PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 21, N 1 (2020) p. 124-131

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 21, № 1 (2020) С. 124-131

DOI: 10.15330/pcss.21.1.124-131

УДК 536.4 ISSN 1729-4428

В.В. Калінчак[1], О.С. Черненко[1], А.В. Федоренко[1],
О.Н. Софронков[2], В.В. Крамаренко[1]

Вплив поруватості частинки каталізатора на характеристики безполуменевого горіння

[1]*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна, chernalex@ukr.net*
[2]*Одеський державний екологічний університет, Одеса, Україна, teplophys@onu.edu.ua*

Розглядається задача тепломасообміну поруватої частинки каталізатора, на поверхні якої, включаючи внутрішню поверхню пор, протікає необернена гетерогенна реакція першого порядку. Аналітично показано, що в нагрітій газовій суміші поруватість каталізатора сприяє зменшенню мінімальної концентрації каталітичного самозаймання домішки в суміші та збільшенню відповідного діаметру частинки каталізатора. Цій концентрації відповідає зовнішній кінетичний та внутрішній дифузійний режими протікання реакції.

Ключові слова: металеві каталізатори окислення, поруватість, займання, поверхневе (безполум'яне) горіння.

Стаття поступила до редакції 13.02.2020; прийнята до друку 15.03.2020.

Вступ

Багато гетерогенних хімічних реакцій окиснення і безполум'яного горіння домішок горючих газів відбувається на пористих частинках каталізатора,які знаходяться в потоці газоповітряної суміші. Розмір (питома поверхня) частинки і концентрація горючого газу визначають критичні умови безполум'яного горіння. В якості каталізаторів окислення служать метали платинової групи і оксиди металів зі змінною валентністю. Метали платинової групи використовуються у вигляді ниток, чи вкрапляються в частинки носія. Саме всередині пор каталізатора окиснення розташовано більшість активних ділянок [1]. Каталітична реакція відбувається після того, як молекули реагенту дифундують через пограничний шар, що оточує частинки каталізатора, (зовнішня дифузія) потім через пори частинки (внутрішня дифузія). В результаті взаємодія між теплопровідністю, дифузією реагентів та продуктами та хімічною реакцією відіграє важливу роль у продуктивності каталізатора. В каталізаторах (з діаметром пор вище 50 нм) необхідно враховувати перенос компонентів всередині каталізатора. Такі тверді частинки каталізатору з великими порами використовуються, наприклад, в реакціях окислення, в мембранних реакторах та в деяких біологічних застосуваннях.

Пористість і наноструктура – найбільш універсальні особливості різнорідних твердих каталізаторів, які можуть значно визначити доступність конкретних активних ділянок, механізми реакції та вибірковість бажаних продуктів [2]. Також для великих каталізаторів необхідно враховувати тепловтрати на випромінювання, навіть якщо для металевих каталізаторів окислення притаманний малий коефіцієнт випромінювання ($\varepsilon = 0{,}1 - 0{,}2$).

Задачею дифузії всередині поруватих частинок каталізаторів займаються доволі давно [3-5]. Увага приділяється одночасному розгляді задачі конвекції, дифузії та реакції всередині пористого каталізатора. Однак не приділяється увага критичним умовам здійснення стійкого каталітичного реагування і впливу на його характеристики поруватості каталізатора.

Метою даної роботи є встановлення впливу поруватості каталізатора (середньої питомої поверхні пор) на критичні характеристики

високотемпературного тепломасообміну і кінетики гетерогенного каталітичного горіння малих кількостей горючих газів в нагрітому повітрі. При цьому звертається увага на роль зовнішнього і внутрішнього масопереносу горючого газу до поверхні частинки, а також на товщину шару проникнення хімічної реакції всередину частинки.

I. Постановка задачі

Розгляд проведено на прикладі реакції окислення аміаку на платиновому каталізаторі:

$$NH_3 + O_2 \xrightarrow{Pt} NO + H_2O$$

з параметрами Q_a = 13,3 МДж/кгNH_3, E = 139 кДж/моль, $k_0 = 13\cdot10^{13}$ м/с.

Згідно ударного механізму вважаємо, що в гетерогенно-каталітичній реакції активні молекули горючого компоненту газового середовища стикаються з адсорбованими на поверхні молекулами кисню, утворюючи продукти реакції. Швидкість гетерогенно-каталітичної реакції на поверхні частинки каталізатора і на поверхні пор при вмісті в газоподібному середовищі горючого компоненту в недоліку прямо пропорційна відносній масовій концентрації цього компоненту поблизу поверхні каталізатора Y_{as}:

$$W_a = W_{as} + W_{av} = k_\Sigma \rho_{gs} Y_{as} = \left(k + k_v\right)\rho_{gs} Y_{as}, \quad (1)$$

$$\rho_{g\,s} = \rho_{g\,0}\left(\frac{T_0}{T}\right)\cdot\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

де W_a, W_{as}, W_{av} – сумарна швидкість каталітичної реакції по горючій речовині, на зовнішній поверхні і на поверхні пор, відповідно, в кг/(м^{2}с); k_Σ, k, k_v – відповідно сумарна, дійсна константа і ефективна константа внутрішнього реагування горючого з киснем в м/с; T – температура каталізатора, К; 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 всередині пір:

Дійсна константа швидкості каталітичної реакції на поверхні пор і зовнішньої поверхні частинки каталізатора збільшується зі зростанням температури за законом Арреніуса:

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

де k_0 – передекспоненціальний множник в м/с; E – енергія активації в Дж/моль, R – універсальна газова стала, Дж/(моль К).

Рівняння теплопровідності при протіканні внутрішніх реакцій і на поверхні частинки пористого каталізатора представимо у вигляді:

$$c_c\rho_c\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^s}\frac{\partial}{\partial r^2}\left(r^s\lambda_c\frac{\partial T}{\partial r^2}\right) + q_{ch,p},$$

$$T(t=0) = T_b, \quad (3)$$

$$q_{ch,p} = Q_f\frac{\sum_i N_i S_i}{V_c}k\rho_{gs}Y_a = Q_f F_v k\rho_{gs}Y_a,$$

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), м$^{-1}$; Q_f – тепловий ефект реакції, розрахований на кілограм горючого газу, Дж/кг; N_i – число пор з поверхнею S_i; V_c – об'єм каталізатора $q_{ch,p}$ – потужність хімічного тепловиділення на поверхні пор в одиниці об'єму частинки, Вт/м^3.

В центрі частинки загальний тепловий потік дорівнює нулю: $-r^s\lambda_c\left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=0} = 0$.

З урахуванням протікання поверхневої реакції гранична умова на зовнішній поверхні каталізатора набере вигляду:

$$-\lambda_c\left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=d/2} + q_{ch,s} = q_g + q_w,$$

$$q_w = \varepsilon\sigma\left(T^4 - T_w{}^4\right), \quad q_{ch,s} = Q_f k\rho_{gs}Y_{as},$$

$$q_g = \beta c_g\rho_g Le^{1-m}(T - T_g).$$

Задача спрощується, якщо врахувати співвідношення між коефіцієнтами теплопровідності газової суміші і твердого каталізатора, а також між коефіцієнтами температуропровідності. У разі, коли коефіцієнт теплопровідності каталізатора значно більше коефіцієнта теплопровідності газової суміші, можна нехтувати розподілом температури всередині каталізатора, тобто залежністю температури від координати. Це дозволяє провести усереднювання температури за об'ємом всього каталізатора. В результаті рівняння нестаціонарного теплового балансу поруватого каталізатора запишеться у вигляді

$$\frac{d}{6}c_c\rho_c\frac{dT}{dt} = q_{eff},\ T(t=0) = T_b. \quad (4)$$

$$q_{eff} = q_{ch} - q_h,\ \ q_{ch} = q_{ch,s} + q_{ch,v},\ q_h = q_g + q_w,$$

$$q_{ch,v} = Q_a W_{av},\ \ W_{av} = k\rho_{gs}\frac{F_v d}{6}\left\langle Y_a\right\rangle_v = k_v\rho_{gs}Y_{as},$$

де q_{eff} – ефективна щільність тепловиділення, Вт/м^2.

Для визначення швидкості внутрішнього реагування і профілю концентрація горючої речовини всередині частинки необхідно вирішити задачу внутрішньої дифузії:

$$\rho_c\frac{\partial Y_a}{\partial t} = \frac{1}{r^s}\frac{\partial}{\partial r^2}\left(r^s D_a\frac{\partial Y_a}{\partial r^2}\right) - W_a, \quad (5)$$

$$W_a = \frac{\sum_i N_i S_i}{V_c} k\rho_{gs} Y_a = F_v k\rho_{gs} Y_a$$

з граничними умовами всередині частинки $r^s D_v \rho_{gs} \left.\frac{\partial Y_a}{\partial r}\right|_{r=0} = 0$, і на поверхні частинки:

$$W_{av} = D_v \rho_{gs} \left.\frac{\partial Y_a}{\partial r}\right|_{r=d/2}, \; W_{as} + W_{av} = j_a,$$

$$W_{as} = k\rho_{gs} Y_{as}.$$

Використовуючи модель приведеної плівки, густина масового потоку горючого компоненту j_a на поверхні каталізатора (маса, що переноситься за одиницю часу до одиничної поверхні каталізатора) з урахуванням переносу маси за рахунок термодифузії [6] визначимо як:

$$j_a = \beta\rho_g \left(\left(Y_a - Y_{as}\right) + \frac{k_T}{T}\left(T - T_g\right) \cdot Le^m \right), \qquad (6)$$

$$\beta = \frac{D_a Sh}{d}, \; Sh = Nu_D, \; D_a = D_0 \left(\frac{T_{g*}}{T_0}\right)^n \cdot \frac{P_0}{P},$$

$$\rho_g = \rho_{g0} \left(\frac{T_0}{T_{g*}}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right), \; T_{g*} = \frac{T + T_g}{2}.$$

Оцінка дифузійного числа Біо

$$Bi_D = \frac{\beta r_s}{D_v} = \frac{D_a}{D_v}\frac{Sh}{2}$$

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.

Поверхнева відносна масова концентрація горючого газу, визначається з умови рівності швидкості хімічної реакції і швидкості масопереносу його до поверхні частинки:

$$k_\Sigma \rho_{gs} Y_{as} = \beta\rho_g \left(\left(Y_a - Y_{as}\right) + \frac{k_T}{T}\left(T - T_g\right) \cdot \left(\frac{D_a}{a_g}\right)^b \right),$$

розв'язок якого представимо у вигляді:

$$Y_{as} = Y_a(1+\psi_T)\left(1 + \frac{k_\Sigma \cdot \rho_{gs}}{\beta \cdot \rho_g}\right)^{-1} = Y_a(1+\psi_{td}) \cdot (1+Se)^{-1}, \quad (7)$$

$$Se = \frac{k_\Sigma \cdot \rho_{gs}}{\beta \cdot \rho_g}, \quad \psi_T = \frac{\left(T - T_g\right)}{T} Le^m \left(2 - n\right),$$

де Se – кінетичне число Семенова, $Le = D_a / a_g$ – критерій Льюіса, ψ_T – поправка на термодифузію (збільшення концентрації за рахунок різниці температур).

Таким чином, чим більше критерій Льюіса тим, як випливає з (6), більше внесок термодифузії в загальний процес масопереносу горючого компоненту, що найбільш істотний при каталітичному окисленні водню.

II. Області внутрішнього реагування

В результаті розв'язку квазістаціонарної задачі внутрішньої дифузії (5) для ефективної константи внутрішнього реагування k_v отримаємо:

$$k_v = \frac{D_v}{r_s}\left(Se_v cth Se_v - 1\right), \qquad (8)$$

$$Se_v = \sqrt{\frac{k r_s^2 F_v}{D_v}} = \frac{r_s}{h}, \; h = \sqrt{\frac{D_v}{k F_v}}, \qquad (9)$$

де r_s – радіус зовнішньої поверхні частинки, м; D_v – коефіцієнт внутрішньої дифузії горючого газу всередині пор, м^2/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 [7]:

$$D_v = \chi^2 \cdot D_a, \; \chi = 1 - \frac{\rho}{\rho_{real}},$$

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.

При невисоких температурах і малих діаметрах частинки спостерігається *внутрішня кінетична область*, для якої $Se_v < 0.55$. В цьому випадку:

$$Se_v cth Se_v - 1 = Se_v \frac{\exp Se_v + \exp\left(-Se_v\right)}{\exp Se_v - \exp\left(-Se_v\right)} - 1 \approx \frac{1 + \frac{Se_v^2}{2}}{1 + \frac{Se_v^2}{6}} - 1 \approx \frac{Se_v^2}{3}\left(1 + \frac{Se_v^2}{6}\right)^{-1}$$

Другим доданком в дужках можна знехтувати в порівнянні з одиницею. В результаті константа внутрішнього реагування лінійно зростає при збільшенні діаметру:

$$k_v = \frac{2D_v}{d}\frac{Se_v^2}{3} = k\frac{F_v d}{6}. \qquad (10)$$

При $Se_v = 1$ похибка використання формули (10) складає 6 %, і з точністю до 15 % її можна застосовувати і для $Se_v < 1{,}5$.

Подальше збільшення температури і діаметру частинки може привести до зміщення кінетики хімічної реакції у *внутрішню дифузійну область,* в якій виконуються умови $Se_v >> 1$. Так для $Se_v > 5$ маємо $\mathrm{cth}Se_v = 1$. Отже, константа внутрішнього реагування в цьому випадку не залежить від діаметру частинки:

$$k_v = \frac{2D_v}{d}Se_v = \frac{2D_v}{d}\sqrt{\frac{kF_v d^2}{4D_v}} = \sqrt{kD_v F_v}. \qquad (11)$$

Для $Se_v > 2$ константу внутрішнього реагування можна приблизно описувати наступною залежністю, що показує обернено пропорційну залежність від діаметру частинки:

$$k_v = \frac{2D_v}{d}\left(Se_v - 1\right) = \frac{2D_v}{d}\left(\sqrt{\frac{kF_v d^2}{4D_v}} - 1\right) = \sqrt{kD_v F_v} - \frac{2D_v}{d}. \qquad (12)$$

Отже, в залежності від значення критерію Se_v, для аналітичних розрахунків можна використовувати наближене значення константи внутрішнього реагування.

III. Стаціонарні стійкі і критичні стани

Розглянемо всі стаціонарні стани (стійкі і критичні) по температурі каталізатора, що визначаються концентрацією горючого компоненту. Для цього проаналізуємо залежність концентрації горючого від температури каталізатора, отриману з умови стаціонарності (4):

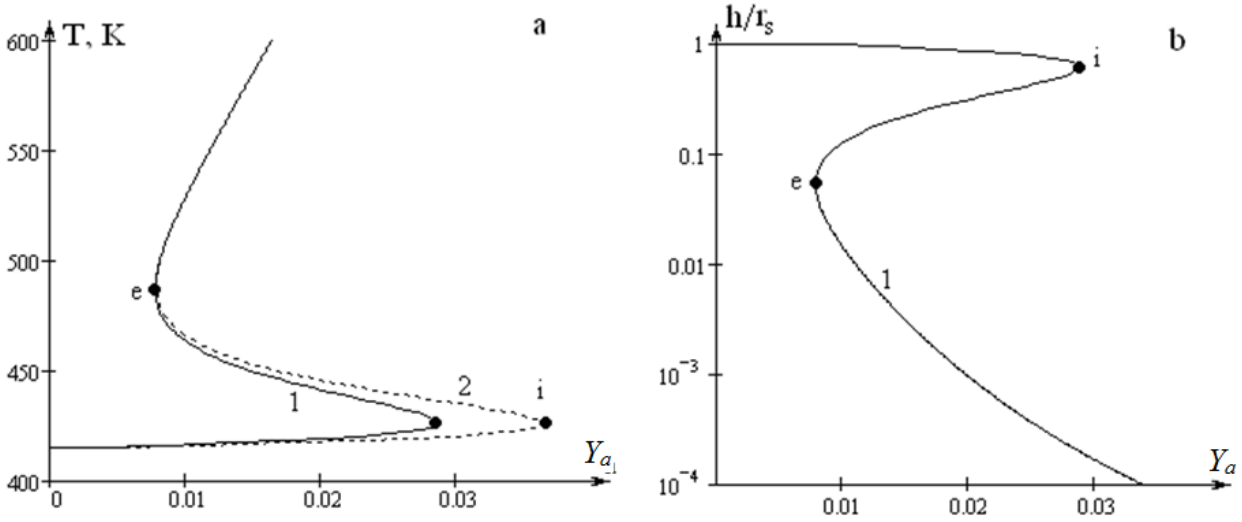

Рис. 1. Залежності а) стаціонарної температури і б) товщини проникнення реакції в пори від концентрації горючого з врахуванням (крива 1) і без врахування (крива 2) поруватості: діаметр $d_* = 1000$ мкм при $T_g = 420$ К, $T_w = 293$ К, $F_v = 10^3$ м$^{-1}$, $\chi = 0.1$. Пунктир – залежність T_{bi} (Y_a).

Таблиця 1

Вплив поруватості частинки каталізатора на критичне значення концентрації займання аміаку Y_{ai} (в %) в повітрі для частинки платини $d_* = 1000$ 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)	
Суцільна частинка ($F_v = 0$)	–	3,65	–	21,9	
Порувата частинка ($F_v = 10^3$ м$^{-1}$)	(8)	2,86	$Se_v = 1{,}7$ по (9)	16,5	$Se_v = 0{,}6$ по (9)
	(10)	2,76		16,4	
	(11)	2,34		8,87	
	(12)	2,98		–	
Порувата частинка ($F_v = 10^4$ м$^{-1}$)	(8)	1,55	$Se_v = 6{,}2$ по (9)	6,00	$Se_v = 2{,}2$ по (9)
	(10)	0,92		5,11	
	(11)	1,42		4,12	
	(12)	1,55		6,31	

$$Y_a = \left(\frac{\beta}{k + k_v} + 1 \right) \left(\frac{c_g \left(T - T_g \right)}{Q_a L e^{1-m}} + \frac{\varepsilon\sigma \left(T^4 - T_w^4 \right)}{Q_a \beta \rho_g} \right). \quad (13)$$

Температура каталітичного горіння і низькотемпературного окислення росте із зростанням концентрації окислювача (рис. 1). Можна показати, що на стаціонарній залежності $Y_a(T)$, максимум характеризує критичну умову самозаймання газів (точки i), а мінімум – критична умова самовільного погасання (точка e).

В інтервалі $Y_{ai} < Y_a < Y_{ae}$ (пунктир на рис. 1) спостерігається аномальне зменшення стаціонарної температури каталізатора зі зростанням концентрації аміаку Y_a (нестійкі критичні стани, що відповідають критичній початковій температурі каталізатора T_{bi}). При початковій температурі каталізатора більшій, ніж на стаціонарній кривій T_{bi} (Y_a), температура каталізатора з часом ростиме поки не досягне стійкої температури каталітичного горіння. Якщо взяти початкову 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. 1, рис. 1,b). Критичне значення концентрації при погасанні практично не залежить від поруватості каталізатора.

Використовувати вираз (8) для аналітичного пошуку критичних умов складно. Як видно з табл. 1 в залежності від питомої поверхні пор частинки і температури навколишньої газової суміші можна використовувати наближені залежності (10), (11) і (12) для визначення критичних умов. При значеннях $Se_{vi} < 2$ задовільно працює залежність (10) для константи внутрішнього реагування. При $Se_{vi} > 2$ – залежність (12). Зі зменшенням температури газової суміші (всього на 20 К) величина внутрішнього числа Семенова в критичній точці знижується в 3 рази.

На рис. 2 представлені критичні умови займання аміаку в повітрі на частинці каталізатора в залежності від розміру частинки при різній її поруватості, як сукупність всіх точок, що відповідають екстремумам функції (13).

Врахування тепловтрат випромінюванням приводить до появи верхньої межі по діаметру для області самозаймання газів на поверхні частинок каталізатора. Використання поруватого каталізатора,

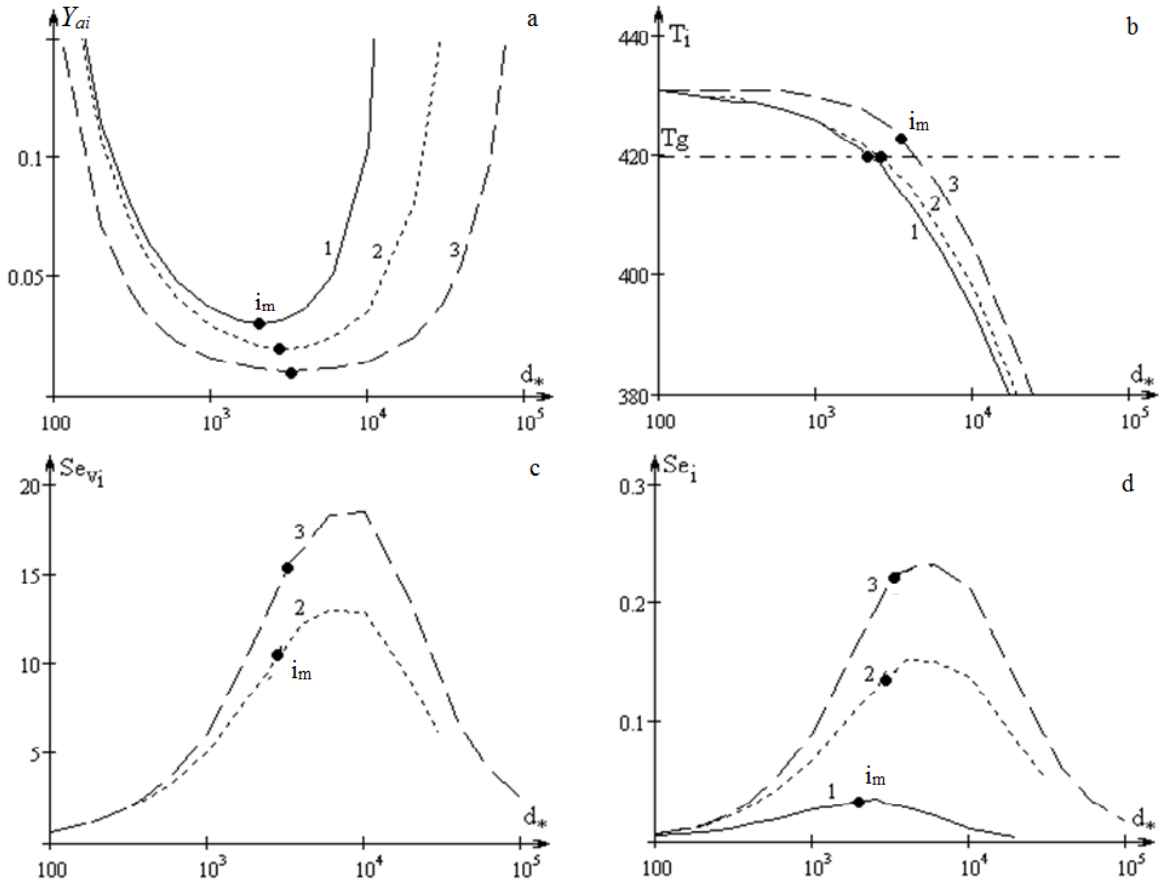

Рис. 2. Залежності a) критичної концентрації горючого і b)критичної температури каталізатора, c) внутрішнього числа Семенова і d) числа Семенова від діаметра при T_g = 420 К, T_w= 293 К. Криві: 1 – суцільна частинка, 2 – порувата, $F_v = 10^3$ м$^{-1}$, χ = 0,1; 3 – порувата, $F_v = 10^4$ м$^{-1}$, χ = 0,1.

навіть з невеликою питомою поверхнею пор (наприклад, 10^3 м$^{-3}$) приводить до істотного пониження мінімального критичного значення концентрації горючого компоненту, вище за яку відбувається його каталітичне займання на поверхні каталізатора. Відповідний діаметр при підвищенні поруватості зразка 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 (11) для визначення константи внутрішнього реагування.

З урахуванням поруватості каталізатора умова стаціонарності приймає вигляд:

$$Q_a Y_a \rho_g \left(k + \sqrt{k D_v F_v} - \frac{2D_v}{d} \right) = \alpha \left(T - T_g \right) - \varepsilon\sigma \left(T^4 - T_w^4 \right) \tag{14}$$

Зробимо заміну в доданку, що враховує поруватість зразку: $\frac{2D_v}{d} = b\alpha$, де $b = \frac{D_v}{3\lambda_g Nu}$, $\alpha = \beta c_g \rho_g L e^{1-m}$.

Таким чином, умова стаціонарності:

$$Q_a Y_a \rho_g \left(k + \sqrt{k D_v F_v} - b\alpha \right) = \alpha \left(T - T_g \right) + \varepsilon\sigma \left(T^4 - T_w^4 \right).$$

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 (14). Отже, $-Q_a Y_a \rho_g b = \left(T - T_g \right)$.

Температура для точки мінімуму (точка i_m, граничного займання): $T_{i_m} = T_g - \frac{Q_a Y_a \rho_g D_v}{3\lambda_g Nu}$.

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 (13) дає можливість отримати концентрацію горючого газу, що відповідає точці мінімуму (т. i_m):

$$Y_{ai_m} = \frac{\varepsilon\sigma \left(T_g^4 - T_w^4 \right)}{Q_a \rho_g k_0} \left(1 + \sqrt{\frac{D_v F_v}{k(T_g)}} - \frac{2D_v}{d \cdot k(T_g)} \right)^{-1} \exp\left(\frac{E}{RT_g} \right) \tag{15}$$

Для визначення критичного діаметру в точці мінімуму скористаємося умовою $\frac{\partial q_{ch}}{\partial T} = \frac{\partial q_h}{\partial T}$:

$$Q_a Y_a \rho_g \left(k + \frac{1}{2}\sqrt{k D_v F_v} \right) \cdot \frac{E}{RT^2} = \alpha + 4\varepsilon\sigma T^3.$$

Використовуючи $T_{i_m} \approx T_g$ і (13), шуканий діаметр знаходиться з умови:

$$\varepsilon\sigma \left(T_g^4 - T_w^4 \right) \left(\frac{k + \frac{1}{2}\sqrt{k D_v F_v}}{k + \sqrt{k D_v F_v} - b\alpha} \right) = \frac{\alpha R T_g^2}{E} + 4\varepsilon\sigma T_g^3 \frac{RT_g^2}{E}.$$

і

$$\left. \frac{1}{d} \cdot \frac{\lambda_g Nu R T_g^2 / E}{\varepsilon\sigma T_g^4} \right|_{i_m} = \left(1 - \frac{T_w^4}{T_g^4} \right) \left(\frac{k\left(T_g\right) + \frac{1}{2}\sqrt{k\left(T_g\right) D_v F_v}}{k\left(T_g\right) + \sqrt{k\left(T_g\right) D_v F_v} - \frac{2D_v}{d}} \right) - \frac{4RT_g}{E}. \tag{16}$$

В табл. 2 приводяться порівняння значень для концентрацій горючого і діаметру частинки

Таблиця 2

Вплив пористості частинки каталізатора на граничні критичні умови самозаймання аміаку в повітрі (T_g = 420 K)

	$F_v = 10^3$ м$^{-1}$		$F_v = 10^4$ м$^{-1}$	
	Se_{vi_m} = 10,9, з рис. 2		Se_{vi_m} = 15,1, з рис.2	
	значення по рис. 2	розв'язок (15), (16)	значення по рис. 2	розв'язок (15), (16)
Y_{ai_m}	0,0199	0,0243	0,0104	0,0114
d_{*i_m}, мкм	2950	2320	3350	3350

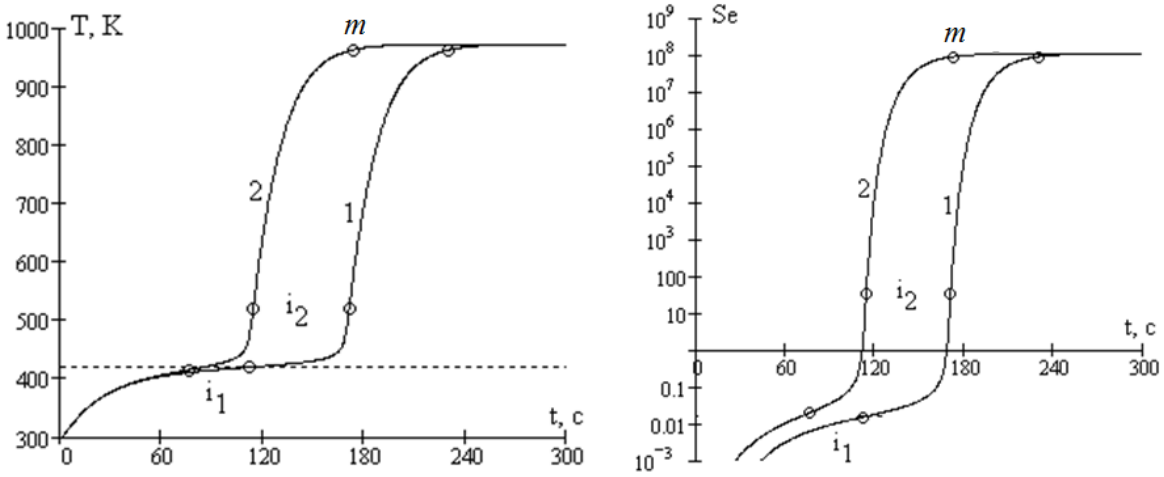

Рис. 3. Часові залежності а) температури платинової частинки і б) числа Семенова при концентрації аміаку Y_a = 6,0 % для T_g = 420 K, T_w = 293 K, T_b = 293K, d/Nu = 1000 мкм. 1 – суцільна частинка, 2 – порувата частинка $F_v = 10^3$ м$^{-1}$, χ = 0,1.

Таблиця 3

Вплив поруватості на тривалість стадій періоду індукції Y_a = 6,0 %, T_g = 420 K, T_w = 293 K, T_b = 293K, d_* = 1000 мкм, χ = 0,1

F_v, м$^{-1}$	t_1, с	t_2, с	t_3, с	t_{ind}, с	T_1, K	T_3, K
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	24,0	58,8	117,6	388	965
10^6	22,50	19,8	59,1	101,4	367	965

каталізатора, що характеризують граничні умови займання, отримані по формулах (15) і (16).

Порівняння отриманих формул з аналогічними, коли реагування в порах не враховувалося [8], дозволяє встановити множник, який визначає вплив поруватості на граничні значення концентрації домішки і діаметру частинки каталізатора:

$$Y_{ai_m} \sim \left(1+\sqrt{\frac{D_v F_v}{k(T_g)}}-\frac{2D_v}{d\cdot k(T_g)}\right)^{-1} \text{ і}$$

$$\frac{1}{d_{i_m}} \sim \left(\frac{k\left(T_g\right)+\frac{1}{2}\sqrt{k\left(T_g\right)D_v F_v}}{k\left(T_g\right)+\sqrt{k\left(T_g\right)D_v F_v}-\frac{2D_v}{d}}\right). \quad (17)$$

Видно, що зі зростанням питомої поверхні пір значення Y_{ai_m} зменшуються. Вплив поруватості χ матеріалу каталізатора, згідно (17) складніший.

IV. Вплив поруватості каталізатора на період індукції

На рис. 3 приведені часові залежності температури каталізатора T і числа Семенова Se при каталітичному окисленні 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. 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. Тривалість третьої стадії не залежить від поруватості частинки. Горючий компонент не потрапляє всередину частинки при протіканні хімічної реакції в зовнішній дифузійній області.

Висновки

Показано, 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, який дозволяє проаналізувати вплив поруватості на це критичне значення і відповідний діаметр частинки. Збільшення поруватості каталізатора призводить до зменшення періоду індукції за рахунок зменшення часу прогріву і часу хімічного прогріву при протіканні реакції в кінетичній області.

Калінчак В.В. – д.ф.-м.н., професор кафедри загальної фізики та фізики теплоенергетичних і хімічних процесів;
Черненко О.С. – к.ф.-м.н., доцент кафедри загальної фізики та фізики теплоенергетичних і хімічних процесів;
Федоренко А.В. – аспірант кафедри загальної фізики та фізики теплоенергетичних і хімічних процесів;
Софронков О.Н. – д.т.н., професор кафедри хімії навколишнього середовища;
Крамаренко В.В. – аспірант.

[1] R. Klaewkla, M. Arend, Mass Transfer - Advanced Aspects (2011) (https://doi.org/10.5772/22962).
[2] P. Sudarsanam, E. Peeters, E.V. Makshina, V.I. Parvulescu, & B.F. Sels, Chemical Society Reviews 8, (2019) (https://doi.org/10.1039/C8CS00452H).
[3] J.O. Mingle, J.M. Smith, AIChE Journal 7(2), 243 (1961) (https://doi.org/10.1002/aic.690070215).
[4] P.B. Weisz, J.S. Hicks, Chemical Engineering Science 50(2), 3951 (1995) (https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)81827-6).
[5] E.A. Borges da Silva, D.P. Souza, A.A. Ulson de Souza, and S.M.A. Guelli U. de Souza, Brazilian Journal of Chemical Engineering 24(1), 47 (2007) (https://doi.org/10.1590/S0104-66322007000100005).
[6] V.V. Kalinchak,; A.S. Chernenko, A.N. Sofronkov, A.V. Fedorenko, Physics and chemistry of solid state 18(1), 52 (2017) (https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.52-57).
[7] E.S. Golovina, High-temperature combustion and gasification of carbon (Energoatomizdat, Moscow, 1983).
[8] V.V. Kalinchak, A.S. Chernenko and V.V. Kalugin, Kinetics and Catalysis 55(3), 269 (2014) (https://doi.org/10.1134/S0023158414030033).

V.V. Kalinchak[1], A.S. Chernenko[1], A.F. Fedorenko[1], A.N. Sofronkov[2], V.V. Kramarenko[1]

Influence of Catalyst Particle's Porosity on Flameless Burning Characteristics

[1]I.I. Mechnikov Odessa National University, Odessa, Ukraine, chernalex@ukr.net
[2]Odessa State Ecological University, Odessa, Ukraine, teplophys@onu.edu.ua

The problem of heat and mass transfer of a porous catalyst particle is considered. On the her surface, including the inner surface of the pores, an irreversibly heterogeneous first-order reaction proceeds. It has been analytically shown that in a heated gas mixture, the catalyst's porosity reduces the minimum impurity's concentration of catalytic spontaneous combustion in the mixture and increases the catalyst particle's corresponding diameter. This concentration corresponds to the external kinetic and internal diffusion reaction's modes.

Keywords: metal oxidation catalysts, porosity, ignition, surface (flame-free) combustion.