таблиця 7.4. Порівняння критичних умов запалювання гетерогенно-каталітичної реакції окислення аміаку на платиновій частинці, отриманих від стаціонарних та стаціонарних залежностей при $Nu = 2$, $T_w = 293$ К, $T_g = 442$ К, $Y_f = 3.1$ %

Гістерезисна область в області малих діаметрів каталізатора			Гістерезисна область в області великих діаметрів каталізатора		
T_b , К	d (стац)	d (нестац)	T_b , К	d (стац)	d (нестац)
460	376	383	415	17200	17600
485	157.2	163.6	425	23500	24400
510	55	58.2	435	40600	41900
535	20.1	21.6	445	47700	49000
560	8.1	8.8	448	48000	49300
585	3.7	4			
610	2	2.1			
625	1.5	1.6			
642	1.3	1.3			

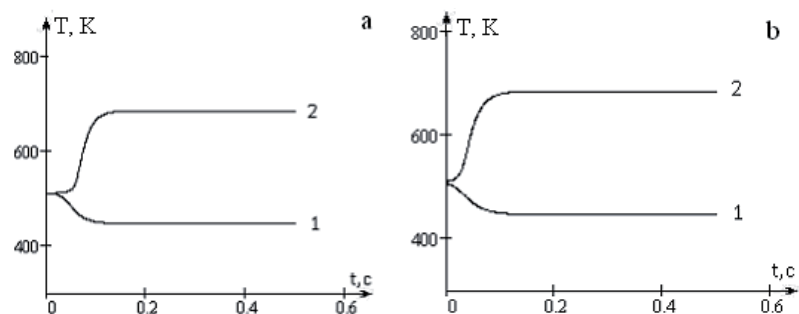


Рис. 7.17 Часові залежності температури каталізатора для пояснення умов запалювання при $Y_f = 3.1$ %, $T_w = 293$ К, $T_g = 445$ К:

- а) зміна діаметра каталізатора d при $T_b = 510$ К: 1) 55 мкм, 2) 56 мкм.
б) зміна початкової температури T_b при $d = 60$ мкм: 1) 505 К, 2) 510 К

значення початкової температури для частки 60 мкм, як впливає з аналізу рис. 7.16, лежить в інтервалі (505, 510) К. Аналіз стаціонарної залежностей дає значення $T_b = 507$ К.

в) Погасання. Точки e розділяють область вимушених переходів на високотемпературний режим окислення (гістерезисну область) і область, де неможливе стійке високотемпературне окислення. Тобто точки e визначають критичні умови, при яких ще можливий високотемпературний режим окислення. Для ілюстрації формування точки e необхідно початкову температуру частинки взяти досить високу (трохи вище, ніж характерна температура високотемпературного каталітичного окислення).

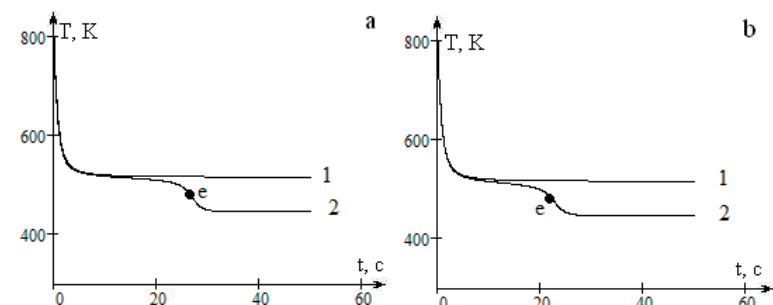


Рис. 7.18. Часові залежності температури каталізатора для пояснення умов погасання при $T_b = 800$ К, $T_w = 293$ К, $T_g = 445$ К:

- а) зміна діаметра каталізатора d при $Y_f = 1.2$ %: 1) 400 мкм, 2) 380 мкм.
б) зміна масової частки аміаку Y_f при $d = 400$ мкм: 1) 1.2 %, 2) 1.18 %

На рис. 7.18 представлені часові залежності температури частинки при високій початковій температурі частинки. Незначне зменшення масової концентрації горючого компонента від 1.20 % до 1.18 % (рис. 7.18б) для діаметра частинки каталізатора 400 мкм призводить до переходу частинки на низькотемпературний режим окислення.

Аналогічна зміна діаметру від 400 до 380 мкм при концентрації горючого компонента 1.2 % приводить до погасання частинки (рис. 7.18).

г) Як впливає з рис. 7.9, існує певна область діаметром, для яких характерне виродження високотемпературного режиму окислення, наприклад для $d = 2$ мм. На рис. 7.18 проілюстрована якісна зміна часових залежностей. Як видно, зі збільшенням концентрації перехід з низько- на високотемпературний режим відбувається не при деякому критичному значенні, а плавно, без критичних особливостей.

§7.8. Вплив швидкості руху частинки каталізатора

В якості характерного розміру в попередніх розділах був узятий приведений діаметр, що рівний відношенню діаметру частинки (дроту) і числа Шервуда $d^* = d/Sh$ або $d^* = d/Nu$. Величина числа Нуссельта (Шервуда) визначає інтенсивність теплообміну (масообміну) на поверхні каталізатора. Його величина залежить не тільки від діаметру і відносної швидкості руху тіла, але і від геометрії каталізатора. Так, мінімальне значення числа Нуссельта для циліндра 0.35[139] або 0.45-0.5[94], для сфери – 2.0.

Існують різні емпіричні критеріальні залежності [93, 94], які використовуються для задання числа Нуссельта. В даному параграфі для аналізу впливу швидкості руху розглянемо відомі залежності для зв'язку числа

Нуссельта і Рейнольдса $Nu(Re)$ для сферичних частинок (рис. 3.2) в загальному вигляді:

$$Nu = 2 + b Re^n, \quad Re = \frac{\omega d}{v_g}, \quad (7.8.1)$$

Наприклад, є наступні варіанти [94]:

1) $b = 0.54, n = 0.5$ – формула Ранца – Маршала, для $0.1 < Re < 240$;

2) $b = 0.16, n = 2/3$ – формула Тимофєєва – Сокольського, для $0.3 < Re < 200$;

3) $b = 0.336, n = 0.58$ – спрощена формула Кацнельсона – Тимофєєвої

$$Nu = 2 + 0.03 Pr^{0.33} Re^{0.54} + 0.35 Pr^{0.36} Re^{0.58}$$

для $Re < 3 \cdot 10^5$.

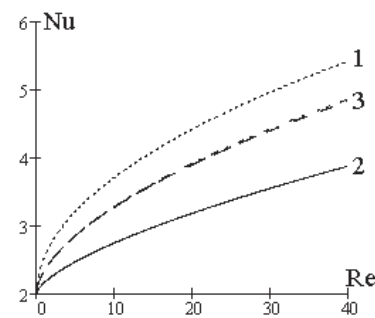


Рис. 7.19 Залежність числа Нуссельта від числа Рейнольдса. Криві: 1) формула Ранца – Маршала; 2) формула Тимофєєва – Сокольського; 3) формула Кацнельсона – Тимофєєвої

Виділимо з даних формул швидкість руху частинки:

$$\omega_{i,e} = \frac{v_g}{d_x} \left(\left(\frac{d_x}{(d/Nu)_{i,e}} - 2 \right) / b \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (7.8.2)$$

і представимо залежності критичних параметрів (7.2.4) у вигляді системи параметричних залежностей:

$$Y_{f,i,e} = \frac{c_g RT^2}{Q_f E} \left(1 + C + D + \frac{1+C}{C} (B \pm \sqrt{B^2 + AC}) + \frac{DC}{B \pm \sqrt{B^2 + AC}} \right), \quad (7.8.3a)$$

$$\omega_{i,e} = \frac{v_g}{d_x} \left(\left(\frac{d_x k}{D_f} \cdot \frac{(B \pm \sqrt{B^2 + AC})}{\left(\frac{T - T_g}{RT^2/E} - 1 \right)} - 2 \right) / b \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (7.8.3b)$$

де безрозмірні величини:

$$A = \frac{4\epsilon\sigma T^3}{k\rho_g c_g} Lu^{1-m}, \quad D = \frac{\epsilon\sigma(T^4 - T_w^4)}{k\rho_g c_g RT^2/E} Lu^{1-m}, \quad 2B = 1 - D + A, \quad C = \frac{T - T_g}{RT^2/E} - 1.$$

Дана система визначає залежність критичних значень концентрації домішки горючого газу від відносної швидкості руху частинки (дроту) з вибраним діаметром d_x . Знак «-» в системі (7.8.3) відповідає кривій самозаймання, «+» – кривій граничного запалювання.

Так, як для сферичної частинки число Нуссельта $Nu > 2$ для даного діаметру і температури газової суміші при виконанні умови

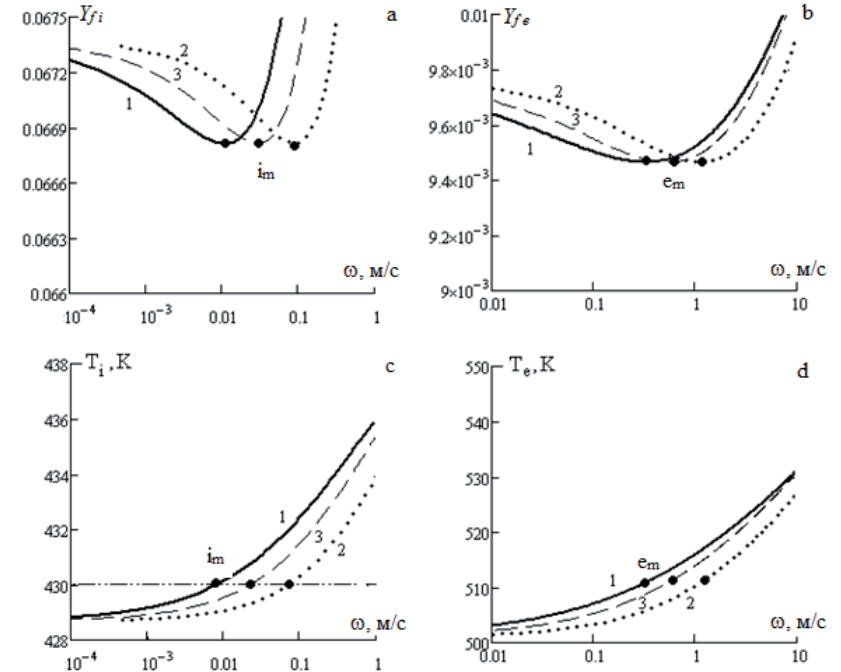


Рис. 7.20. Залежності критичних значень концентрації аміаку і температури частинки каталізатора від швидкості газового потоку при $T_g = 430$ К, $T_w = 293$ К і $\epsilon = 0.75, d = 0.9$ мм. Криві: 1 – формула Ранца – Маршала, 2 – формула Тимофєєва – Сокольського; 3 – формула Кацнельсона – Тимофєєвої

$$d_x > 2 \left(\frac{d}{Nu} \right)_{i_m} \quad (\text{для самозаймання}),$$

$$d_x > 2 \left(\frac{d}{Nu} \right)_{e_m} \quad (\text{для граничного запалювання})$$

залежність критичного значення концентрації домішки від швидкості руху каталізатора може мати мінімум (рис. 7.20). У іншому випадку для будь-якої швидкості руху всі значення $d_x / Nu < (d/Nu)_{i,e,e_m}$ тобто залежність $Y_{f,i,e}(\omega)$ – що монотонно зростає (зі збільшенням відносної швидкості руху зростає тепловіддача від поверхні каталізатора, а це приводить до підвищення критичних значень концентрацій домішки для каталітичного самозаймання і погасання).

Тому для аналізу впливу швидкості руху, для прикладу, виберемо розмір досліджуваної частинки в 2 рази більше мінімального критичного d_{im} . Наприклад, для випадку $T_g = 430$ К, $T_w = 293$ К і $\varepsilon = 0.75$ (табл. 7.3) діаметр $d_x = 900$ мкм.

На рис. 7.20 представлені залежності критичних параметрів, що показують вплив відносної швидкості частинки в потоці. Використані залежності (7.8.3).

Зробимо декілька висновків:

1. Для заданого (невеликого) діаметру частинки вплив швидкості потоку на критичне значення концентрації аміаку в газі дуже малий. При зміні швидкості поблизу точки мінімуму на 5 порядків концентрація змінюється в межах 1-2 %

2. Зростання коефіцієнта чорноти поверхні частинки приводить до зниження діаметру в точці мінімуму і підвищення мінімальної критичної концентрації аміаку в газі. І як наслідок, відбувається невелике збільшення швидкості потоку в критичній точці (точках мінімуму) (рис. 7.20).

3. Вплив швидкості на граничні умови каталітичного самозаймання і запалювання газів в цілому невеликий. Основною характеристикою в комплексі приведенного діаметру d_* є все-таки діаметр.

§7.9. Особливості критичних умов при каталітичному окисленні водню на платиновій частинці

У параграфах §7.2-7.3 на прикладі реакції каталітичного окислення аміаку в повітрі вказувалося, що теплообмін випромінюванням при невисоких температурах навколишнього газової суміші призводить до появи верхньої межі по діаметру областей каталітичного самозаймання і погасання частинки каталізатора. При високих температурах – поява виродження критичних умов в області великих діаметрів.

Варто зазначити, що для реакції каталітичного окислення водню енергія активації в майже 3 рази менше, ніж для реакції каталітичного окислення аміаку (передекспоненціальний множник менше орієнтовно в 10^6 разів).

Саме невисока енергія активації для реакції каталітичного окислення водню на платині приводить до якісно різної ситуації при високих температурах газової суміші.

На рис. 7.21 представлені залежності критичних концентрацій водню, температур каталізатора і числа Семенова від діаметру частинки каталізатора (платини) з урахуванням теплообміну випромінюванням. Як видно, в області великих розмірів частинок не спостерігається областей каталітичного погасання (запалювання). Криві якісно схожі з кривими без урахування теплообміну випромінюванням. Отже, самоприскорення каталітич-

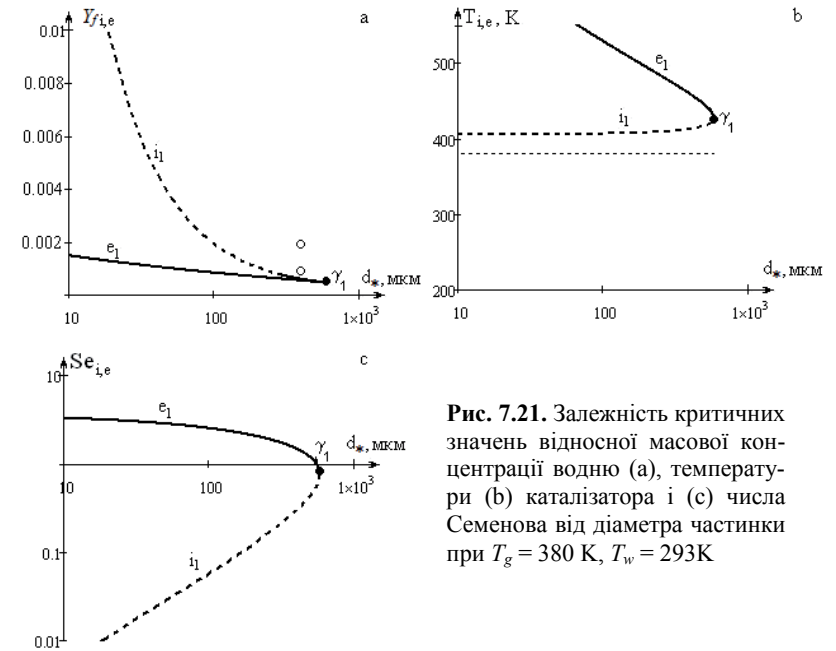


Рис. 7.21. Залежність критичних значень відносної масової концентрації водню (а), температури (б) каталізатора і (с) числа Семенова від діаметру частинки при $T_g = 380$ К, $T_w = 293$ К

ної реакції ($\sim E/RT^2$) настільки велике, що порівняно слабка температурна функція потужності тепловтрат випромінюванням не надає на критичні умови самозаймання і згасання ніякого впливу.

Використовуючи залежності (7.5.3) – (7.5.5) можна отримати залежності граничних критичних умов і параметрів звироднілості від температури газової суміші. Для малих температур газової суміші залежності (рис. 7.22) для випадку каталітичного окислення водню якісно подібна до випадку каталітичного окислення аміаку (рис. 7.12). Гранична ефективна температура газової суміші $T_{g\gamma_0} = 318$ К в даному випадку достатньо близька до температури стінок $T_w = 293$ К. Це дає привід розглядати тільки випадки $T_g > T_{g\gamma_0}$, які найбільш реалізуються.

При ефективних температурах газової суміші $T_g > T_{g\gamma_0}$ спостерігається виродження критичних умов лише при малих діаметрах каталізатора.

Таким чином, як випливає з вищевикладеного, додатковою умовою спостереження виродження критичних умов каталітичного самозаймання і погасання домішок газів на каталізаторах є висока енергія активації.

В загальному випадку необхідною умовою спостереження теплового гістерезису є умова самоприскорення, яка в наближеному вигляді виглядає таким чином:

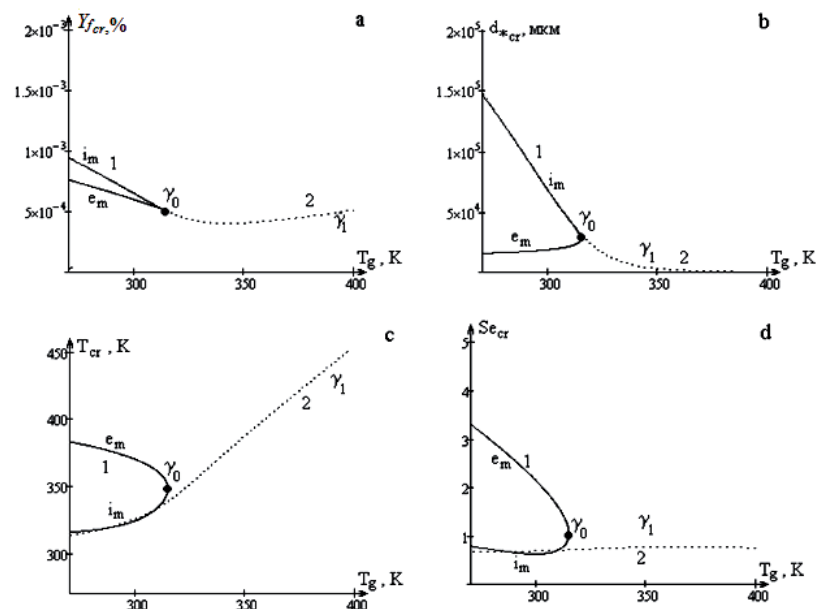


Рис. 7.22. Умови виродження і граничні критичні умови каталітичного самозаймання і запалювання водню в залежності від температури газу: а) концентрація водню, б) діаметр і с) температура частинки каталізатора, д) число Семенова. Розрахунок по залежностям (7.5.3) – (7.5.5). Коефіцієнт чорноти поверхні каталізатора $\epsilon = 0.15$. $T_w = 293$ К. 1 – граничні критичні умови, 2 – умови виродження

$$\zeta = \frac{Q_f \beta \rho_g Y_f}{\alpha R T_g^2 / E} = \xi Y_f > 4.$$

Окрім високої енергії активації, необхідний і високий тепловий ефект реакції. Так при окисленні сірчистого ангідриду в кисні (концентрація кисню в потоці складала ~13% об'єм. %) [52] і при швидкості обтікання дроту 0.16 м/с яскраво вираженого теплового гістерезису не спостерігалось у зв'язку з малим тепловим ефектом реакції.

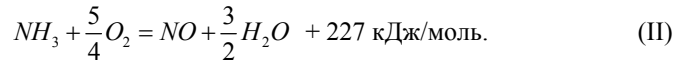
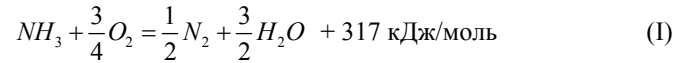
Таким чином, в результаті аналізу каталітичного горіння бідних сумішей аміаку і водню з повітрям на частинці каталізатора (платина) отримані в параметричному виді залежності концентрацій самозаймання і погасання, а також температур каталітичного самозаймання і погасання, від

приведеного діаметру частинки, які дозволили з'ясувати вплив променистих тепловтрат на границі каталітичного горіння. Показано, що при підвищених температурах газової суміші (вище за температуру виродження) тепловтрати на випромінювання до холодних стінок приводять до появи не тільки верхньої межі по діаметру частинки, що обмежує області каталітичного самозаймання і погасання домішки горючого газу, але також додаткової умови виродження критичних умов.

Розділ 8. РОЛЬ ПАРАЛЕЛЬНИХ РЕАКЦІЙ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ КРИТИЧНИХ УМОВ ЗАЙМАННЯ І ПОГАСАННЯ АМІАКУ НА ПЛАТИНОВОМУ КАТАЛІЗАТОРІ

§8.1. Вплив розміру частинки каталізатора на критичні температури займання і погасання горючого газу

Використовуючи раніше розглянутий підхід (див. §7.4) до аналізу параметрів гістерезисної області тепломасообміну, проведемо аналіз впливу схеми реакцій (паралельні реакції та окремо кожної) на прикладі каталітичного окислення аміаку в повітрі на платиновій частинці (див. §5.7):



Розрахунки проводилися при наступних значеннях параметрів: $E_1 = 122 \text{ кДж/моль}$, $k_{01} = 17.3 \cdot 10^{10} \text{ м/с}$, $Q_{f1} = 18.6 \text{ МДж/кгNH}_3$, $E_2 = 159 \text{ кДж/моль}$, $k_{02} = 11.9 \cdot 10^{13} \text{ м/с}$, $Q_{f2} = 13.3 \text{ МДж/кгNH}_3$, $Sh = 0.64$.

Для отримання залежності критичних температур самозаймання T_{gi} і погасання T_{ge} від діаметру каталізатора, розглянемо залежність температури газової суміші від стаціонарної температури каталізатора з урахуванням теплообміну випромінюванням

$$T_g = T + d_* \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{\lambda_g} - d_* \frac{Y_f \rho_g (Q_{f1} k_1 + Q_{f2} k_2)}{\lambda_g} \left(1 + \frac{(k_1 + k_2)}{\beta} \right)^{-1}. \quad (8.1.1)$$

Застосуємо умову екстремуму ($dT_g / dT = 0$).

В результаті отримаємо наступне рівняння для визначення критичного числа Семенова:

$$1 + A \frac{k_1 + k_2}{\beta} = B \frac{k_1 + k_2}{\beta} \left(1 + \frac{k_1 + k_2}{\beta} \right)^{-1} - C \left(\frac{k_1 + k_2}{\beta} \right)^2 \left(1 + \frac{k_1 + k_2}{\beta} \right)^{-2}, \quad (8.1.2)$$

$$A = \frac{4\varepsilon \sigma T^3}{c_g \rho_g L e^{-1+m} (k_1 + k_2)}, \quad B = \frac{Y_f \rho_g (Q_{f1} E_1 k_1 + Q_{f2} E_2 k_2)}{c_g R T^2 L e^{-1+m} (k_1 + k_2)},$$

$$C = \frac{Y_{fa} \rho_g (Q_{f1} k_1 + Q_{f2} k_2) E_1 k_1 + E_2 k_2}{c_g L e^{-1+m} R T^2 (k_1 + k_2)}.$$

Рівняння (8.1.2) є кубічним відносно числа Семенова $(k_1 + k_2)/\beta$:

$$1 + (2 + A - B)Se + (1 + 2A - B + C)Se^2 + ASe^3 = 0.$$

Всі три корені даного рівняння є дійсними, два з яких позитивні і відповідають умовам каталітичного самозаймання (8.1.3b) і погасання (8.1.3a) газів. Аналітичний розв'язок представимо у вигляді залежності

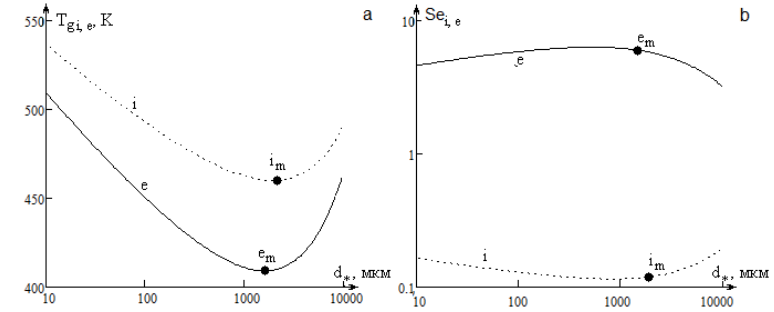


Рис. 8.1. Залежності а) температур займання T_{gi} і погасання T_{ge} аміаку і б) відповідних дифузійно-кінетичних відношень від приведенного діаметру каталізатора при $T_w = 293 \text{ К}$, $Y_f = 1 \%$. Розрахунок по (8.1.3) і (8.1.4)

числа Семенова від критичної температури каталізатора $(k_1 + k_2)/\beta|_{i,e} = f_i(T_{i,e})$:

$$\frac{k_1 + k_2}{\beta} \Big|_e = u + v - \frac{2A + D + 1}{3A} \quad (8.1.3a)$$

$$\frac{k_1 + k_2}{\beta} \Big|_i = u \left(-\frac{1}{2} - i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) + v \left(-\frac{1}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) - \frac{2A + D + 1}{3A} \quad (8.1.3b)$$

$$u = \sqrt[3]{-q - \sqrt{q^2 + p^3}}, \quad v = \sqrt[3]{-q + \sqrt{q^2 + p^3}},$$

$$p = \frac{3A(2 + A - B) - (2A + D + 1)^2}{9A^2}, \quad D = \frac{Y_a \rho_{gs} (Q_1 - Q_2) (E_1 - E_2) k_1 k_2}{c_g R T^2 (k_1 + k_2)^2},$$

$$q = \frac{(2A + D + 1)^3}{27A^3} - \frac{(2A + D + 1)(2 + A - B)}{6A^2} + \frac{1}{2A}.$$

Підставляючи (8.1.3a) і (8.1.3b) в (8.1.1), визначимо критичні значення температур газового середовища T_{gi} та T_{ge} :

$$T_{gi} = T + \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{c_g \rho_g L e^{-1+m} (k_1 + k_2)} \frac{k_1 + k_2}{\beta} \Big|_i - \frac{Y_a \rho_{gs} (Q_1 k_1 + Q_2 k_2)}{c_g \rho_g L e^{-1+m} (k_1 + k_2)} \frac{k_1 + k_2}{\beta} \Big|_i \left(1 + \frac{k_1 + k_2}{\beta} \Big|_i \right)^{-1} \quad (8.1.4a)$$

$$T_{ge} = T + \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{c_g \rho_g L e^{-1+m} (k_1 + k_2)} \frac{k_1 + k_2}{\beta} \Big|_e - \frac{Y_a \rho_{gs} (Q_1 k_1 + Q_2 k_2)}{c_g \rho_g L e^{-1+m} (k_1 + k_2)} \frac{k_1 + k_2}{\beta} \Big|_e \left(1 + \frac{k_1 + k_2}{\beta} \Big|_e \right)^{-1}. \quad (8.1.4b)$$

Діаметри займання і погасання визначимо, використовуючи (8.1.3a) і (8.1.3b), у вигляді

$$d_* \Big|_e = \frac{D_a}{k_1 + k_2} \left(u + v - \frac{2A + D + 1}{3A} \right) \quad (8.1.5a)$$

$$d_* \Big|_i = \frac{D_a}{k_1 + k_2} \left(u \left(-\frac{1}{2} - i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) + v \left(-\frac{1}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) - \frac{2A + D + 1}{3A} \right) \quad (8.1.5b)$$

Таблиця 8.1. Параметри граничних критичних умов при різних концентраціях аміаку

Паралельні реакції								
Y_f , %	точка i_m				точка e_m			
	d_{i_m} , мкм	$T_{g_{i_m}}$, К	T_{i_m} , К	Se_{i_m}	d_{e_m} , мкм	$T_{g_{e_m}}$, К	T_{e_m} , К	Se_{e_m}
1.0	≈ 2000	460	461	0.12	≈ 1600	409	531	5.9
1.8	≈ 2100	449	450	0.06	≈ 1700	290	544	12.6
3.1	≈ 2200	440	440	0.03	–	–	–	–
Реакція $NH_3+3/4O_2 = 1/2N_2 + 3/2H_2O + 317$ кДж/моль								
Y_f , %	точка i_m				точка e_m			
	d_{i_m} , мкм	$T_{g_{i_m}}$, К	T_{i_m} , К	Se_{i_m}	d_{e_m} , мкм	$T_{g_{e_m}}$, К	T_{e_m} , К	Se_{e_m}
1.0	≈ 2000	461	461	0.12	≈ 1500	406	543	5.3
1.8	≈ 2100	450	450	0.06	≈ 1450	280	548	10.5
3.1	≈ 2200	441	441	0.03	–	–	–	–
Реакція $NH_3+5/4O_2 = NO + 3/2H_2O + 227$ кДж/моль.								
Y_f , %	точка i_m				точка e_m			
	d_{i_m} , мкм	$T_{g_{i_m}}$, К	T_{i_m} , К	Se_{i_m}	d_{e_m} , мкм	$T_{g_{e_m}}$, К	T_{e_m} , К	Se_{e_m}
1.0	≈ 1150	510	512	0.16	≈ 1000	482	566	4.4
1.8	≈ 1250	500	501	0.07	≈ 980	395	578	9.1
3.1	≈ 1300	491	491	0.04	–	–	–	–

На рис. 8.1а представлені залежності критичних температур займання і погасання газової суміші від діаметрів каталізатора [74]. На залежності кривої погасання спостерігається мінімум, який зі зростанням концентрації пального в суміші зміщується в область менших температур газової суміші (табл. 8.1). При цьому області займання і займання по діаметру розширюються [99].

Зліва від точок мінімуму хід кривої (рис. 8.1а) визначається теплообміном каталізатора з більш холодною газовою сумішшю. Для кривої погасання (точки е) характерний внесок масопереносу горючого газу до поверхні каталізатора, який зростає зі зменшенням діаметру каталізатора.

Праворуч від точок мінімуму (рис. 3.14b) поведінка кривої займання більшою мірою визначається теплообміном випромінюванням каталізатора з холоднішими навколишніми тілами за наявності нагріву більш нагрітою газовою сумішшю. Для кривої погасання зменшення ролі масопереносу горючого газу (зі збільшенням діаметру каталізатора), разом зі зростанням ролі теплообміну випромінюванням приводить до виникнення верхньої межі областей каталітичного самозаймання і запалювання газів.

Роль кожній з реакцій в критичних крапках ясна з аналізу табл. 8.1. При каталітичному самозайманні газів ($Se < Se_m < 1$ – кінетична область) основну роль відіграє реакція з великим тепловим ефектом (I), роль реакції (II) неістотна. При граничному каталітичному запалюванні (погасанні)

газів (точка e_m), коли реакції протікають практично в дифузійній області $Se > Se_{e_m} > 1$ роль реакції (II) все ще невелика внаслідок невисоких температур каталізатора T_{e_m} .

§8.2. Вплив розміру частинки каталізатора на критичні концентрації займання і погасання горючого газу

Для аналізу залежностей критичних умов від діаметру частинки зручно розглянути всі стаціонарні стани (стійкі і критичні) по температурі каталізатора. Проведемо аналіз залежності концентрації домішки горючого газу в повітрі від стаціонарної температури частинки каталізатора (рис. 8.2а).

$$Y_f = \frac{1}{(Q_{f1}k_1 + Q_{f2}k_2)\rho_g} \left(\frac{k_1 + k_2}{\beta} + 1 \right) \left(\beta \rho_g c_g L e^{-1+m} (T - T_g) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4) \right). \quad (8.2.1)$$

Для пошуку критичних умов використовуємо умову $\partial Y_f / \partial T|_{i,e} = 0$ на залежності (8.2.1).

Спершу визначимо температурні похідні

$$(k_1 + k_2)'_T = \frac{1}{RT^2} (k_1 E_1 + k_2 E_2) = \frac{E_{eff1}}{RT^2} (k_1 + k_2),$$

$$(Q_{f1}k_1 + Q_{f2}k_2)'_T = \frac{1}{RT^2} (Q_{f1}k_1 E_1 + Q_{f2}k_2 E_2) = \frac{E_{eff2}}{RT^2} (Q_{f1}k_1 + Q_{f2}k_2),$$

$$E_{eff1} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}, \quad E_{eff2} = \frac{Q_{f1}k_1 E_1 + Q_{f2}k_2 E_2}{Q_{f1}k_1 + Q_{f2}k_2}, \quad E_{eff2} < E_{eff1}.$$

В результаті диференціювання (8.2.1) отримаємо наступне рівняння:

$$\left(E_{eff2} \left(\frac{k_1 + k_2}{\beta} + 1 \right) - E_{eff1} \frac{k_1 + k_2}{\beta} \right) \frac{1}{RT^2} \left(\beta \rho_g c_g L e^{-1+m} (T - T_g) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4) \right) = \left(\frac{k_1 + k_2}{\beta} + 1 \right) \left(\beta \rho_g c_g L e^{-1+m} + 4\varepsilon \sigma T^3 \right).$$

Зробимо заміну $\frac{1}{\beta} = \frac{k_1 + k_2}{\beta}$ і розкриємо дужки. Отримаємо квадратне рівняння відносно Se :

$$\left(\left(\frac{1}{\beta} + 1 \right) - \frac{E_{eff1}}{E_{eff2}} \frac{1}{\beta} \right) \left(\beta (T - T_g) \frac{E_{eff2}}{RT^2} + \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{(k_1 + k_2)\rho_g c_g L e^{-1+m}} \frac{E_{eff2}}{RT^2} \right) = \left(\frac{1}{\beta} + 1 \right) \left(\beta + \frac{4\varepsilon \sigma T^3}{(k_1 + k_2)\rho_g c_g L e^{-1+m}} \right).$$

Остаточно

$$(A_g - 1)\bar{\beta}^2 - (1 + A'_w - A_w - (1 - \bar{E})A_g)\bar{\beta} + A_w(1 - \bar{E}) - A'_w = 0,$$

де безрозмірні величини:

$$A'_w = \frac{4\varepsilon\sigma T^3}{(k_1 + k_2)\rho_g c_g L e^{-1+m}}, \quad A_g = \frac{(T - T_g)}{RT^2 / E_{2eff}} - 1, \quad \bar{E} = \frac{E_{1eff}}{E_{2eff}} > 1,$$

$$A_w = \frac{\varepsilon\sigma(T^4 - T_w^4)}{(k_1 + k_2)\rho_g c_g L e^{-1+m} RT^2 / E_{2eff}}, \quad 2B = (1 + A'_w - A_w - (1 - \bar{E})A_g).$$

Розв'язок квадратного рівняння представимо у вигляді

$$\bar{\beta}|_{i,e} = \frac{B \pm \sqrt{B^2 + (A_g - 1)(A'_w - (1 - \bar{E})A_w)}}{A_g - 1}. \quad (8.2.2)$$

В параметричному виді вираз для діаметрів каталізатора і концентрації горючого газу, які відповідають займанню і погасанню, представимо у вигляді системи (параметр – температура частинки каталізатора T):

$$\begin{cases} Y_f|_{i,e} = \frac{c_g RT^2}{E_{eff} Q_{eff} L e^{-1+m}} \left(\frac{1}{\bar{\beta}|_{i,e}} + 1 \right) (A_g \bar{\beta}|_{i,e} + A_w), \\ d_*|_{i,e} = \frac{D_f}{k_1 + k_2} \cdot (A_g - 1) \cdot \frac{1}{\left(B \pm \sqrt{B^2 + (A_g - 1)(A'_w - (1 - \bar{E})A_w)} \right)}, \end{cases} \quad (8.2.3)$$

де $Q_{eff} = \frac{Q_{f1}k_1 + Q_{f2}k_2}{k_1 + k_2}$ – ефективний тепловий ефект окислення аміаку на каталізаторі.

На рис. 8.2 представлена залежність критичного значення концентрації горючого газу від розміру частинки каталізатора. При даній температурі газової суміші існує дві критичні залежності концентрації від діаметру частинки, на яких спостерігається мінімум.

Верхня крива (точка i , рис. 8.2а) називається кривою займання. Вплив діаметру частинки на хімічне тепловиділення малий, тому хімічна реакція в критичних точках протікає практично в кінетичній області ($Se_i < 0.2$, рис. 8.2с). Мінімум на залежності $Y_{f,i}(d / Nu)$ за умови протікання хімічної реакції в кінетичній області, відповідає умові $\partial Y_{f,i} / \partial d = 0$. Застосувавши його, отримаємо

$$T_i = T_g. \quad (8.2.4)$$

Підстановка в умову стаціонарності (8.2.1) дає умову рівності в цій точці питомої потужності хімічного тепловиділення і питомих тепловтрат на випромінювання:

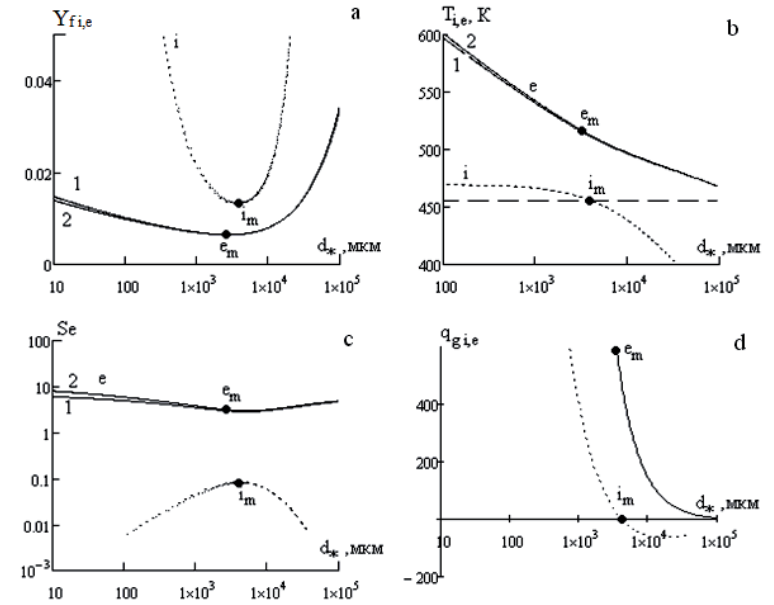


Рис. 8.2. Залежність критичних значень концентрації горючого газу (а), температури (б) каталізатора, числа Семенова (с) і теплових потоків (д) від діаметру частинки при $T_g = 455$ К, $T_w = 293$ К з врахуванням тепловтрат на випромінювання: 1 – реакція (1) до N_2 , 2 – паралельні реакції.

Суцільна крива – каталітичне погасання, пункт ір – каталітичне самозаймання.

$$\frac{q_w}{q_{ch}|_{i_m}} = \frac{\varepsilon\sigma(T_g^4 - T_w^4)}{(Q_{f1}k_1(T_g) + Q_{f2}k_2(T_g))\rho_g Y_f} = 1$$

або $Y_{f,i_m} = \frac{\varepsilon\sigma(T_g^4 - T_w^4)}{(Q_{f1}k_1(T_g) + Q_{f2}k_2(T_g))\rho_g}. \quad (8.2.5)$

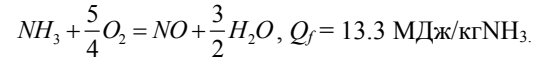
Використовуючи те, що точка i_m є критичною ($\partial Y_{f,i} / \partial T = 0$), отримуємо:

$$\frac{\varepsilon\sigma T_g^3 E}{\lambda_g RT_g^2 Sh} d \left(1 - \frac{4RT_g}{E} - \frac{T_w^4}{T_g^4} \right) = 1 \quad \text{або} \quad d_{*im} = \frac{\lambda_g RT_g^2}{\varepsilon\sigma T_g^4 E} \left(1 - \frac{4RT_g}{E} - \frac{T_w^4}{T_g^4} \right)^{-1}. \quad (8.2.6)$$

З отриманої формули виходить, що мінімум на кривій займання можливий тільки за умови, що $T_w < T_g$, а саме $T_w < T_g \sqrt[4]{1 - 4RT_g/E}$.

Для $T_g = 430$ К та $T_w = 300$ К оцінка по (8.2.6.) дає $Y_{fm} = 2.25$ % і $d/Sh_{lm} = 2000$ мкм.

Як видно з рис. 8.2 роль реакції до NO при визначенні критичних умов каталітичного погасання і займання домішок газів незначна. Однак саме ця реакція є цільовою і її тепловий ефект визначає температурний рівень каталітичного горіння малих домішок газів. Тому для спрощення описання вище описаних процесів можна використовувати цільову реакцію (II)



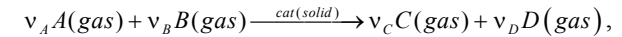
Однак кінетичні параметри потрібно брати ті, що відповідають кінетиці реакції (I) до N_2 ($E = 139$ кДж/моль, $k_0 = 13 \cdot 10^{13}$ м/с). Так, наприклад, це було зроблено в розділі 7.

Розділ 9. ВПЛИВ ПОРИСТОСТІ ЧАСТИНКИ КАТАЛІЗАТОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕЗПОЛУМЕНЕВОГО ГОРІННЯ

§9.1. Врахування реагування всередині пористого каталізатора

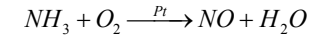
Метою даного розділу є встановлення впливу пористості каталізатора (середньої питомої поверхні пор) на критичні характеристики високо-температурного тепломасообміну і кінетики гетерогенного каталітичного горіння малих кількостей горючих газів в нагрітому повітрі. При цьому слід звернути увагу на роль зовнішнього і внутрішнього масопереносу горючого газу до поверхні частинки, на якій адсорбувався кисень з повітря, а також на товщину шару проникнення хімічної реакції всередину частинки.

Рівняння гетерогенно-каталітичної окислювальної реакції представимо у вигляді:



де ν_A, ν_D – стехіометричні коефіцієнти для початкових компонент ν_C, ν_D – стехіометричні коефіцієнти для продуктів реакції, A – горючий компонент, B – окислювач, C і D – продукти реакції.

Як приклад розглядатиметься реакція окислення аміаку на платиновому сферичному каталізаторі:



з параметрами $Q_f = 13.3$ МДж/кг NH_3 , $E = 139$ кДж/моль, $k_0 = 13 \cdot 10^{13}$ м/с.

Вважаємо, що в гетерогенно-каталітичній реакції згідно ударного механізму молекула горючого компонента газового середовища стикається з адсорбованою на поверхні молекулою іншого компонента газової суміші (кисню), утворюючи продукти реакції. Швидкість гетерогенно-каталітичної реакції на поверхні частинки каталізатора і на поверхні пор (маса, витрачена в хімічній реакції за одиницю часу на одиниці поверхні каталізатора), при вмісті в газоподібному середовищі горючого компонента в недоліку, прямо пропорційна відносній масовій концентрації цього компонента поблизу поверхні каталізатора Y_{fs} :

$$W_f = W_{fs} + W_{fv} = k_{\Sigma} \rho_{gs} Y_{fs}, \quad (9.1.1)$$

$$\rho_{gs} = \rho_{g0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right),$$

где W_f, W_{fs}, W_{fv} – сумарна швидкість каталітичної реакції по горючій речовині, на зовнішній поверхні і на поверхні пор, відповідно, в кг/(м²с); k_{Σ}, k, k_v – відповідно сумарна, дійсна константа і ефективна константа внутрішнього реагування горючого з киснем в м/с; T – температура поверхні

катализатора, K ; ρ_{gs} – густина газової суміші біля поверхні частинки, P – тиск, Па.

Константа швидкості гетерогенно-каталітичної реакції в цьому випадку є сумою констант реакції на зовнішній поверхні і усередині пір:

$$k_{\Sigma} = k + k_v. \quad (9.1.2)$$

Дійсна константа швидкості каталітичної реакції на поверхні пор і зовнішньої поверхні частинки катализатора збільшується зі зростанням температури за законом Арреніуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

де k_0 – передекспоненціальний множник в м/с; E – енергія активації в Дж/моль, R – універсальна газова стала, Дж/(моль К).

Задача теплопровідності при протіканні внутрішніх реакцій і на поверхні пористої частинки катализатора представимо у вигляді:

$$c_c \rho_c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^s} \frac{\partial}{\partial r^2} \left(r^s \lambda_c \frac{\partial T}{\partial r^2} \right) + q_{ch,p}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (9.1.3)$$

$$q_{ch,p} = Q_f \frac{\sum N_i S_i}{V_c} k \rho_{gs} Y_f = Q_f F_v k \rho_{gs} Y_f,$$

де s – коефіцієнт форми частинки (0 – пластина, 1 – циліндр, 2 – сфера), F_v – питома поверхня пор (відношення площі поверхні всіх пор до об'єму частинки), m^{-1} ; Q_f – тепловий ефект реакції, розрахований на кілограм горючого газу, Дж/кг; N_i – число пор з поверхнею S_i ; V_c – об'єм катализатора $q_{ch,p}$ – потужність хімічного тепловиділення на поверхні пор в одиниці об'єму частинки, Вт/м³.

В центрі частинки загальний тепловий потік дорівнює нулю:

$$-r^s \lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0.$$

З урахуванням протікання поверхневої реакції гранична умова ан зовнішній поверхні катализатора набере вигляду

$$-\lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=d/2} + q_{ch,s} = q_g + q_w,$$

$$q_w = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4), \quad q_{ch,s} = Q_f k \rho_{gs} Y_f, \quad q_g = \alpha (T - T_g), \quad \alpha = \beta c_g \rho_g L e^{1-m}$$

Задача спрощується, якщо врахувати співвідношення між коефіцієнтами теплопровідності газової суміші і твердого катализатора, а також між коефіцієнтами температуропровідності. У разі, коли коефіцієнт теплопровідності катализатора значно більше коефіцієнта теплопровідності газової суміші, можна нехтувати розподілом температури всередині катализатора,

тобто залежністю температури від координати. Це дозволяє провести усереднювання температури за об'ємом всього катализатора. В результаті рівняння нестационарного теплового балансу поруватого катализатора запишеться у вигляді

$$\frac{d}{6} c_c \rho_c \frac{dT}{dt} = q_{eff}, \quad T(t=0) = T_b. \quad (9.1.4)$$

$$q_{eff} = q_{ch} - q_h, \quad q_{ch} = q_{ch,s} + q_{ch,v}, \quad q_h = q_g + q_w,$$

$$q_{ch,v} = Q_f W_{fv}, \quad W_{fv} = k \rho_{gs} \frac{F_v d}{6} \langle Y_f \rangle_v = k_v \rho_{gs} Y_{fs},$$

де q_{eff} – ефективна щільність тепловиділення, Вт/м².

Для визначення швидкості внутрішнього реагування і профілю концентрація горючої речовини необхідно вирішити задачу внутрішньої дифузії:

$$\rho_c \frac{\partial Y_f}{\partial t} = \frac{1}{r^s} \frac{\partial}{\partial r^2} \left(r^s D_f \frac{\partial Y_f}{\partial r^2} \right) - W_f, \quad (9.1.5)$$

$$W_f = \frac{\sum N_i S_i}{V_c} k \rho_{gs} Y_f = F_v k \rho_{gs} Y_f$$

з граничними умовами всередині частинки

$$r^s D_v \rho_{gs} \frac{\partial Y_f}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0,$$

і на поверхні частинки

$$W_{fv} = D_v \rho_{gs} \frac{\partial Y_f}{\partial r} \Big|_{r=d/2}, \quad W_{fs} + W_{fv} = j_f, \quad W_{fs} = k \rho_{gs} Y_{fs}.$$

Використовуючи модель приведенної плівки, густина масового потоку горючого компонента j_f на поверхні катализатора (маса, що переноситься за одиницю часу до одиничної поверхні катализатора) з урахуванням перенесення маси за рахунок термодифузії [139] визначимо як:

$$j_f = \beta \rho_g \left((Y_f - Y_{fs}) + \frac{k_T}{T} (T - T_g) \cdot L e^m \right), \quad (9.1.6)$$

$$\beta = \frac{D_f Sh}{d}, \quad Sh = Nu_D, \quad T_{g*} = \frac{T + T_g}{2},$$

$$D_f = D_0 \left(\frac{T_{g*}}{T_0} \right)^n \cdot \frac{P_0}{P}, \quad \rho_g = \rho_{g0} \left(\frac{T_0}{T_{g*}} \right) \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right).$$

Оцінка дифузійного числа Біо

$$Bi_D = \frac{\beta r_s}{D_v} = \frac{D_f}{D_v} \frac{Sh}{2}$$

показує, що воно більше одиниці. Це означає, що не можна нехтувати розподілом концентрації горючої речовини всередині частинки каталізатора. З іншого боку відношення коефіцієнта внутрішньої дифузії горючого до коефіцієнта температуропровідності каталізатора більше одиниці. Це дозволяє розглядати задачу внутрішньої дифузії квазістаціонарною.

В результаті розв'язку квазістаціонарної задачі внутрішньої дифузії (9.1.5) для ефективної константи внутрішнього реагування k_v отримаємо:

$$k_v = \frac{D_v}{r_s} (Se_v \text{cth} Se_v - 1), \quad (9.1.7)$$

$$Se_v = \sqrt{\frac{kr_s^2 F_v}{D_v}} = \frac{r_s}{h}, \quad h = \sqrt{\frac{D_v}{kF_v}}, \quad (9.1.8)$$

де r_s – радіус зовнішньої поверхні частинки, м; D_v – коефіцієнт внутрішньої дифузії горючого газу всередині пор, м²/с, Se_v – число Семенова, яке визначає відносну роль хімічного реагування на поверхні пор до масопереносу горючого всередині пор частинки; h – товщина проникнення хімічної реакції всередину частинки.

Коефіцієнт внутрішньої дифузії горючого виражається через поруватість частинки і коефіцієнт дифузії горючої речовини в газовій фазі [139]:

$$D_v = \chi^2 \cdot D_f, \quad \chi = 1 - \frac{\rho}{\rho_{real}},$$

де χ – поруватість частинки (відношення об'єму пор до об'єму цілої частинки); ρ_{real} – дійсна густина матеріалу частинки.

Розглянемо дві області протікання хімічної реакції: внутрішня кінетична і дифузійна.

1) При невисоких температурах і малих діаметрах частинки спостерігається **внутрішня кінетична область**, для якої $Se_v < 0.55$. В цьому випадку

$$Se_v \text{cth} Se_v - 1 = Se_v \frac{\exp Se_v + \exp(-Se_v)}{\exp Se_v - \exp(-Se_v)} - 1 \approx \frac{1 + \frac{Se_v^2}{2}}{1 + \frac{Se_v^2}{6}} - 1 \approx \frac{Se_v^2}{3} \left(1 + \frac{Se_v^2}{6}\right)^{-1}.$$

Другим доданком в дужках можна знехтувати в порівнянні з одиницею. В результаті константа внутрішнього реагування лінійно зростає при збільшенні діаметру:

$$k_v = \frac{2D_v}{d} \frac{Se_v^2}{3} = k \frac{F_v d}{6}. \quad (9.1.9)$$

При $Se_v = 1$ помилка використання формули (9.1.9) складає 6%, і з точністю до 15% її можна застосовувати і для $Se_v < 1.5$.

2) Подальше збільшення температури і діаметру частинки може привести до зміщення кінетики хімічної реакції у внутрішню дифузійну **об-**

ласть, в якій виконуються умови $Se_v \gg 1$. Для $Se_v > 5$ маємо $\text{cth} Se_v = 1$. Отже, константа внутрішнього реагування в цьому випадку не залежить від діаметру частинки:

$$k_v = \frac{2D_v}{d} Se_v = \frac{2D_v}{d} \sqrt{\frac{kF_v d^2}{4D_v}} = \sqrt{kD_v F_v}. \quad (9.1.10)$$

Для $Se_v > 2$ і $Se_v < 5$ константу внутрішнього реагування можна приблизно описувати наступною залежністю, що показує обернено пропорційну залежність від діаметру частинки:

$$k_v = \frac{2D_v}{d} (Se_v - 1) = \frac{2D_v}{d} \left(\sqrt{\frac{kF_v d^2}{4D_v}} - 1 \right) = \sqrt{kD_v F_v} - \frac{2D_v}{d}. \quad (9.1.11)$$

Для сферичного каталізатора, що обдувається потоком газової суміші, залежність критерію Нуссельта від критерію Рейнольдса описується формулою Тимофесової-Сокольської, яка справедлива при $Re < 200$ [94].

$$Nu = 2 \left(1 + 0.08 Re^{2/3} \right), \quad Re = \frac{u \cdot d}{\nu_g},$$

$$\nu_g = \frac{\lambda_g}{c_g \cdot \rho_g} \text{Pr}, \quad \text{Pr} = \frac{\nu_g}{a_g}, \quad a_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g}.$$

При малих значеннях числа Re критерій Нуссельта для сфери прагне до граничного сталого значення $Nu = 2$.

При природній конвекції критерій Нуссельта визначається критерієм Грасфгофа [94]:

$$Nu = 2 + 0.42 (Gr \cdot \text{Pr})^{0.25}, \quad Gr = \frac{g d^3 \cdot (T - T_g)}{\nu_g^2 \cdot T_0}.$$

Поверхнева відносна масова концентрація горючого газу, що знаходиться в повітрі в неоліку, визначається з умови рівності швидкості хімічної реакції по горючому і густини масового потоку його до поверхні частинки:

$$k_{\Sigma} \rho_{gs} Y_{fs} = \beta \rho_g \left[(Y_f - Y_{fs}) + \frac{k_T}{T} (T - T_g) \right] \cdot \left(\frac{D_f}{a_g} \right)^b,$$

вирішення якого представимо у вигляді:

$$Y_{fs} = Y_f (1 + \psi_T) \left(1 + \frac{k_{\Sigma} \cdot \rho_{gs}}{\beta \cdot \rho_g} \right)^{-1} = Y_f (1 + \psi_{td}) \cdot (1 + Se)^{-1}, \quad (9.1.12)$$

$$Se = \frac{k_{\Sigma} \cdot \rho_{gs}}{\beta \cdot \rho_g}, \quad \psi_T = \frac{(T - T_g)}{T} Le^n (2 - n),$$

де Se – кінетичне число Семенова, $Le = D_f/a_g$ – критерій Льюїса, ψ_T – поправка на термодифузію (збільшення концентрації за рахунок різниці температур).

Таким чином, чим більше критерій Льюїса тим, як випливає з (9.1.6), більше внесок термодифузії в загальний процес масопереносу горючого компонента, що найбільш істотний при каталітичному окисленні водню.

§ 9.2. Стаціонарні стійкі і критичні стани

Розглянемо всі стаціонарні стани (стійкі і критичні) по температурі каталізатора, що визначаються концентрацією горючого компонента. Для цього проаналізуємо залежність концентрації горючого від температури каталізатора, отриману з умови стаціонарності (9.1.4):

$$Y_f = \left(\frac{\beta}{k + k_v} + 1 \right) \left(\frac{c_g(T - T_g)}{Q_f Le^{1-m}} + \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{Q_f \beta \rho_g} \right). \quad (9.2.1)$$

Температура каталітичного горіння і низькотемпературного окислення росте із зростанням концентрації окислювача (рис 9.1). Можна показати, що на стаціонарній залежності $Y_f(T)$, максимум характеризує критичну умову самозаймання газів (точки і), а мінімум – критичну умову самовільного погасання (точка е).

В інтервалі $Y_{fi} < Y_f < Y_{fe}$ спостерігається аномальне зменшення стаціонарної температури каталізатора зі зростанням концентрації аміаку Y_f (нестійкі критичні стани, що відповідають критичній початковій температурі каталізатора T_{bi}). При початковій температурі каталізатора більшій, ніж на стаціонарній кривій $Y_f(T_{bi})$, температура каталізатора з часом ростиме поки не досягне стійкої температури каталітичного горіння. Якщо взяти почат-

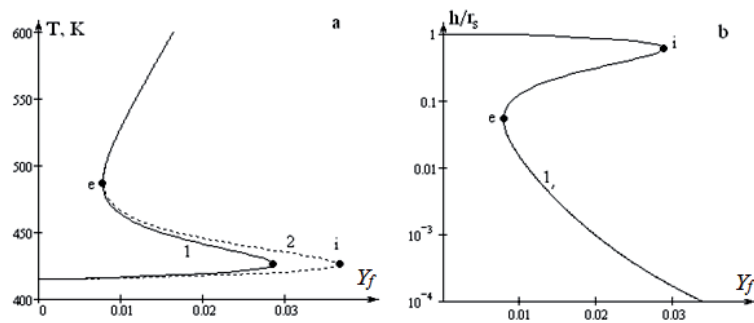


Рис. 9.1. Залежності а) стаціонарної температури і б) товщини проникнення реакції в пори від концентрації горючого з врахуванням (крива 1) і без врахування (крива 2) поруватості: діаметр $d_* = 1000$ мкм при $T_g = 420$ К, $T_w = 293$ К, $F_v = 10^3$ м⁻¹, $\chi = 0.1$

Таблиця 9.1. Вплив поруватості частинки каталізатора на критичне значення концентрації аміаку (в %) в повітрі для частинки $d_* = 1000$ мкм

Поруватість	Розрахунок k_v по формулі	$T_g = 420$ К, $T_w = 293$ К ($T_i = 426$ К)		$T_g = 400$ К, $T_w = 293$ К ($T_i = 406$ К)	
		Сущільна частинка ($F_v = 0$)	–	3.65	–
Порувата частинка ($F_v = 10^3$ м ⁻¹)	(9.1.7)	2.86	$Se_v = 1.7$ по (9.1.8)	16.5	$Se_v = 0.6$ по (9.1.8)
	(9.1.9)	2.76		16.4	
	(9.1.10)	2.34		8.87	
	(9.1.11)	2.98		–	
Порувата частинка ($F_v = 10^4$ м ⁻¹)	(9.1.7)	1.55	$Se_v = 6.2$ по (9.1.8)	6.00	$Se_v = 2.2$ по (9.1.8)
	(9.1.9)	0.92		5.11	
	(9.1.10)	1.42		4.12	
	(9.1.11)	1.55		6.31	

кову температуру $T_b < T_{bi}$, то температура каталізатора зменшуватиметься, наближаючись до температури низькотемпературного окислення.

Поруватість каталізатора знижує критичне значення концентрації для займання аміаку в повітрі на частинці каталізатора. При цьому хімічна реакція в низькотемпературній області аж до точки самозаймання протікає практично в усьому обсязі каталізатора, про що говорить близькість числа Se_v до одиниці (табл. 9.1, рис. 9.1b). Критичне значення концентрації при погасанні практично не залежить від поруватості каталізатора.

Використовувати вираз (9.1.7) для аналітичного пошуку критичних умов складно. Як видно з табл. 9.1 в залежності від питомої поверхні пор частинки і температури навколишньої газової суміші можна використовувати наближені залежності (9.1.9), (9.1.10) і (9.1.11) для визначення критичних умов. При значеннях $Se_{vi} < 2$ задовільно працює залежність (9.1.9) для константи внутрішнього реагування. При $Se_{vi} > 2$ – залежність (9.1.11). Зі зменшенням температури газової суміші (всього на 20 К) величина внутрішнього числа Семенова в критичній точці знижується в 3 рази.

На рис. 9.2 представлені критичні умови займання аміаку в повітрі на частинці каталізатора в залежності від розміру частинки при різних її поруватості, як сукупність всіх точок, що відповідають екстремумам функції (9.2.1).

Врахування тепловтрат випромінюванням приводить до появи верхньої межі по діаметру для області самозаймання газів на поверхні частинки каталізатора. Використання поруватого каталізатора, навіть з невеликою питомою поверхнею пор (наприклад, 10^3 м⁻³) приводить до істотного пониження мінімального критичного значення концентрації горючого компонента, вище за яку відбувається його каталітичне займання на по-

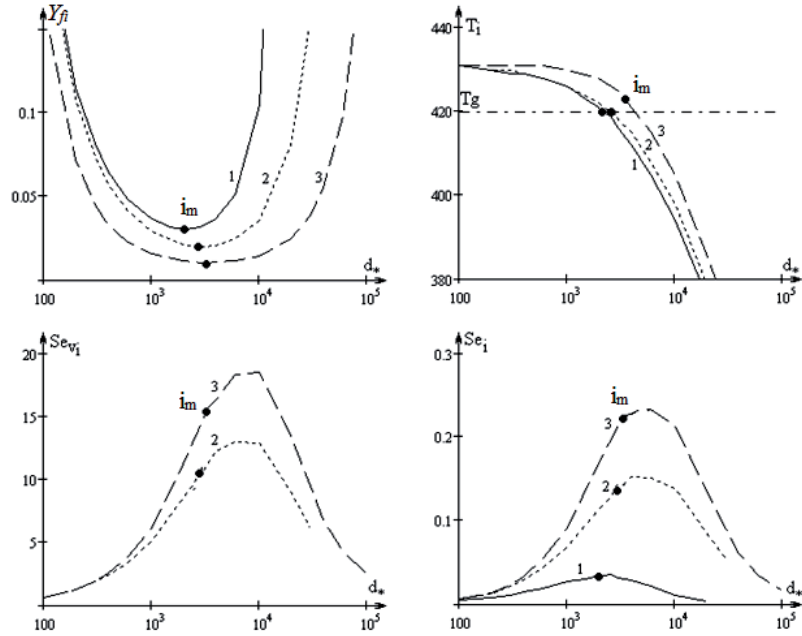


Рис. 9.2. Залежності а) критичної концентрації горючого і б) критичної температури каталізатора, с) внутрішнього числа Семенова і d) числа Семенова від діаметра при $T_g = 420$ К, $T_w = 293$ К.

Криві: 1 – суцільна частинка, 2 – порувата, $F_v = 10^3 \text{ м}^{-1}$, $\chi = 0.1$; 3 – пориста, $F_v = 10^4 \text{ м}^{-1}$, $\chi = 0.1$.

верхні каталізатора. Відповідний діаметр при підвищенні поруватості зростає.

Відзначимо, що критичні умови самозаймання відповідають зовнішній кінетичній області протікання хімічної реакції і внутрішній дифузійній області (для $d_* > 300$ мкм величина $Se_v > 2$). Це дозволяє для визначення параметрів точки мінімуму (т. i_m) використовувати залежність (9.1.10) для задання константи внутрішнього реагування.

З урахуванням поруватості каталізатора умова стаціонарності:

$$Q_f Y_f \rho_g \left(k + \sqrt{k D_v F_v} - \frac{2 D_v}{d} \right) = \alpha (T - T_g) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4). \quad (9.2.2)$$

Зробимо заміну в доданку, що враховує поруватість зразку:

$$\frac{2 D_v}{d} = b \alpha, \text{ де } b = \frac{D_v}{3 \lambda_g Nu}.$$

Таблиця 9.2. Вплив пористості частинки каталізатора на граничні критичні умови самозаймання аміаку в повітрі ($T_g = 420$ К)

	$F_v = 10^3 \text{ м}^{-1}$		$F_v = 10^4 \text{ м}^{-1}$	
	$Se_{v_{i_m}} = 10.9$, з рис. 9.2		$Se_{v_{i_m}} = 15.1$, з рис. 9.2	
	значення по рис. 9.2	розв'язок (9.2.3), (9.2.4)	значення по рис. 9.2	розв'язок (9.2.3), (9.2.4)
$Y_{f_{i_m}}$	0.0199	0.0243	0.0104	0.0114
d_{*i_m} , мкм	2950	2320	3350	3350

Таким чином, умова стаціонарності

$$Q_f Y_f \rho_g \left(k + \sqrt{k D_v F_v} - b \alpha \right) = \alpha (T - T_g) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4).$$

Для визначення точки мінімуму критичних умов скористаємося умовою $\frac{\partial q_{ch}}{\partial \alpha} = \frac{\partial q_h}{\partial \alpha}$, де q_{ch} і q_h – ліва і права частина рівняння (9.2.2). Отже

$$-Q_f Y_f \rho_g b = (T - T_g).$$

Температура для точки мінімуму (точка i_m , граничного займання):

$$T_{i_m} = T_g - \frac{Q_f Y_f \rho_g D_v}{3 \lambda_g Nu}.$$

Зазвичай величина від'ємника досить мала, що приводить до відмінності T_{i_m} від температури газової суміші T_g на 1 К. Це дозволяє вважати $T_{i_m} \approx T_g$. Підстановка в (9.2.1) дає можливість отримати концентрацію горючого газу, що відповідає точці мінімуму (т. i_m):

$$Y_{f_{i_m}} = \frac{\varepsilon \sigma (T_g^4 - T_w^4)}{Q_f \rho_g k_0} \left(1 + \sqrt{\frac{D_v F_v}{k(T_g)}} - \frac{2 D_v}{d \cdot k(T_g)} \right)^{-1} \exp \left(\frac{E}{RT_g} \right). \quad (9.2.3)$$

Для визначення критичного діаметру в точці мінімуму скористаємося умовою $\frac{\partial q_{ch}}{\partial T} = \frac{\partial q_h}{\partial T}$:

$$Q_f Y_f \rho_g \left(k + \frac{1}{2} \sqrt{k D_v F_v} \right) \cdot \frac{E}{RT^2} = \alpha + 4 \varepsilon \sigma T^3.$$

Використовуючи $T_{i_m} \approx T_g$ і (9.2.1), шуканий діаметр знаходиться з умови:

$$\varepsilon \sigma (T_g^4 - T_w^4) \left(\frac{k + \frac{1}{2} \sqrt{k D_v F_v}}{k + \sqrt{k D_v F_v} - b \alpha} \right) = \frac{\alpha R T_g^2}{E} + 4 \varepsilon \sigma T_g^3 \frac{R T_g^2}{E}.$$

$$i \frac{1}{d} \cdot \frac{\lambda_g Nu RT_g^2 / E}{\varepsilon T_g^4} \Big|_{i_m} = \left(1 - \frac{T_w^4}{T_g^4} \right) \left(\frac{k(T_g) + \frac{1}{2} \sqrt{k(T_g) D_v F_v}}{k(T_g) + \sqrt{k(T_g) D_v F_v} - \frac{2D_v}{d}} \right) - \frac{4RT_g}{E}. \quad (9.2.4)$$

В табл. 9.2 приводяться порівняння значень для концентрацій горючого і діаметру частинки каталізатора, що характеризують граничні умови займання, отримані по формулах (9.2.3) і (9.2.4).

Порівняння отриманих формул з аналогічними (7.5.6), коли реагування в порах не враховувалося, дозволяє встановити множник, який визначає вплив поруватості на граничні значення концентрації домішки і діаметру частинки каталізатора:

$$Y_{f_m} \sim \left(1 + \sqrt{\frac{D_v F_v}{k(T_g)}} - \frac{2D_v}{d \cdot k(T_g)} \right)^{-1} i \frac{1}{d_m} \sim \left(\frac{k(T_g) + \frac{1}{2} \sqrt{k(T_g) D_v F_v}}{k(T_g) + \sqrt{k(T_g) D_v F_v} - \frac{2D_v}{d}} \right). \quad (9.2.5)$$

Видно, що зі зростанням питомої поверхні пір значення Y_{f_m} зменшуються. Вплив поруватості χ матеріалу каталізатора, згідно (9.2.5) більш складніший.

§9.3. Вплив пористості каталізатора на період індукції

На рис. 9.3 приведені часові залежності температури каталізатора T і числа Семенова Se при каталітичному окисненні аміаку з врахуванням і без урахування поруватості частинки для випадку каталітичного займання. Видно, що наявність поруватості частинки, що природно, приводить до зменшення часу виходу на високотемпературний режим окислення (період індукції).

Весь час можна розбити на три частини.

Перша частина – інертний розігрів. Число Семенова вкрай мале, що говорить про малу частку хімічного тепловиділення.

Друга частина – розігрів частинки за рахунок хімічного тепловиділення при протіканні хімічної реакції в кінетичній області.

Третя стадія – розігрів частинки за рахунок хімічного тепловиділення при протіканні хімічної реакції в дифузійній області.

Вплив поруватості показаний в табл. 9.3. Зменшення першої стадії із зростанням пористості пояснюється зменшенням верхньої межі цієї стадії. За рахунок пористості хімічна реакція підключається раніше, ніж для щільної частинки.

Зменшення другої стадії пов'язане з істотною роллю внутрішнього реагування при протіканні хімічної реакції в кінетичній області.

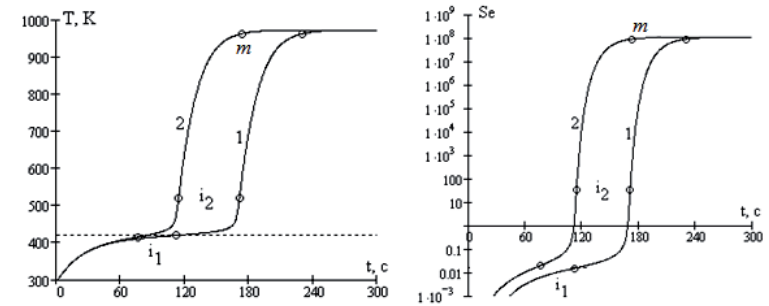


Рис. 9.3. Часові залежності а) температури платинової частинки і б) числа Семенова при концентрації аміаку $Y_f = 6.0\%$ для $T_g = 420$ К, $T_w = 293$ К, $T_b = 293$ К, $d/Nu = 1000$ мкм. 1 – суцільна частинка, 2 – порувата частинка $F_v = 10^3$ м⁻¹, $\chi = 0.1$

Таблиця 9.3. Вплив поруватості на тривалість стадій періоду індукції $Y_f = 6.0\%$, $T_g = 420$ К, $T_w = 293$ К, $T_b = 293$ К, $d_s = 1000$ мкм, $\chi = 0.1$

$F_v, \text{м}^{-1}$	$t_1, \text{с}$	$t_2, \text{с}$	$t_3, \text{с}$	$t_{\text{inds}}, \text{с}$	$T_1, \text{К}$	$T_3, \text{К}$
0	111.6	59.1	58.8	229.5	420	965
10^3	75.9	38.1	58.8	172.8	415	965
10^4	53.7	29.1	58.8	141.6	407	965
10^5	34.8	24	58.8	117.6	388	965
10^6	22.50	19.8	59.1	101.4	367	965

Третя стадія не залежить від поруватості частинки. Горючий компонент не потрапляє всередину частинки при протіканні хімічної реакції в дифузійній області.

Розділ 10. УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ПО КАТАЛІТИЧНОМУ ГОРІННЮ МАЛИХ ГАЗОВИХ ДОМІШОК

§10.1. Безрозмірні величини

Для визначення вмісту горючого в газовій суміші використовується відносна молярна концентрація Y_f (відношення кількості молей горючого газу до суми кількостей молей газоподібних компонентів газової суміші), яка пов'язана з відносною масовою концентрацією Y_f через молярні маси пального M_f і газової суміші M_g : $Y_f = Y_f M_g / M_f$.

Для узагальненого безрозмірного опису зручно використовувати [111, 112] безрозмірний **температурний перепад** (температура Франк-Каменецького):

$$\theta = \frac{T - T_g}{RT_g^2/E} \quad \text{або} \quad \theta = \frac{\bar{T} - \bar{T}_g}{\bar{T}_g^2};$$

безрозмірну **температуру частинки** $\bar{T} = \frac{RT}{E}$; **температуру стінок установки** $\bar{T}_w = \frac{RT_w}{E}$; **температуру газової суміші** $\bar{T}_g = \frac{RT_g}{E}$; **ефективну температуру**

$$\bar{T}_Q = \frac{RQ_f Y_f}{Ec_g} Le^{1-m},$$

що є різницею між стаціонарною температурою каталітичного горіння і температурою газової суміші.

Безрозмірний «діаметр» частинки, що враховує теплообмін з навколишньою газовою сумішшю, визначимо з рівності при температурі газової суміші питомої потужності хімічного тепловиділення і густини теплового потоку конвекцією:

$$\delta = \frac{d}{Nu} \frac{Q_f Y_f \rho_g k_0}{\lambda_g RT_g^2/E} \exp\left(-\frac{E}{RT_g}\right).$$

Для врахування ролі теплообміну випромінюванням введемо **ефективний коефіцієнт випромінювальної здатності**

$$\varepsilon_* = \frac{\varepsilon \sigma T_g^4}{Q_f Y_f \rho_g k_0} \exp\left(-\frac{E}{RT_g}\right),$$

де ε – коефіцієнт чорноти поверхні каталізатора.

Тоді **дифузійно-кінетичне співвідношення** запишеться таким чином

$$Se = \frac{k}{\beta} = \delta \xi \exp\left(\frac{\theta}{1 + \bar{T}_g \theta}\right), \quad \xi = \frac{\bar{T}_Q}{\bar{T}_g^2}.$$

У разі, коли число Біо $Bi \ll 1$ і відношення чисел Фур'є газової суміші і частинки $Fo_g \gg Fo_c$, динаміка зміни температури частинки каталізатора, перетворюючи (3.1.11) в безрозмірний вигляд, описується рівнянням:

$$\delta \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \bar{q}_{eff}, \quad \theta(t=0) = \theta_b, \quad (10.1.1)$$

$$\bar{q}_{eff} = \bar{q}_{ch} - \bar{q}_h, \quad \bar{q}_h = \bar{q}_w + \bar{q}_g, \quad \bar{q}_{ch} = \frac{1}{1 + Se} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta}\right),$$

$$\bar{q}_w = \varepsilon_* \left((1 + \gamma_g \theta)^4 - (\gamma_w / \gamma_g)^4 \right), \quad \bar{q}_g = \frac{1}{\delta} \theta.$$

Тут \bar{q}_{ch} описує тепловиділення при каталітичному окисленні горючих газів на одиниці поверхні каталізатора в одиницю часу; \bar{q}_g і \bar{q}_w – теплообмін в одиницю часу одиниці поверхні з навколишнім газом і холодними стінками установки (кімнати)

§10.2. Аналіз стійкості стаціонарних станів

Проведемо аналіз стійкості стаціонарних режимів для випадку протікання однієї реакції. Він мало відрізняється від аналізу, проведеного в параграфі 3.3.

На рис. 10.1 представлені залежності часової похідної температури або ефективної густини тепловиділення \bar{q}_{eff} (права частина рівняння (10.1.1)) від температури і при різних значеннях концентрацій горючого Y_f . Точки o та m характеризують, відповідно, стійкі низько- і високотемпературні стаціонарні стани, які описуються умовами

$$\bar{q}_{eff} = 0, \quad \left. \frac{\partial \bar{q}_{eff}}{\partial \theta} \right|_{o,m} < 0.$$

При будь-яких малих змінах температури частинки каталізатора поблизу цих точок вона прагне до свого стаціонарного значення.

В критичних точках i і e , відповідні критичним умовам займання і погасання (рис. 10.1a, 10.1c), виконуються умови

$$\bar{q}_{eff} = 0, \quad \left. \frac{\partial \bar{q}_{eff}}{\partial \theta} \right|_{i,e} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 \bar{q}_{eff}}{\partial \theta^2} \right|_i > 0, \quad \left. \frac{\partial^2 \bar{q}_{eff}}{\partial \theta^2} \right|_e < 0.$$

Нестійка стаціонарна точка i визначає критичну умову займання: при значеннях концентрації пального в газовій суміші $Y_f > Y_{fi}$ каталізатор самовільно переходить з низькотемпературного на високотемпературний режим окислення (рис. 10.1b). Точка e відповідає критичній умові погасання: при значеннях концентрації $Y_f < Y_{fe}$ каталізатор самовільно перехо-

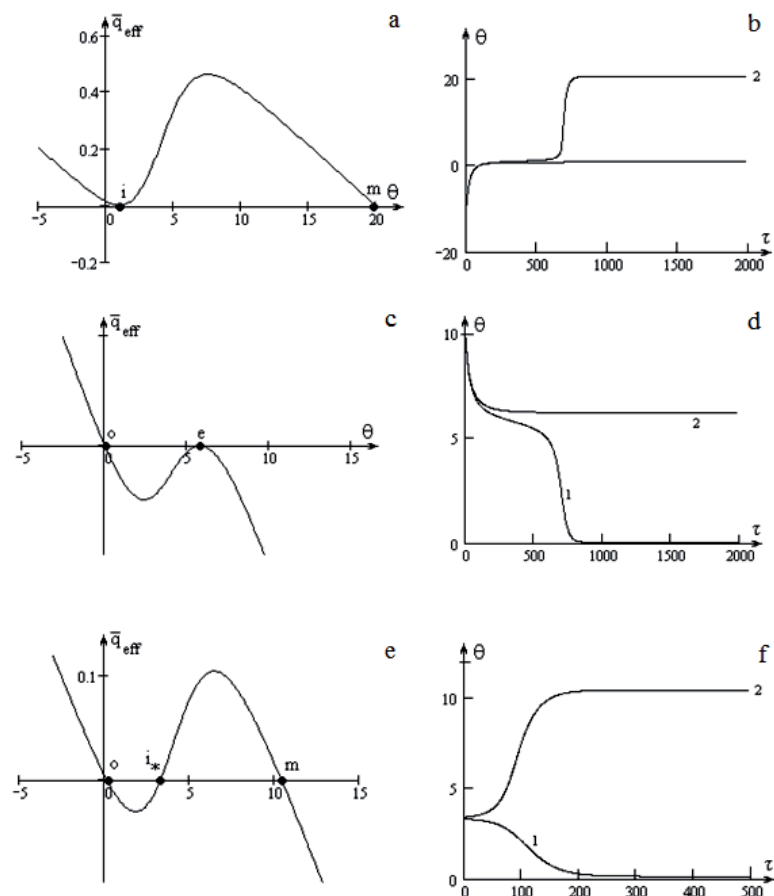


Рис. 10.1. Ілюстрація каталітичного займання (а, б), погасання (с, д) і запалювання (е, ф) газів ($\varepsilon_s = 0.007$, $\bar{T}_g = 0.0264$; $\bar{T}_w = 0.0175$, $\bar{T}_Q = 0.765$, $\delta = 24.4$).

- а), с) е) Залежність ефективної густини тепловиділення від температури
 а) $Y_f = 0.0189$, с) $Y_f = 0.00715$, е) $Y_f = 0.01$.
 б), д) ф) Нестационарні часові залежності температури частинки каталізатора
 б) $\theta_b = -10$. 1) $Y_f = 0.0185$, 2) $Y_f = 0.0195$.
 д) $\theta_b = 10$. 1) $Y_f = 0.0071$, 2) $Y_f = 0.0072$.
 ф) $Y_f = 0.01$, 1) $\theta_b = 3.3$, 2) $\theta_b = 3.4$.

дитиме з високотемпературного на низькотемпературний режим окислення (рис. 10.1д).

В інтервалі значень концентрацій $Y_{fe} < Y_f < Y_{fi}$ (гістерезисна область, рис. 10.1е) існує три стаціонарні стани. Критична нестійка стаціонарна точка вимушеного займання i_* (рис. 10.1е), яка описується умовами

$$\tilde{q}_{eff} = 0, \quad \left. \frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \theta} \right|_{i_*} > 0,$$

характеризує критичне значення початкової температури каталізатора θ_{bcr} і параметри, які відповідають цій температурі: діаметр каталізатора і концентрація горючого газу. При початковій температурі нижче θ_{bcr} на поверхні частинки каталізатора йде низькотемпературне окислення, при значеннях початкової температури більше θ_{bcr} через деякий час настає високотемпературне каталітичне окислення (рис. 10.1ф).

§10.3. Критичні умови високотемпературного тепломасообміну частинки каталізатора для каталітичної реакції першого порядку

Одним з перших, хто в явному вигляді розглянув математичну теорію критичних явищ тепломасообміну і отримав критичні умови гетерогенного займання і погасання частинок для реакцій першого порядку з урахуванням масопереносу до її поверхні був Франк-Каменецький [32]. В запропонованій моделі Франк-Каменецьким використано лінійне представлення температурного показника ступеня в експоненті Арреніуса, засноване на припущенні невеликого попереднього розігріву перед займанням в порівнянні з температурою газового середовища. Це припущення справедливе при описанні критичних умов при достатньо великих самоприскореннях екзотермічної хімічної реакції ($E/RT_g \gg 1$) та великих теплових ефектах ($Q_f Y_f / c_g T_g \gg 1$).

Розглянемо всі стаціонарні стани, які утворюються в результаті зміни параметра δ , які приводить до зміни стаціонарної температури частинки θ_{st} . При цьому повинна виконуватися умова стаціонарності. Тобто сукупність стаціонарних станів описується диференціальним рівнянням:

$$\frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \theta} \partial \theta + \frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \delta} \partial \delta = 0 \quad \text{або} \quad \frac{\partial \delta}{\partial \theta} = - \frac{\frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \theta}}{\frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \delta}}.$$

В критичних точках i та e , що відповідають каталітичному займанню і погасанню, виконується умова Семенова $\partial \tilde{q}_{eff} / \partial T = 0$ і, так як величина $\partial \tilde{q}_{eff} / \partial \delta$ завжди додатна (неважко перевірити), $\partial \delta / \partial \theta = 0$ при умові сталості концентрації горючого компоненту. Неважко показати, що точка i – ма-

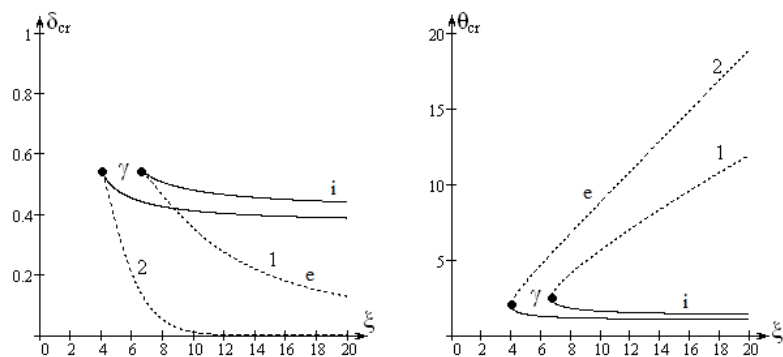


Рис. 10.2. Залежність критичних значень безрозмірного діаметра $\delta_{i,e}$ (а) і температури $\theta_{i,e}$ (б) від параметру ξ при $\gamma_g = 0.1$:

- 1) залежності (10.3.3) та (10.3.4); 2) залежності (10.3.5).
 — критичні значення, що відповідають займанню,
 - - - - критичні значення, що відповідають погасанню.

ксимум на залежності безрозмірного діаметру від стаціонарної температури частинки, а точка **e** – мінімум. Точки стаціонарного низькотемпературного (окислення, точка **o**) і високотемпературного (горіння, точка **m**) каталітичного окислення характеризуються умовою $\partial \tilde{q}_{eff} / \partial \theta < 0$ і, отже, умовою $\partial \delta / \partial \theta > 0$.

З умови стаціонарності $\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = 0$ з (10.1.1), нехтуючи тепловтратами випромінюванням $\epsilon_s = 0$, і виділяючи окремо δ , маємо:

$$\delta = \theta \left(1 - \frac{\theta}{\xi} \right)^{-1} \exp \left(- \frac{\theta}{1 + \bar{T}_g \theta} \right). \quad (10.3.1)$$

Франк-Каменецький в [32], застосовуючи знаменитий розклад експоненти Арреніуса ($\bar{T}_g \theta \ll 1$), аналізує критичні умови займання і погасання, досліджуючи умову стаціонарності у виді

$$\delta = \theta \left(1 - \frac{\theta}{\xi} \right)^{-1} \exp(-\theta). \quad (10.3.2)$$

Розглянемо, яким чином позначається на критичних умовах тепломаообміну частинки з газом припущення $\bar{T}_g \theta \ll 1$. Врахування параметра \bar{T}_g в експоненті Арреніуса обмежує значення експоненти, яка визначає частку активних молекул, здатних прореагувати.

Для визначення критичних умов скористаємося умовою екстремуму на залежності $\delta(\theta)$: $\frac{\partial \delta}{\partial \theta} = 0$. В результаті застосування його для (10.3.1) отримаємо квадратне рівняння для визначення критичних температур, розв'язок якого

$$\theta_{i,e} = \frac{1}{\bar{T}_g^2 + \frac{1}{\xi}} \left(\frac{1}{2} - \bar{T}_g \mp \frac{1}{2} \sqrt{1 - 4\bar{T}_g - \frac{4}{\xi}} \right). \quad (10.3.3)$$

З обліком (10.3.1) безрозмірний критичний діаметр рівний

$$\delta_{i,e} = \theta_{i,e} \left(1 - \frac{\theta_{i,e}}{\xi} \right)^{-1} \exp \left(- \frac{\theta_{i,e}}{1 + \bar{T}_g \theta_{i,e}} \right). \quad (10.3.4)$$

Знак «+» в (10.3.3) відповідає каталітичному погасанню а «-» – займанню.

Застосування умови екстремуму до залежності (10.3.2) дає наступні значення критичних параметрів:

$$\begin{cases} \theta_{i,e} = \frac{\xi}{2} \left(1 \mp \sqrt{1 - \frac{4}{\xi}} \right), \\ \delta_{i,e} = \theta_{i,e} \left(1 - \frac{\theta_{i,e}}{\xi} \right)^{-1} \exp(-\theta_{i,e}). \end{cases} \quad (10.3.5)$$

Як видно з рис. 10.2, існує мінімальне значення параметра ξ (що відповідає деякій мінімальній концентрації горючого компонента або максимальній температурі газової суміші), при якій відбувається виродження критичних умов при займанні і погасанні. Це можливо, як випливає з аналізу (10.3.3), при рівності нулю виразу під коренем:

$$\xi_\gamma = \frac{4}{1 - 4\bar{T}_g}. \quad (10.3.6)$$

Так, як $\bar{T}_g > 0$ то на частинці може відбутися каталітичне займання домішок газів тільки при $\xi_\gamma > 4$.

Таким чином умова (10.3.6), яка називається **умовою самоприскорення** каталітичної реакції, визначає необхідну умова спостереження каталітичного займання газів.

Застосування розкладу Франк-Каменецького експоненти Арреніуса дає значення $\xi_\gamma = 4$, яке є мінімальним в більш загальному випадку.

Підстановка (10.3.6) в (10.3.4) і (10.3.3) дасть значення $\delta_i = \delta_e = \delta_\gamma$ і $\theta_i = \theta_e = \theta_\gamma$ в точці виродження:

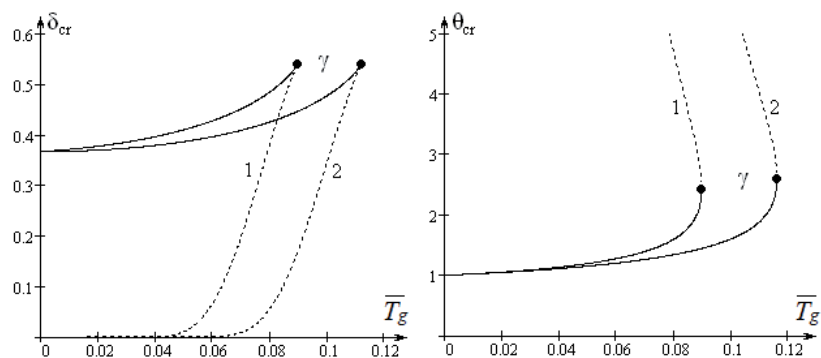


Рис. 10.3. Залежність критичних значень безрозмірного діаметра $\delta_{i,e}$ (а) і температури $\theta_{i,e}$ (б) від безрозмірної температури газу γ_g при $\gamma_Q = 0.5$:

- 1) залежності (10.3.3) та (10.3.4); 2) залежності (10.3.3).
 ——— критичні значення, що відповідають займанню,
 - - - - - критичні значення, що відповідають погасанню.

$$\delta_\gamma = \frac{4}{e^2}, \quad \theta_\gamma = \frac{2}{1 - 2\bar{T}_g}.$$

Зі зростанням температури газової суміші δ_γ залишається незмінним, а θ_γ зростає. Нехтування γ_g в експоненті Арреніуса приводить до того ж результату для δ_γ та до значення температури $\theta_\gamma = 2$.

При займанні критерій Семенова, що є відношенням дифузійного і кінетичного опорів ($Se = k/\beta$) та вказує на область протікання хімічної реакції, менше одиниці. Це означає, що лімітуючою стадією хімічного перетворення є саме хімічне перетворення. Критерій Семенова в точці вирождення зменшується з ростом параметра \bar{T}_g :

$$Se_\gamma = 1 - 4\bar{T}_g.$$

В разі підходу Франк-Каменецького ця величина стала і рівна $Se_\gamma = 1$.

Представляючи з (10.3.6) параметр $\xi = \frac{\bar{T}_Q}{\bar{T}_g^2}$, визначимо граничні значення безрозмірних параметрів, пов'язаних безпосередньо з концентрацією горючого компонента γ_Q і температурою газової суміші γ_g при сталому значенні іншого параметра:

$$\bar{T}_{gr} = \frac{1}{2(1 + \sqrt{1 + 1/\bar{T}_Q})}, \quad \bar{T}_{Qr} = \frac{4\bar{T}_g^2}{1 - 4\bar{T}_g}. \quad (10.3.7)$$

Так, як безрозмірна величина ξ залежить і від концентрації горючого компонента і температури газової суміші, розглянемо яким чином від них залежать безрозмірні параметри, що визначають умови каталітичного займання і погасання. На рис. 10.3 представлені залежності $\delta_{i,e}(\gamma_g)$ і $\theta_{i,e}(\gamma_g)$. Як і виходить з (10.3.7), із зростанням величини γ_{Qr} (при великих теплових ефектах реакції або великому вмісті горючого газу) температура газової суміші, при якій відбувається вирождення критичних умов, зростає. При зменшенні температури газової суміші критичні значення безрозмірних діаметру δ і температури θ , що відповідають займанню, прагнуть до сталих значень, рівних

$$\delta|_{\gamma_g \rightarrow 0} \rightarrow e^{-1}, \quad \theta|_{\gamma_g \rightarrow 0} \rightarrow 1.$$

Таким чином, показана необхідність враховувати в розкладанні експоненти Арреніуса параметр γ_g , що пов'язане з обмеженістю частки активних молекул, здатних прореагувати. Це помітно позначається на критичних параметрах при займанні і погасанні, а також на умові їх вирождення.

§10.4. Узагальнення даних по температурах каталітичного горіння домішок газів в повітрі

Нагрів каталізатора електричним струмом, запропоноване Франк-Каменецьким [32], можна штучно включити в ефективну температуру газового середовища:

$$T_{g^*} = T_g + \frac{4I^2}{\pi^2 d^2} \frac{\eta}{D_f \rho_g c_{pg} Le^{-1+m} Sh}.$$

В цьому випадку всі критичні і стійкі режими тепломасообміну можна описати залежністю концентрації горючого газу від стаціонарної температури каталізатора (рис. 10.4а):

$$Y_f = \frac{\beta c_g \rho_g Le^{-1+m}}{Q_f k \rho_{gs} (1 + \psi_T)} (T - T_{g^*}) \left(1 + \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g} \right).$$

або

$$Y_f = \frac{c_g (T - T_{g^*})}{Q_f Le^{-1+m} (1 + \psi_T)} \left(1 + \frac{\beta \rho_g}{k \rho_{gs}} \right). \quad (10.4.1)$$

При високотемпературному каталітичному окисленні хімічна реакція протікає практично в дифузійній області $k \rho_{gs} \gg \beta \rho_g$. Тому стаціонарний рівень високотемпературного розігріву каталізатора при протіканні однієї

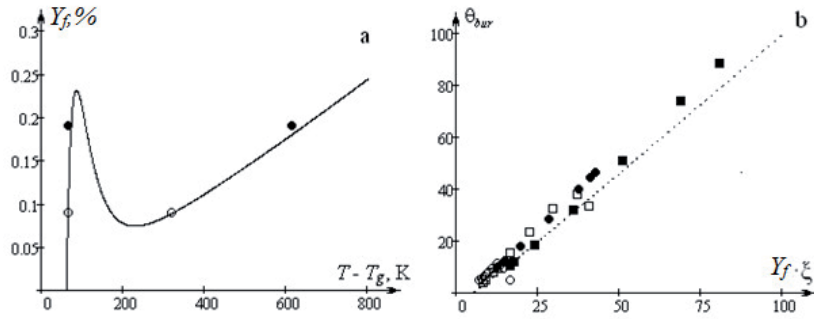


Рис. 10.4. а) Залежність концентрації водню в повітрі від стаціонарної температури каталізатора. Розрахунок по (10.4.1).

б) Залежність безрозмірної температури каталітичного горіння від параметру $Y_f \xi$ для повітря. Пунктир – розрахунок по (10.4.2). Експеримент [32, 89]:

$$\circ - Y_{H_2v} = 1.3\%, \bullet - Y_{H_2v} = 2.75\%, \square - Y_{NH_3v} = 3.1\%, \blacksquare - Y_{NH_3v} = 5.2\%$$

реакції в дифузійній області, згідно класичним уявленням, визначається тільки концентрацією горючої речовини в газі:

$$T_{bur} = T_{g^*} + \frac{Q_f Le^{1-m}}{c_g} Y_f (1 + \psi_T). \quad (10.4.2)$$

В безрозмірних координатах дану залежність представимо у вигляді:

$$\theta_{bur} = \xi Y_f. \quad (10.4.3)$$

Лінійна залежність між температурою каталітичного горіння і концентрацією горючої компоненти в повітрі (рис.4.4б) дозволяє використовувати платиновий дріт в якості первинного перетворювача [97, 113].

§10.5. Критичні умови каталітичного займання і погасання без урахування теплообміну випромінюванням

Кінетична область ($k/\beta \ll 1$) без урахування тепловтрат на випромінювання ($q_w = 0$). В даному випадку з умови стаціонарності (10.1.1), тобто $q_{eff} = 0$, слідує залежності концентрації пального і діаметру частинки від стаціонарної температури каталізатора:

$$Y_f = \frac{\theta}{\delta} \exp\left(-\frac{\theta}{1 + \bar{T}_g \theta}\right), \quad \delta = \frac{\theta}{Y_f} \cdot \exp\left(-\frac{\theta}{1 + \bar{T}_g \theta}\right).$$

Використовуючи умову екстремуму

$$((\partial Y_f / \partial \theta)_{\delta=const} = 0 \text{ або } (\partial \delta / \partial \theta)_{Y_f=const} = 0)$$

отримаємо рівняння для критичного значення температури:

$$\theta_{i,e} = (1 + \bar{T}_{gi,e} \theta_{i,e})^2.$$

Застосування до отриманого виразу додаткової умови екстремуму $\partial \bar{T}_{gi,e} / \partial \theta_{i,e} = 0$ дає в результаті параметри виродження критичних умов:

$$\theta_\gamma = 4, \quad \bar{T}_{g\gamma} = \frac{1}{4}, \quad Y_{f\gamma} = \frac{4}{\delta} e^{-2}. \quad (10.5.1)$$

Розрахунки по (10.5.1) показують, що для частинки платинового ($\varepsilon = 0.15$) каталізатора діаметром $d = 400$ мкм температура частинки в точці виродження дорівнює 8360 К, температура газової суміші – 4180 К, а відносна масова концентрація горючого компоненти – $6.6 \cdot 10^{-15}$. Такі дивні значення пояснюються, як буде показано нижче, впливом масопереносу в точці виродження. Отже формули (10.5.1) непридатні при пошуку умов зворотності.

Врахування масопереносу, відсутність тепловтрат на випромінювання ($q_w = 0$). Стаціонарні залежності концентрації пального і діаметру частинки в цьому випадку представимо у вигляді

$$Y_a = \frac{\theta}{\delta} \left(\exp\left(-\frac{\theta}{1 + \bar{T}_g \theta}\right) + \delta \frac{\bar{T}_g^2}{\bar{T}_Q} \right),$$

$$\delta = \frac{\theta}{\delta} \cdot \exp\left(-\frac{\theta}{1 + \bar{T}_g \theta}\right) \left(1 - \frac{\delta \bar{T}_g^2}{Y_a \bar{T}_Q} \right).$$

Використовуючи умову екстремуму

$$((\partial Y_f / \partial \theta)_{\delta=const} = 0 \text{ або } (\partial \delta / \partial \theta)_{Y_f=const} = 0, \text{ наприклад),}$$

отримаємо

$$\begin{cases} Y_{af,e} = \frac{\bar{T}_g^2}{\bar{T}_Q} \frac{\theta^2}{\theta - (1 + \bar{T}_g \theta)^2}, \\ \delta_{i,e} = \frac{\bar{T}_Q}{\bar{T}_g^2} \cdot \exp\left(-\frac{\theta}{1 + \bar{T}_g \theta}\right) \cdot \left(\frac{\theta}{(1 + \bar{T}_g \theta)^2} - 1 \right). \end{cases} \quad (10.5.2)$$

Визначення виродження критичних умов відбувається шляхом пошуку екстремуму $\partial Y_{fi,e} / \partial \theta = 0$ або $\partial \delta_{i,e} / \partial \theta = 0$, що дає

$$\theta_\gamma = \frac{2}{1 - 2\bar{T}_g}, \quad \delta_\gamma = \frac{\bar{T}_Q}{\bar{T}_g^2} e^{-2} \cdot (1 - 4\bar{T}_g), \quad Y_{f\gamma} = \frac{\bar{T}_g^2}{\bar{T}_Q} \frac{4}{1 - 4\bar{T}_g}.$$

Значення числа Семенова в точці виродження зі зростанням температури газової суміші зменшується:

$$Se_\gamma = \frac{k}{\beta} \Big|_\gamma = 1 - 4\bar{T}_g.$$

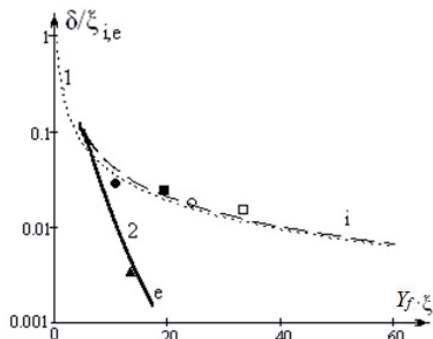


Рис. 10.5. Залежність критичного значення безрозмірного діаметру тонкого дриутку каталізатора δ/ξ від концентрації горючого газу $Y_f \xi$ в повітрі. Крива 1 – розрахунок по (10.5.4), крива 2 – розрахунок по (10.5.3). Експеримент [32, 89]: каталітичне займання: \circ – $Y_{H_2^v} = 1.3\%$, \bullet – $Y_{H_2^v} = 2.75\%$, \square – $Y_{NH_3^v} = 3.1\%$, \blacksquare – $Y_{NH_3^v} = 5.2\%$; каталітичне погасання \blacktriangle – $Y_{H_2^v} = 1.3\%$

Таким чином, хімічна реакція протікає в перехідній області.

В безрозмірних координатах дану систему рівнянь (10.5.3) можна представити у вигляді

$$\begin{cases} \left. \frac{\delta}{\xi} \right|_{i,e} = \left(\frac{\theta}{(1 + \bar{T}_g \theta)^2} - 1 \right) \exp \left(- \frac{\theta}{1 + \bar{T}_g \theta} \right) \Big|_{i,e}, \\ \left. \xi Y_f \right|_{i,e} = \frac{\theta^2}{\theta - (1 + \bar{T}_g \theta)^2} \Big|_{i,e}. \end{cases} \quad (10.5.3)$$

Зазвичай при каталітичному самозайманні величина $\bar{T}_g \theta \ll 1$. Тому критичні умови в координатах δ/ξ від ξY_f (безрозмірний діаметр каталізатора від концентрації горючого газу) для різних горючих газів повинні описуватися єдиною кривою (рис. 10.5).

Відомо, що для каталітичного займання газів добре виконується значення критичної температури каталізатора рівне $\theta_i = 1$. Помноживши праві і ліві частини рівнянь системи (10.5.2) і, застосувавши умови $\bar{T}_g \theta \ll 1$ і $\theta_i = 1$, отримаємо наближену залежність:

$$\left. \frac{\delta}{\xi} \right|_i \rightarrow \frac{1}{Y_f \cdot \xi e}. \quad (10.5.4)$$

Помножимо обидві частини (10.5.4) на ξ . В результаті отримаємо залежність безрозмірного діаметру від концентрації горючого газу при протіканні хімічної реакції в кінетичній області ($Se \ll 1$) і нехтуванні теплотратами випромінюванням:

$$\delta|_i = \frac{1}{Y_f \cdot e}. \quad (10.5.5)$$

Звернемо увагу, що для каталітичного займання газів у вибраній реакції необхідне значне значення параметру ξ . Невеликий тепловий ефект реакції і енергії активації для реакції окислення кисню з сірчистим ангідридом не сприяє каталітичному займанню.

Для критичних умов каталітичного погасання газів можлива незначна відмінність для різних сумішей, що пов'язане з тим, що величина $\bar{T}_g \theta$ дуже мала. А також тут істотний вплив робить величина k_0 , що різна для різних реакцій.

ВИСНОВКИ

Робота присвячена комплексному вивченню стадійного механізму і визначенню часу затримки здійснення (періоду індукції) стійкого безполуменового горіння газоповітряних сумішей з малими домішками горючих газів (водню, аміаку та ацетону) на частинках (дротиках) каталізатора залежно від концентрації домішки і приведеного діаметру частинки каталізатора з урахуванням термодифузійного переносу горючого газу і критерію Льюїса (відношення коефіцієнтів дифузії і теплопровідності суміші).

В результаті встановлено, що врахування термодифузійного переносу водню:

- збільшує температуру каталітичного горіння газоповітряних сумішей з домішками водню і зменшує критичні значення частинки водню при самовільному погасанні. Це пояснюється тим, що коефіцієнт дифузії домішки водню в три рази більше коефіцієнту теплопровідності суміші (число Льюїса дорівнює 3).

- практично не впливає на критичні умови каталітичного займання газоповітряних сумішей з домішками водню, який дає право не враховувати її при пошуку критичних умов займання і періоду індукції займання.

Показано, що при розгляді каталітичного окислення малих домішок газів (до об'ємних 10%) в повітрі на платиновому дроті теплофізичні властивості газової суміші мало відрізняються від властивостей повітря.

Доведено, що збільшення температури газоповітряної суміші приводить до зменшення тепловіддачі і, отже, до зменшення концентрацій займання і згасання. Концентрація займання зменшується більшою мірою, що пояснюється протіканням процесу в кінетичній області. Знайдені і проаналізовані області критичних умов займання і погасання газоповітряних сумішей з домішками водню, які визначають гістерезис тепломасообміну на залежностях температури частинки від температури газоповітряної суміші, концентрації домішки горючого газу і діаметру частинки (нитки) каталізатора. Показано, що зі зростанням температури газоповітряної суміші дифузійно-кінетичне відношення збільшується при каталітичному займанні водню і зменшується при каталітичному погасанні, а його значення при виродженні гістерезисної петлі наближається до одиниці.

Запропонований метод аналітичного отримання характеристик гістерезису тепломасообміну і кінетики горіння домішок горючих газів на частинках (дротиках) у вигляді параметричних залежностей концентрацій і температур займання і погасання від приведеного діаметру, в якому параметром виступає температура каталізатора. З аналізу отриманих залежностей введені безрозмірні комплекси, які дозволяють провести узагальнення результатів по каталітичному окисненню різних горючих газів на частинках і дротиках каталізаторів окислення.

Отримана система параметричних рівнянь, яка описує залежність критичного значення концентрації водню, вище за яку відбувається самопідтримуюче каталітичне горіння газоповітряної суміші, від діаметру платинового дротику при заданій стаціонарній температурі холодного газоповітряного потоку і виключеному джерелі постійного струму.

Доведено, що весь час затримки безполуменового горіння холодних газових сумішей з домішками горючих речовин на частинках (нитках) металевих каталізаторах ділиться на дві стадії (по точці перегину на часовій залежності температури частинки). Встановлено, що на першій нестационарній стадії безполуменового горіння дифузійно-кінетичне відношення (відношення характерного часу дифузії до характерного часу хімічної реакції) близьке до одиниці. Це означає, що самоприскорення каталітичної реакції відбувається в перехідній області. Час закінчення другої нестационарної стадії безполуменового горіння визначається через досягнення температури – відносного значення 99 % від температури стійкого каталітичного горіння.

Вперше запропонований метод аналітичного пошуку періоду індукції, часу досягнення стійкої температури горіння. Метод заснований на попередньому знаходженні критичної температури запалювання. Знайдені аналітичні вирази для тривалості кожній із стадій, які дозволяють оцінити вплив концентрації домішки горючого газу і приведеного діаметру частинки (нитки) каталізатору на період індукції і температуру безполуменового горіння газоповітряних сумішей.

Показано, що зменшення концентрації домішки горючого газу зменшує тривалість першої стадії періоду індукції (розігрів частинки каталізатору в перехідній області) і практично не впливає на час другої стадії (розігрів в дифузійній області). Збільшення приведеного діаметру платинової частинки каталізатора в 5 разів (з 200 до 1000 мкм) не приводить до зміни температури безполуменового горіння. Це пояснюється тим, що зміна діаметру однаковою мірою впливає на швидкості тепловиділення і тепловтрати, що можливе тільки при протіканні гетерогенно-каталітичної реакції безполуменового горіння в дифузійній області.

Проведені експериментальні дослідження каталітичного запалювання ацетон повітряної суміші на частинці оксиду міді доводять стадійність нестационарного безполуменового горіння. Знайдені залежності температури безполуменового горіння і періоду індукції від розміру частинки.

Сформульований критерій променистого теплообміну з холодними стінками реакційної установки у вигляді безрозмірного діаметру, що розділяє області малих і великих діаметрів частинок (дротиків) каталізаторів, в яких якісно розрізняється поведінка концентрацій і температур займання і погасання, а також вплив режимних параметрів на температуру і швидкість безполуменового горіння.

Показано, що в області малих діаметрів горіння відбувається в дифузійному режимі, і температура каталітичного горіння лінійно збільшується зі зростанням температури газової суміші, квадрату сили нагріваючого струму, концентрації домішки горючого газу. Концентрації і температури займання і погасання зменшуються зі зростанням діаметру частинки каталізатора.

Встановлено, що тепловтрати випромінюванням приводять до появи додаткової петлі в області великих діаметрів і її виродження при зменшенні концентрації горючого газу, а також до зменшення концентрації займання і погасання при зменшенні діаметру частинки (дротику) каталізатора.

Показано, що зменшення концентрації водню (до 0.77 об. %) або аміаку в повітрі приводить до зменшення площі гістерезисної петлі і її виродженні на залежності стаціонарної температури платинової нитки малого діаметру (0.1 мм) від сили нагріваючого струму. При цьому критерій Семенова наближається до одиниці. Теоретично показано і експериментально доведено, що на такому дроті при концентрації водню в повітрі 1.55 % перехід на низькотемпературний режим тепломасообміну не відбувається навіть при вимкненні електричного струму.

Вперше доведено, що на температурній залежності швидкості реакційного тепловиділення при паралельному каталітичному горінні домішки аміаку на платиновому дроті спостерігається максимум. Це пояснюється конкуренцією швидкості тепловиділення реакції до N_2 і реакцій до NO при врахуванні масопереносу, що обумовлене відмінністю теплових ефектів $Q_{f1} > Q_{f2}$ і енергій активації $E_2 > E_1$. Встановлено, що реакція окислення аміаку до N_2 визначає критичні умови займання і згасання, а реакція до NO – характеристики каталітичного горіння.

Вплив відносної швидкості руху частинки малий на граничні умови каталітичного займання і погасання малого змісту горючих газів. Доведено, що реакція окислення горючого газу всередині поруватої частинки каталізатора приводить до зниження мінімальної концентрації горючого газу, вище за яку спостерігається каталітичне займання газів на поверхні частинки каталізатора. Отриманий вираз, що дозволяє проаналізувати вплив поруватості на це критичне значення і відповідний діаметр частинки. Збільшення поруватості каталізатора призводить до зменшення періоду індукції.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Пармон В.Н., Симонов А.Д., Садыков В.А., Тихов С.Ф. Каталитическое сжигание: достижения и проблемы // Физика горения и взрыва. – 2015. – № 2. – С. 5-13.
2. Бесков В.С., Бруштейн Е.А., Головня Е.В., Ванчури В.И. Моделирование процесса окисления аммиака на платиноидных сетках // Катализ в промышленности. – 2008. – № 2. – С. 31-36.
3. Rebrov E.V., M.H.J.M. de Croon and Schouten J.C. A kinetic study of ammonia oxidation on a Pt catalyst in the explosive region in a microstructured reactor/heat-exchanger. // Chemical Engineering Research and Design – 2003. – Vol. 81, Part A – P. 744-752
4. Galvez M. E., Boyano A., Lazaro M. J. and Moliner R. A study of the mechanisms of NO reduction over vanadium loaded activated carbon catalysts. // Chemical Engineering Journal. – 2008. – Vol.144, № 1. – P.10-20.
5. Wonyoung Choi, Sejin Kwon, Hyun Dong Shin Combustion characteristics of hydrogen-air premixed gas in a sub-millimeter scale catalytic combustor // International journal of hydrogen energy. – 2008. – Vol. 33. – P. 2400–2408.
6. Chang-Mao Hung Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen on CuO-CeO₂ bimetallic oxide catalysts // Hung, Aerosol and Air Quality Research. – 2006. – Vol. 6, № 2. – P. 150-169.
7. Шелесова Е.В., Ведягин А.А., Носков А.С. Влияние каталитического горения водорода на процессы дегидрирования в мембранном реакторе. II. Дегидрирование этана. Верификация математической модели // Физика горения и взрыва. – 2013. – № 2. – С. 3-10.
8. Acres G. J. K. The reaction between hydrogen and oxygen on platinum // Platinum metals review. – 1966. – Т. 10, № 2. – С. 60-64.
9. Choi W., Kwon S., Shin H. D. Combustion characteristics of hydrogen air premixed gas in a sub-millimeter scale catalytic combustor // International journal of hydrogen energy. – 2008. – № 33. – С. 2400 – 2408.
10. Влияние микроструктуры нанесенных CuO/Ti₂O и CuO/CeO-Ti₂O катализаторов на каталитические свойства в реакции окисления CO / А. А. Шутилов, Г. А. Зенковец, С. В. Цыбуля, В. Ю. Гаврилов, Г. Н. Крюкова // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53, № 3. – С. 424-434.
11. Геометрический и электронный подходы к размерным эффектам в гетерогенном катализе / П. Е. Стрижак, А. И. Трипольский, Г. Р. Космамбетова, О. З. Диденко, Т. Н. Гурник // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 131–142.
12. Imbuhl R., Scheibe A., Zeng Y., Günther S., Kraehnert R., Kondratenko V.A., Baerns M., Offermans W.K., Jansen A.P.J. and R.A. van Santen Catalytic ammonia oxidation on platinum: mechanism and catalysts restructuring at high and low pressure // Physical Chemistry Chemical Physics – 2007. – Vol. 27. – P. 3522.
13. Baerns M., Imbuhl R., Kondratenko V.A., Kraehnert R., Offermans W.K., R.A. van Santen and Scheibe Bridging A. The pressure and material gap in the catalytic

- ammonia oxidation: structural and catalytic properties of different platinum catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2005. – Vol. 232. – P. 226.
14. *Gang Lu, Anderson B.G., Van Grondelle J., Van Santen R.A.* Intermediate Species and Reaction Pathways for the Oxidation of Ammonia on Powdered Catalysts. // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 199. – P. 107-114.
 15. *Томский И.С., Вишневецкая М.В., Кокорин А.И.* Парциальное каталитическое окисление толуола на оксидах ванадия и молибдена // *Химическая физика*. 2008. – Т. 27, № 7. – С. 66-71.
 16. *Ханаев В.М., Борисова Е.С., Кундо Н.Н.* Моделирование управляемого процесса горения высокоэнергетических материалов на структурированных катализаторах // *Физика горения и взрыва*. – 2008. – Т. 44, № 5. – С. 45–53.
 17. *Матрос Ю. Ш., Носков А. С.* Обезвреживание промышленных выбросов газовых производств // *Успехи химии*. – 1990. – Т. 59, № 10. – С. 1700-1727.
 18. Селективное окисление СО в режиме воспламенения поверхности катализатора / *А. Я. Розовский, М. А. Кипнис, Э. А. Волнина, Г. И. Лин, П. В. Самохин* // *Кинетика и катализ*. – 2007. – Т. 48, № 5. – С. 750–760.
 19. *Shriver D.F., Atkins P.W. and Langford C.H.* *Inorganic chemistry*. – Oxford: OUP, 1990. – 558p.
 20. *Smuntyna V.* *Semiconductor Materials for Gas Sensors*. New York. – 2013. – 195p.
 21. Гетерогенный катализ: учебное пособие / *О.В. Крылов*. – М., 2004. – 679 с.
 22. *Андерсон Р.* Экспериментальные методы исследования катализа. – М. Мир, 1972. – 482 с.
 23. *Попова Н. М.* Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств / под ред. *Н. М. Попова*. – Москва: Химия, 1991. – 176 с.
 24. *Сеттерфилд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа. – Москва: Мир, 1984. – 520 с.
 25. *Соколов Р. С.* Химическая технология. Т. 1 / под ред. *З. В. Ларкина*. – Москва, 2000. – 368 с.
 26. *Боресков Г. К.* Гетерогенный катализ / под ред. *К. И. Замараев*. – Москва: Наука, 1986. – 304 с.
 27. *Гликин М. А.* Аэрозольный катализ // *Теоретические основы химической технологии*. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430–434.
 28. *Ассовский А. Г.* Физика горения и внутренняя баллистика / под ред. *А. М. Липанов*. – Ин-т химической физики им. Н. Н. Семенова, Москва: Наука, 2005. – 357 с.
 29. *Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С.* Физическая химия. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высшая школа, 1990. – 416 с.
 30. *Вулис Л. А.* Тепловой режим горения. – Москва, Ленинград: Государственное энергетическое издательство, 1954. – 289 с.
 31. *Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г.* Теория теплового взрыва: от Н.Н. Семенова до наших дней // *Химическая физика*. – 1996. – Т. 15, № 6. – С. 3-44.
 32. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – Москва: Наука, 1987. – 502 с.
 33. *Хитрин Л.М.* Физика горения и взрыва. – Москва: Издательство Московского университета, 1957. – С. 442.
 34. *Боресков Г.К.* Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. – Новосибирск: Наука, 1987. – 528 с.
 35. *Голодец Г.И.* Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода – Киев, Наукова думка – 1977. – 360 с.
 36. *Ильченко Н.И., Воротынецов В.М., Авилова И.М.* Окисление аммиака на оксидах металлов. // *Кинетика и катализ*. – 1976. – Т. 17, № 2. – С. 378 - 385.
 37. *Holzmann H.* Platinum recovery in ammonia oxidation plants // *Platinum metals review*. – 1969. – Т. 13, № 1. – С. 2-8.
 38. *Боресков Г.К.* Механизм действия твердых катализаторов // *Гетерогенный катализ в химической промышленности: Материалы Всесоюзного совещания*, 1953. – М., 1955. – С. 5-28.
 39. *Боресков Г.К.* Некоторые вопросы теории подбора катализаторов // *Проблемы физической химии*. Вып. 1: Труды НИФХИ им. Л. Я. Карпова. – М., 1958. – С. 101-110.
 40. *Боресков Г.К.* Катализ на металлах // *Проблемы кинетики и катализа*. – Т. 10: Физикохимия катализа. – М., 1960. – С. 128-140.
 41. *Боресков Г.К.* Подвижность кислорода и каталитическая активность окислов в отношении реакций окисления // *Проблемы кинетики и катализа*. – Т. 2: Научные основы подбора катализаторов гетерогенных каталитических реакций. – А., 1966. – С. 45-55.
 42. *Боресков Г.К.* Некоторые возможности предвидения каталитической активности твердых катализаторов окислительно-восстановительных реакций // *Кинетика и катализ*. – 1967. – Т. 8, №. 5. – С. 1020-1033.
 43. *Боресков Г.К.* Удельная каталитическая активность металлов // *Теоретические проблемы катализа: Сборник научных трудов*. – Новосибирск, 1977. – С. 113-133.
 44. *Боресков Г.К.* Основные формы каталитического действия // *Всесоюзная конференция по механизму гетерогенно-каталитических реакций*, 1974. – М., Черноголовка, 1977. – С. 3-17.
 45. *Боресков Г.К.* Сущность каталитического действия на примере реакций окисления // *Механизм катализа*. – Ч. 1: Природа каталитического действия. – Новосибирск: Наука, 1984. – С. 3-21.
 46. *Сильченкова О.Н., Ухарский А.А., Матвишак В.А.* Промежуточные соединения в реакции низкотемпературного окисления аммиака на ZnO // *Кинетика и катализ*. – 1994. – Т. 35. – №5. – С. 766-770.
 47. *Поповский В.В.* Закономерности глубокого окисления веществ на твердых окисных катализаторах // *Кинетика и катализ*. – 1972. – Т. 13. – №5. – С. 1190-1203.
 48. *Марголис Л.Я.* Гетерогенное каталитическое окисление углеводов. – Ленинград: Химия, 1967. – 364 с.

49. *Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Metalkova G.A.* Study of the steps of acrolein oxidation over a vanadium-molybdenum catalyst. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* – 1979. – V. 12. – №4. – P. 469-473.
50. *Крылов, О.В.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах / *О.В. Крылов, В.Ф. Киселев.* – М.: Химия, 1981. – 288 с.
51. *Малиновская О. А., Бесков В. С., Слинко М. Г.* Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. – Новосибирск : Наука, 1975. – 268 с.
52. *Барелко В. В., Абрамов В. Г., Мержанов А. Г.* Термографический метод исследования кинетики газофазных гетерогенно-каталитических реакций // *Журнал физической химии.* – 1969. – Т. XLIII, № 11. – С. 2828–2832.
53. *Барелко В. В., Володин Ю. Е.* Критические явления нетепловой природы в реакции окисления аммиака на платине // *Доклады АН СССР.* – Т. 211. – 1973. – С. 1373–1376.
54. *Григорьев Ю. М.* Исследование кинетики гетерогенных реакций электро-термографическим способом // *Известия Сибирского отделения АН СССР. Серия Химических наук.* – 1974. – Т. 4, №9. – С. 76-81.
55. *Ильченко Н. И.* Каталитическое окисление аммиака // *Успехи химии.* – 1976. – Т. 45, № 12. – С. 2168-2194.
56. *Ильченко Н. И., Голодец Г. И., Авилова И. М.* Кинетика окисления аммиака на платине при низких температурах // *Теоретическая и экспериментальная химия.* – 1975. – Т. 11, № 1. – С. 56-63.
57. *Ильченко Н.И., Голодец Г.И., Авилова И.М.* Окисление аммиака на металлах. // *Кинетика и катализ.* – 1975. – Т. 16, № 6 – С. 1455 -1460.
58. *Ilchenko N.I., Chebotareva N.P., Shvidak N.V.* Oxidation of ammonia on transition metal carbides. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* – 1976. - V. 4. - № 3. - С. 343-349.
59. *Ильченко Н.И.* Окисление аммиака на окисных катализаторах, промотированных платиной. // *Кинетика и катализ.* – 1976. – Т. 17. – №2. – С. 386 - 391.
60. *Il'chenko N. I., Golodets G. J.* Catalytic oxidation of ammonia. I. Reaction kinetics and mechanism. // *J. Catal.* 1975. – V. 39. – №11. – P. 57 - 72.
61. *Ильченко Н.И., Голодец Г.И.* Кинетика и механизм избирательного гетерогенно-каталитического окисления аммиака. // *Катализ и катализаторы.* – 1974. №12. – С.14 - 25.
62. *Johnstone H.F., Houvouras E.T., Schowolter W.R.* Low temperature catalytic oxidation of ammonia. // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* – 1954. – V. 46. – №4. – P. 702 - 708.
63. *Mieher W.D., Ho W.* Thermally activated oxidation of NH₃ on Pt(111): intermediate species and reaction mechanisms. // *Surface Science.* – 1995. – V. 322. – P. 151-167.
64. *Griffiths D.W.L., Hallam H.E., Thomas W.J.* Infrared study of adsorption and oxidation of ammonia on ferric oxide. // *Journal of Catalysis.* – 1970. – V. 17. – P.18.
65. *Караваев М.М., Засорин А.П., Клецев Н.Ф.* Каталитическое окисление аммиака. – М.: Химия, 1983. – 231 с.
66. Окисление аммиака. Сборник статей. М., ОНТИ, – 1936. – 286 с.
67. *Апельбаум Л.Е., Темкин М.И.* Окисление аммиака на сетках из платины и платино-родиевого сплава. // *Журнал физической химии.* – 1948. – Т.22, №2. – С. 179-207.
68. *Фогель Я.М., Надькто Б.Т., Рыбалко В.Ф., Швачко В.И., Коробчинская И.Е.* Изучение реакции каталитического окисления аммиака на платине методом вторичной электронной эмиссии // *Кинетика и катализ.* – 1964. – Т. 5. Вып.3. – С.496-499
69. *Фогель Я.М., Надькто Б.Т., Рыбалко В.Ф., Слаблепомацкий Р.П., Коробчинская И.Е., Швачко В.И.* О новом методе исследования гетерогенных каталитических реакций. I. Разложение аммиака на платине // *Кинетика и катализ.* – 1964. – Т. 5. Вып.1. – С. 154-157
70. *Pignet T. and Schmidt L.D.* Selectivity of NH₃ oxidation on platinum // *Chemical Engineering Science.* – 1974. – Volume 29, Issue 5. – P. 1123-1131
71. *Pignet T. and Schmidt L.D.* Kinetics of NH₃ oxidation on Pt, Rh, and Pd. // *Journal of Catalysis.* – 1975 – Volume 40, Issue 2. – P. 212-225
72. *Апрощенко В.И., Каргин С.И.* Технология азотной кислоты. – М., Химия, 1970. – 496 с.
73. *Калинчак В.В., Орловская С.Г.* К стационарной теории гетерогенного воспламенения и потухания частицы в нагретом газообразном окислителе // *Инженерно-физический журнал.* – 1988. – Т.55, № 2. – С. 232-236.
74. *Калугин В.В., Калинчак В.В., Черненко А.С.* Высокотемпературное окисление аммиака на платиновом катализаторе при параллельном образовании азотсодержащих продуктов // *Кинетика и катализ.* – 2015. – Т. 56, № 3. – С. 333 – 341.
75. *Каталитические свойства веществ: справочник. Т. 1 / отв. ред. В.А. Поитер.* – К.: Наукова думка, 1968. – 1463 с.
76. *Gorodetskiĭ V.V., Panov G.I, Sobyenin V.A, Bulgakov N.N.* Low-temperature oxidation of hydrogen on platinum. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* – 1978. – Vol.9, №2. – P. 239-244.
77. *Володин Ю.Е., Барелко В.В., Хальзов П.И.* К вопросу о критических явлениях в реакции окисления на платине. – *ДАН СССР.* – 1977. – Т. 234. – P. 1108-1111.
78. *Иост В.* Взрывы и горение в газах. – Москва, 1952. – 688 с.
79. *Naruta M. and Sano H.* Catalytic combustion of hydrogen I-its role in hydrogen utilization system and screening of catalyst materials // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 1981. – Vol. 6, № 6. – P. 601-608.
80. *Прудникова Ю. В., Калинчак В. В.* Критические режимы теплообмена и кинетики гетерогенно-каталитического окисления водорода на платине // *Физика аэродисперсных систем.* – 1998. – Т. 37. – С. 114-118.
81. *Мержанов А. Г., Абрамов В. Г., Абрамова Л. Т.* Термографический метод исследования кинетики тепловыделения // *Журнал физической химии.* – 1967. – Т. XLI, № 1. – С. 179-185.

82. *Смирнов Н. Н., Южанов В. В.* Стационарное и нестационарное окисление СО на Pt с учетом внешнедиффузионного торможения // *Физика горения и взрыва*. – 1996. – Т. 32, № 6. – С. 52–61.
83. *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.
84. *Holbrook L.L., Wise H.* Selectivity in ammonia oxidation on a cuprous oxide crystal. // *Journal of Catalysis*. – 1972. – V. 27. – P. 322-325.
85. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Слинко М.Г., Кузнецов Ю.А.* Анализ стационарных режимов реакции окисления окиси углерода на платине. // *ДАН СССР*. – 1976. – Т. 229. – С.917-919.
86. *Розенбанд В. И., Макарова Е. А.* Неизотермический термографический метод определения кинетических параметров реакции взаимодействия металлов с газами // *Физика горения и взрыва*. – 1975. – Т. 11, № 5. – С. 669-675.
87. *Гудков Б. С., Субботин А. Н., Якерсон В. И.* Температурный гистерезис в гетерогенном катализе // *Природа*. – 2001. – № 6. – С. 24–30.
88. *Субботин А.Н., Гудков Б.С., Якерсон В.И.* Явление температурного гистерезиса в гетерогенном катализе // *Известия Российской Академии Наук. (Серия химическая; 8)* – 2000. – С. 1379–1385.
89. *Бубен Н. Я.* Тепловой режим платиновой нити при окислении водорода и аммиака // *Сборник работ по физической химии*. – Москва-Ленинград : АН СССР, 1947. – С. 129–137.
90. *Калинчак В.В., Зямылев Е.Р., Софронков А.Н., Заднипряный Ю.Б.* Высокотемпературные и гистерезисные режимы окисления аммиака на платиновой проволоке // *Физика аэродисперсных систем*. – 2004. – Т.41. – С. 104-117.
91. *Калинчак В. В., Черненко А. С., Рачинский Б. Е.* О периоде индукции зажигания горючих газов на проволоках и частицах катализатора // *Физика аэродисперсных систем*. – 2008. – Т. 45. – С. 10-19.
92. О периоде индукции зажигания горючих газов на проволоках и частицах катализатора / *В. В. Калинчак, А. С. Черненко, А. Н. Софронков, А. Мойса* // *Inzynieria procesowa w ochronie srodowiska*. – 2009. – С. 42–52.
93. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент / *под ред. В.А. Григорьев, В.М. Зорин*. – 1988. – 560 с.
94. Основы практической теории горения: Учебное пособие для вузов // *В.В. Померанцев*. 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отд-ние, 1986. – 312с.
95. *Кикоина И.К.* Таблицы физических величин. / *Справочник*. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
96. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – Москва : Наука, 1974. – 720 с.
97. *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.
98. *Калинчак В.В., Черненко А.С., Калугин В.В.* Гистерезис вольтамперных и вольтконцентрационных зависимостей термохимических сенсоров // *Физика аэродисперсных систем*. – 2012. – № 49. – С. 31–38.
99. *Kalinchak V.V., Chernenko A.S. and Kalugin V.V.* Influence of catalyst particle size on the critical conditions of catalytic oxidation of gases // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – Vol. 87, № 2. – 2014. – P. 325-332.
100. *Kalinchak V.V., Chernenko A.S. and Kalugin V.V.* Critical condition limits for the high temperature oxidation of gases on a catalyst particle // *Kinetics and Catalysis*. – 2014. – Vol. 55, No. 3. – P. 269–277.
101. *Калинчак В.В., Черненко А.С., Калугин В.В.* Влияние концентрации на предельные критические условия его каталитического окисления // *Инженерно-физический журнал*. – 2015. – Т.88, № 3. – С. 710-715.
102. *Селиванов С.Е., Тригуб С.Н., Калинчак В.В., Черненко А.С., Калугин В.В.* Каталитическое горение малых содержаний горючих газов на металлических частицах. // *Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві - Освіта, наука, практика* // *БЖД*, 2014, м. Херсон. – С. 230-232.
103. *Калинчак В.В., Черненко А.С., Софронков А.Н., Калугин В.В.* Критические и устойчивые условия теплообмена частиц катализатора при гетерогенном окислении малых содержаний горючих и токсичных газообразных веществ // *Науковий вісник херсонської державної морської академії: Науковий журнал*. – 2012. – №1. – С. 253–265.
104. *Калинчак В.В., Черненко А.С., Сафронков А.Н., Калугин В.В.* Два предела по диаметру частицы катализатора, определяющие высокотемпературный теплообмен с активной газовой смесью // *Физика аэродисперсных систем*. – 2010. – №47. – С. 5–15.
105. *Калинчак В. В.* Влияние излучения на критические режимы тепло- и массообмена при параллельных реакциях на поверхности частицы // *Физика горения и взрыва*. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 63-74.
106. *Ассовский И. Г.* О зажигании, погасании и тепловом гистерезисе гетерогенной экзотермической реакции // *Физика горения и взрыва*. – 1998. – Т. 34, № 34. – С. 51–57.
107. *Макаренко А. Г., Хайкин Б. И., Худяев С. И.* Вырожденные режимы гетерогенного воспламенения и потухания частицы в газообразном окислителе // *Физика горения и взрыва*. – 1983. – № 3. – С. 3–9.
108. *Мержанов А. Г., Зеликман Е. Г., Абрамов В. Г.* Вырожденные режимы теплового взрыва // *Доклады АН СССР*. – 1968. – Т. 180. – С. 639-642.
109. *Блошенко В. М., Хайкин Б. И.* Роль теплопотерь излучением в процессе воспламенения частиц металлов // *Физика горения и взрыва*. – 1975. – Т. 11, № 5. – С. 738–745.
110. *Золотко А. Н.* Теория воспламенения. – Одесса, 1985. – 82 с.
111. *Калугин В.В., Черненко А.С., Калинчак В.В.* Роль массообмена и теплообмена излучением при воспламенении и зажигании газов на

- поверхности частицы катализатора // *Материалы 6 Российской национальной конференции по теплообмену*. Октябрь 2014 г., Москва. – Т.3. – С.132-133
112. Критические и устойчивые условия теплообмена химически активной частицы для реакции первого порядка / *В. В. Калинин, А. С. Черненко, А. А. Мойса, А. А. Головки* // *Физика аэродисперсных систем*. – 2009. – Т. 46. – С. 28–38.
113. *Черненко А.С., Калинин В.В., Сафронков А.Н.* Высокотемпературные и гистерезисные режимы термохимических сенсоров // *Сенсорная электроника и микросистемные технологии: тезисы докладов 3-й международной научно-технической конференции*. – Одесса, Украина, 2008. – С. 74.
114. *Технология катализаторов* / Под ред. *Мухленова И.П.* – Л., «Химия», 1974. – 328 с.
115. *Андреев Ф.А., Каргин С.И. и др.* Технология связанного азота / Учебное пособие для химических техникумов. – М.: Химия, 1974. – 464 с.
116. *Апельбаум Л.О., Темкин М.И.* Окисление аммиака на сетках из платины и платинородиевого сплава // *Журнал физической химии*. – 1948. – Т.22, №2. – С. 179-194.
117. *Апельбаум Л.Е., Темкин М.И.* Кинетика разложения аммиака на платине при низких давлениях // *Журнал физической химии*. – 1959. – Т. 33, №12. – С.2697-2705.
118. *Temkin M., Pazon V.* Oxidation of nitric oxide at low pressures. // *Acta Physicochimica URSS*. – 1934. – № 1. – P. 177-186.
119. *Кучаев В.Л., Никитушина Л.М.* Изучение адсорбции кислорода на платине по распределению О в ионах вторичной ионно-ионной эмиссии PtO₂. – *Журнал физической химии*. – 1980. – Т. 54, № 5. – С. 1256-1260.
120. *Кучаев В.Л., Никитушина Л.М.* Изучение механизма окисления на платине/ В сб.: *Труды Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций*, Москва. – 1978. – Т.2. – С. 241-248.
121. *Kuchayev V.L., Nikitushina L.M.* Mass-spectrometrical study of ammonia oxidation on platinum. // *Ins Proceedings of the 7th. International Congress on Catalysis, Tokio*. – 1980. – P.693-707.
122. *Ильченко Н.И., Голодец Й.Й., Авилова И.М.* Кинетика и механизм окисления аммиака на платине при низких температурах. – *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 1975. – Т.11, № 1. – С. 56-63.
123. *Борелко В.В., Мерджанов А.Г.* Новые явления в нестационарном катализе./ В кн.: *Проблемы кинетики и катализа*. – М.: Наука, 1978.– Вып.17. *Нестационарные и неравновесные процессы в катализе*. – С. 182-205.
124. *Еремича Б.Г.* Газовый анализ. – Л.: Госхимиздат, 1955. – 380 с
125. *Преображенский В.П.* Теплотехнические измерения и приборы. – М.: Энергия, 1978. – 704 с.
126. *Дианов, В. Г.* Технологические измерения и контрольно-измерительные приборы химических производств. – М.: Химия, 1973. – 328 с.
127. *Термохимический газоанализатор*: АС. 1257493 СССР / *В.Л. Алексейчиков, В.А. Савельев, Л.Т. Танклевский*/ Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института противопожарной обороны. – № 3725000/24-25; заявл. 13.04.84; опубл. 15.09.86; бюл. № 34. – 3 с.
128. *Термохимический датчик*: АС 2483297 Рос. Федерация: / *А.Г. Козлов, А.Н. Удод*/ Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского. – № 2011150579/28, заявл. 12.12.2011; опубл. 27.05.2013, Бюл. № 15. – 6с.
129. *Термохимический газоанализатор*: Патент 2119663 Рос. Федерация / *Г.Ф. Жуков, В.В. Маслов* / Научно-исследовательский институт измерительных систем. – № 96112438/25 ; заявл. 18.06.1996; опубл. 27.09.1998.
130. *Термохимический датчик*: АС. 1767405 СССР / *Т.К. Хамракулов, К.М. Мурадов, У.М. Норкулов, Т.Н. Кулдашев и Э.А. Абдурахманов*/ Научно-производственный кооператив «Химанализ». – № 4864645/25, заявл. 13.07.90; опубл. 07.10.92, Бюл. № 37. 5с.
131. *Санитарно-химический контроль воздуха промышленных предприятий* / под ред. *С.И. Муравьевой*. – М.: Медицина, 1982. – 352 с.
132. *Иоффе И.И., Письмен Л.М.* Инженерная химия гетерогенного катализа. – : Химия, 1972. – 462 с.
133. *Способ анализа смеси горючих газов*: АС. 480964 СССР / *А.Н. Щербань, Н.И. Фурман, Н.С. Белоголовин, П.М. Скрыпник, Ю.И. Чоповский и Б.М. Лисогор*/ Институт технической теплофизики АН УССР. – № 1447327/26-25, заявл. 27.05.70; опубл. 29.10.75, Бюл. № 30. – 2с.
134. *Способ селективного определения горючего компонента в смесях горючих газов*: АС. 1022025 СССР / *В.Г. Семеновский, В.В. Баринов, В.Л. Смирнова, С.М. Самойленко и А.Н. Щербань*/ Институт технической теплофизики АН УССР. – № 3446053/18-25, заявл. 28.05.82; опубл. 07.06.83. Бюл. № 21. – 5с.
135. *Способ селективного определения концентрации горючего компонента в смесях горючих газов*: АС. 1550393 СССР / *В.Г. Семеновский, В.Н. Тарасевич, В.В. Баринов и В.Л. Смирнова*/ Институт технической теплофизики АН УССР. – № 4386296/31-25, заявл. 01.03.88; опубл. 15.03.90. Бюл. № 10. – 3с.
136. *Равич М.Б.* Поверхностное беспламенное горение. – М.-Л.: АН СССР, 1949. – 354 с.
137. *Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Sikorskyi M.v., Sofronkov A.N., Fedorenko A.v.* Cool Air-Gas Mixtures with Combustible Gas Admixtures Steady Flameless Combustion Delay Time on Platinum Particle (Wire) // *Physics and chemistry of solid state* – V. 19 № 1 (2018) P. 53-59.
138. *Линевег Ф.* Измерение температур в технике. Справочник. Пер. с нем. 1980. – 544 с.
139. *Калинчук В.В., Черненко А.С.* Теплофизика горения пылеугольного топлива. – Одесса: ОНУ, 2017. – 236 с.

Наукове видання

**КАЛІНЧАК Валерій Володимирович
ЧЕРНЕНКО Олександр Сергійович**

**ТЕПЛОФІЗИКА
БЕЗПОЛУМЕНЕВОГО
ГОРІННЯ ГАЗІВ**

Монографія

Надруковано з готового оригінал-макета
в авторській редакції

Підписано до друку 07.08.2020.
Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 11,63.
Тираж 300 прим. Зам. № 396(60).

Видавництво і друкарня «Астропринт»
65091, м. Одеса, вул. Разумовська, 21
Тел.: (0482) 37-14-25, 33-07-17, (048) 7-855-855
e-mail: astro_print@ukr.net; www.astroprint.ua; www.stranichka.in.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1373 від 28.05.2003 р.