

# ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

---

## CHEMICAL SENSORS

---

---

PACS: 72.20.Dp, UDC 536.4

DOI: 10.18524/1815-7459.2023.1.275944

### ПРО МОЖЛИВІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ТЕРМОХІМІЧНИХ ГАЗОАНАЛІЗАТОРІВ В БАГАТОКОМПОНЕНТНІЙ СУМІШІ

*О. С. Черненко, В. В. Калінчак, М. В. Розізнаний, О. К. Копійка*

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
teplophys@onu.edu.ua

### ПРО МОЖЛИВІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ТЕРМОХІМІЧНИХ ГАЗОАНАЛІЗАТОРІВ В БАГАТОКОМПОНЕНТНІЙ СУМІШІ

*О. С. Черненко, В. В. Калінчак, М. В. Розізнаний, О. К. Копійка*

**Анотація.** В роботі описано метод пошуку кінетичних параметрів гетерогенно-каталітичних реакцій окислення малих домішок горючого газу в повітрі на тонкому платиновому дроті. Він полягає в отриманні з вольт-амперної характеристики дроту залежності критичних значень струму, що відповідають каталітичному займанню та погасанню домішки газу, від її масової частки в повітрі.

Запропоновано методику визначення вмісту двох горючих газів в повітрі на основі обробки вольт-амперної характеристики платинового дроту. В залежності від рівня сумарної концентрації газів в повітрі визначальними експериментальними характеристиками є не лише перегрів дроту (каталізатора) відносно інертного дроту в умовах каталітичного займання, але і перегрів дроту при каталітичному погасанні або в умовах само підтримуючого каталітичного горіння (без нагріву електричним струмом).

**Ключові слова:** газоаналізатор, каталізатор, багатокомпонентна суміш, займання, згасання

### ABOUT THE POSSIBILITY OF USING THERMOCHEMICAL GAS ANALYZERS IN A MULTICOMPONENT MIXTURE

*A. S. Chernenko, V. V. Kalinchak, M. V. Roziznany, A. K. Kopyka*

**Abstract.** Kinetic parameters finding's method of heterogeneous catalytic oxidation reactions of combustible gas's small impurities in air on a thin platinum wire was described.

It consists in obtaining from the wire's current-voltage characteristic the dependence of the critical current values on its mass fraction in air. They corresponding to the catalytic ignition and extinction of the gas impurity.

A method of determining the content of two combustible gases in the air, what based on processing the platinum wire's current-voltage characteristic, was proposed. Depending on the level of the total gases concentration in the air, the determining experimental characteristics are not only the wire (catalyst) overheating relative to the inert wire under the conditions of catalytic ignition, but also the wire overheating during catalytic extinguishing or under conditions of self-sustaining catalytic combustion (without electric current heating).

**Keywords:** gas analyzer, catalyst, multicomponent mixture, ignition, extinction

**Вступ.** Чисті метали, особливо платина, є найбільш поширеними каталізаторами окислення летючих органічних сполук. Часто на поверхню оксидного каталізатора додають наночастинки платини, що значно прискорює окислення сполуки [1–4]. Платина є каталізатором повного окислення органічних парів чи газів, тобто одним і продуктів згорання являється  $\text{CO}_2$  [4]. При цьому авторами [4] вводиться поняття низьких температурах (до  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) для такого процесу.

Платина є найбільш раннім каталізатором для однокомпонентного каталізу в реакції окислення етанолу [5, 6]. Автори [5] вказують що таке окислення може бути повним (при повільному окисленні) до  $\text{CO}_2$  та частковим до оцтового альдегіду чи кислоти.

Автори [7] вказують на високий відсоток (вище 90%) утворення  $\text{CO}_2$  при окисленні метанолу та етанолу на платиновому каталізаторі. Вивчаючи зміну концентрації метанолу та етанолу, яка експоненціально зменшувалася в часі при каталітичному окисленні з киснем на платиновому каталізаторі при кімнатних температурах знайдені енергії активації цих реакцій. Зокрема для етанолу  $E = 143\text{ кДж/моль}$ .

Дослідження гетерогенного окислення горючих газів на довгій та тонкій дротині з металів платинової групи, що нагрівається електричним струмом, продовжуються і в наш час [8]. Для виникнення стійкого безполум'яного каталітичного горіння газу при нагріванні силою струму каталізатора необхідний правильний вибір діаметру і довжини каталізатора, діапазону концентрацій горючого газу, температури та швидкості газоповітряного потоку [9].

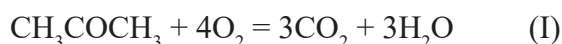
Призначення газоаналізатора зрозуміло з назви приладу: визначення наявності концентрації газів. Випускаються газоаналізатори як одного газу (детектори кисню, датчики витоку), так і більш складні моделі, здатні фіксувати склад газової суміші, процентне співвідношення компонентів, температуру і тиск газового потоку. В залежності від поставлених завдань можуть використовуватися як окремі газоаналізатори системи газового контролю, що об'єднують потрібну кількість приладів. При виборі того чи іншого газоаналізатора можна опиратися на різні критерії, але критично важливо підібрати відповідний для поставленої задачі принцип вимірювання, керуючись типом газу, що вимірюється, середовищем, в якій виконуються вимірювання, і метою.

До недоліків термохімічних газоаналізаторів відносяться обмежений діапазон вимірювань; відсутність селективності; обмежений термін служби, низька швидкодія і чутливість; зменшення чутливості з плином часу. В даній роботі буде запропоновано метод, що дозволить спробувати вирішити проблеми селективності такого типу газоаналізатору.

**Метою даної роботи** є дослідження неізотермічного окислення (горіння) малих домішок **ацетону, етанолу та ізопропанолу** в повітрі на **платиновому** дроті, аналіз критичних умов каталітичного займання і погасання, оцінка кінетичних параметрів реакцій окислення в повітрі, а також встановлення оптимальних параметрів системи, в межах яких можна визначати концентрації газових домішок в суміші газів.

З огляду на вищевказане в даній роботі приймалося, що каталітичне горіння ацетону,

етанолу та ізопропанолу в повітрі на платиновій нитці є повним окислення і протікає по реакціям:



Тепловий ефект реакції (I) 1829.4 кДж/моль, (II) 1370 кДж/моль, (III) 2046 кДж/моль.

**1. Експериментальна установка.** Для експериментального дослідження окислення органічних парів був узятий і перероблений перетворювач манометричний термопарний ПМТ-2 (рис.1). В ньому в якості нагрівача ви-

користується платиновий дріт (діаметром  $d = 95$  мкм і довжиною  $L = 56$  мм), який був зігнутий у вигляді змійки і розміщений в площині, перпендикулярній осі лампи. Колба розташовувалася вертикально. Це дозволяло не накопичуватися всередині лампи газоповітряній суміші при подачі її в верхній частині. Для створення газоповітряної суміші в колбу 8 наливалась невелика кількість рідини. Всередину рідини за допомогою компресора подавався потік повітря. На виході отримували повітряну суміш з парами горючої рідини. Частку пару в суміші регулювали двома ротаметрами. Для забезпечення сталості температури на стінках реакційної камери вона ззовні між колбою 1 та зовнішньою камерою 10 продувалася потоком

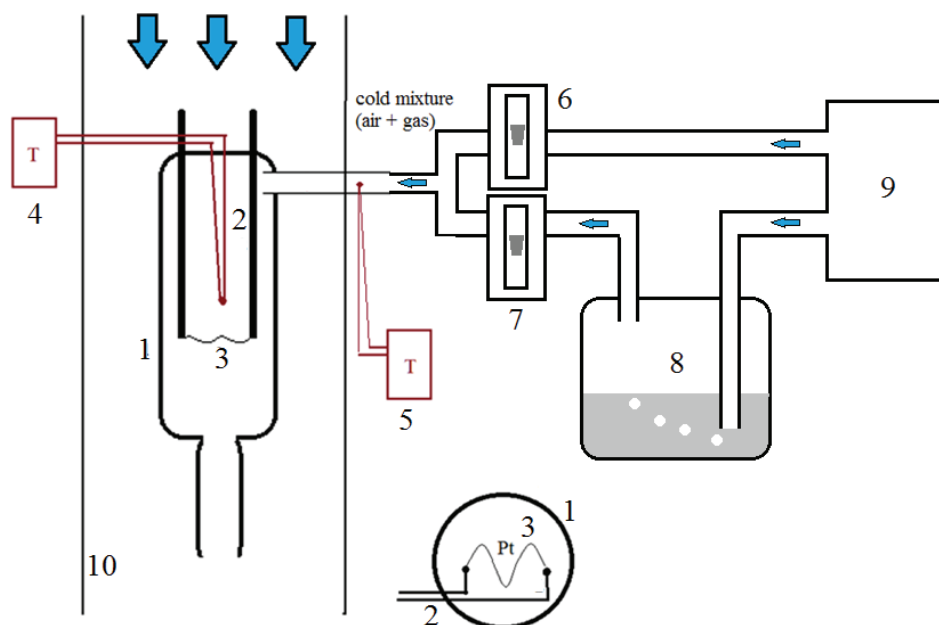


Рис. 1. Схема експериментальної установки: 1 – скляна колба ПМТ-2, 2 – підведені контакти, 3 – платинова нитка, 4, 5 – мілівольтметри з термопарами; 6, 7 – ротаметри поплавкового типу, 8 – смінь з рідиною; 9 – повітряний компресор; 10 – зовнішня камера.

холодного повітря. Температуру суміші до подачі в камеру і всередині неї визначалися по показам термопар.

Об'ємна витрата газової суміші, що поступала в колбу лампи 1 (рис. 1) з ниткою, складала 17–23 см<sup>3</sup>/с. Це відповідає швидкості ламінарного потоку всередині колби в 3 см/с (число Рейнольдса для колби лампи 58, а для нитки 0.18). Отже, в даному випадку впливом

вимушеної і природної конвекції можна знехтувати ( $m = 0$ ). Для тонкого довгого циліндру число Шервуда  $Sh = 0.5$  [10, С. 210; 11, С.42]. В режимі каталітичного горіння температура всередині колби (покази термопар над платиновою ниткою) збільшується на 20–40 К, що говорить про те, що в масштабах колби природна конвекція переважає вимушену конвекцію.

Платинова нитка через контакти лампи ПМТ-2 підключалася по трьох-провідній схемі до мультиметра Picotest 3510A, за допомогою якого визначалася вольт-амперна характеристика дроту в режимі стабілізації сили струму (рис. 2a). Опір платинового дроту визначалася згідно закону Ома (без урахування опору контактів лампи  $R_k = 0.105$  Ом, діаметр яких 1 мм), а середня температура дроту – з квадратичної залежності опору дроту від температури:

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

Тут  $\gamma = 39.7 \cdot 10^{-4}$  1/К,  $\delta = 5.841 \cdot 10^{-7}$  1/К<sup>2</sup>,  $\eta_0 = 9.8 \cdot 10^{-8}$  Ом·м. Опір платинового дроту довжиною 5.6 см і діаметром 95 мкм при  $T_0 = 273$ К складає  $R_0 = 0.775$  Ом.

Таким чином температуро-струмова характеристика платинового дроту (рис.2b) в газоповітряній суміші знімалася при поступовому збільшенні сили протікаючого струму з кроком 0.1А (поблизу критичних процесів з кроком 0.01 А) і встановленні стаціонарного температурного режиму дроту для кожної сили струму. При 0.57–0.63 А в залежності від вмісту в суміші парів ізопропанолу відбувається каталітичне займання – перехід на режим каталітичного горіння. В подальшому сила струму збільшувалася до 0.7 А, а потім плавно знижувалася до 0.01 А. При зменшенні сили струму в режимі каталітичного горіння (високотемпературні режими) можливе каталітичне погасання [12] – зворотній перехід на низькотемпературний режим при більш низькому значенні сили струму.

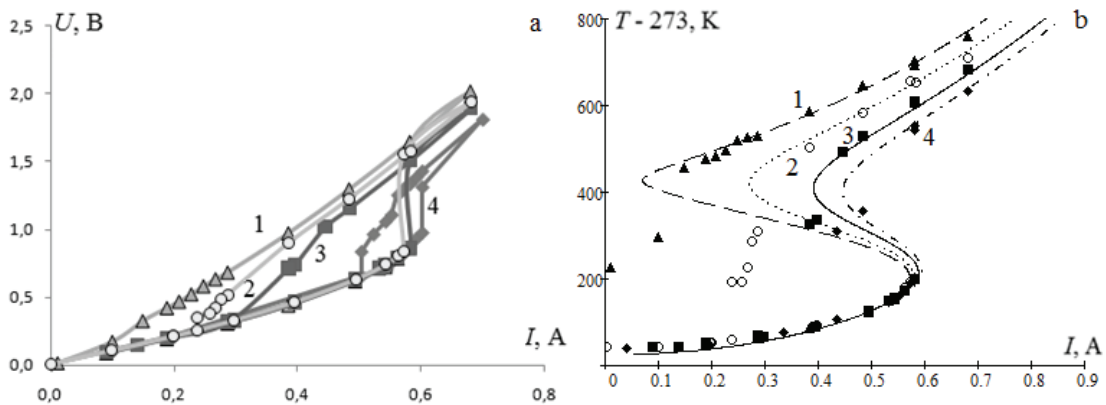


Рис. 2. Вольт-амперна (а) та температуро-струмова (б) залежності для платинової нитки (діаметр 95 мкм) в газоповітряній суміші ( $T_g = 296$  К) з домішками парів ізопропанолу.

▲, ○, ■, ◆ – експеримент. Криві 1–4 – теоретичні залежності (3):

▲ – 3.08%; ○ – 2.81%; ■ – 2.25%; ◆ – 2.00%.

Отже, залежність температури платинового дроту від сили струму проявляє гістерезисний характер. Він пов'язаний з протікання хімічної реакції в двох режимах при однакових зовнішніх умовах: кінетичному (низькотемпературному) та дифузійному (високотемпературному). При протіканні однієї реакції першого порядку згідно класичних уявлень [10, 13] різниця температур в високотемпературному (горіння)  $T_{bur}$  та низькотемпературному (окислення)  $T_{ox}$  режимах визначається тільки концентрацією горючої речовини в газі, в якому окислювач знаходиться в надлишку:

$$T_{bur} - T_{ox} = T_Q Y_f, \quad T_Q = \frac{Q_f Le^{1-m}}{c_{pg}}, \quad (1)$$

де  $Q_f$  – тепловий ефект реакції, розрахований на 1 кг горючого газу, Дж/кг;  $Y_f$  – відносна масова концентрація горючого газу в газовій суміші;  $c_{pg}$  – ізобарна питома теплоємність газової суміші;  $Le = D_f/a_g$  – число Льюїса;  $m$  – показник ступеня в залежності  $Nu$  від  $Pr$  і  $Sh$  від  $Sc$ .

Формула (1) та реакції (I)-(III) використовувалася для оцінки концентрації парів горючої рідини. Для цього визначалося середнє значення різниці температур  $\Delta T_{exp}$  на високо-

та низькотемпературному режимі при 3–4 значеннях сили струму неподалік від сили струму займання  $I_f$ . Концентрація горючого газу розраховувалася, як  $Y_f = \Delta T_{\text{exp}} / T_Q$ .

Аналогічні залежності були отримані і при каталітичному окисненні малих домішок етанолу та ацетону в повітрі на платиновому дроті.

**2. Аналітична модель.** Наявність в газовій суміші декількох газів, що здатні окис-

люватися на поверхні каталізатора, викликає необхідність розгляду паралельного протікання реакцій з різними тепловими ефектами та енергіями активації. Зміна температури каталізатора з часом відбувається за рахунок тепловиділення при протіканні хімічних реакцій  $q_{ch}$ , нагріву електричним струмом  $q_j$ , а також за рахунок теплообміну з навколишніми тілами  $q_h$ .

Тоді

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

$$q_{ch} = Q_{f1} k_1 \rho_g Y_{f1} \frac{1}{1 + Se_1} + Q_{f2} k_2 \rho_g Y_{f2} \frac{1}{1 + Se_2}, \quad Se_1 = \frac{k_1}{\beta}, \quad Se_2 = \frac{k_2}{\beta}, \quad q_h = \alpha (T - T_g),$$

$$\alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d} = \beta c_g \rho_g Le^{-1+m}, \quad \beta = \frac{D_f}{d} Sh, \quad k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right).$$

Тут  $V_c$ ,  $S_c$  – об'єм і бічна поверхня каталізатора;  $c_c$ ,  $\rho_c$  – питома теплоємність і густина матеріалу каталізатора,  $d$  – діаметр каталізатора,  $Sh$  – число Шервуда.

Умову стаціонарності температури каталізатора  $q_{\text{eff}} = 0$  представимо у вигляді залежності квадрата сили струму від стаціонарної температури при сталій концентрації горючого газу в повітрі:

$$\frac{I}{I_0} = \sqrt{\frac{T - T_g}{T_0} - \frac{Y_{f1}}{1 + Se_1} \frac{T_{Q1}}{T_0} \frac{k_{01}}{\beta} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) - \frac{Y_{f2}}{1 + Se_2} \frac{T_{Q2}}{T_0} \frac{k_{02}}{\beta} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)}, \quad (2)$$

$$I_0 = \sqrt{\frac{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}{4\eta}}, \quad T_{Q1} = \frac{Q_{f1} Le_1^{1-m}}{c_{pg}}, \quad T_{Q2} = \frac{Q_{f2} Le_2^{1-m}}{c_{pg}}.$$

Залежність (2) описує експериментальні низько і високотемпературні стаціонарні стани. На рис. 2б представлені розрахункові залежності сили струму від стаціонарної температури для випадку протікання однієї реакції ( $Y_{f2} = 0$ ). Максимум на цій залежності визначає

каталітичне самозаймання горючого газу, а мінімум – каталітичне згасання. Застосуємо умову екстремуму  $\partial I / \partial T = 0$  до залежності (2). В результаті отримаємо, спільно з (2), систему рівнянь для визначення критичних умов каталітичного самозаймання (і) та погасання (е):

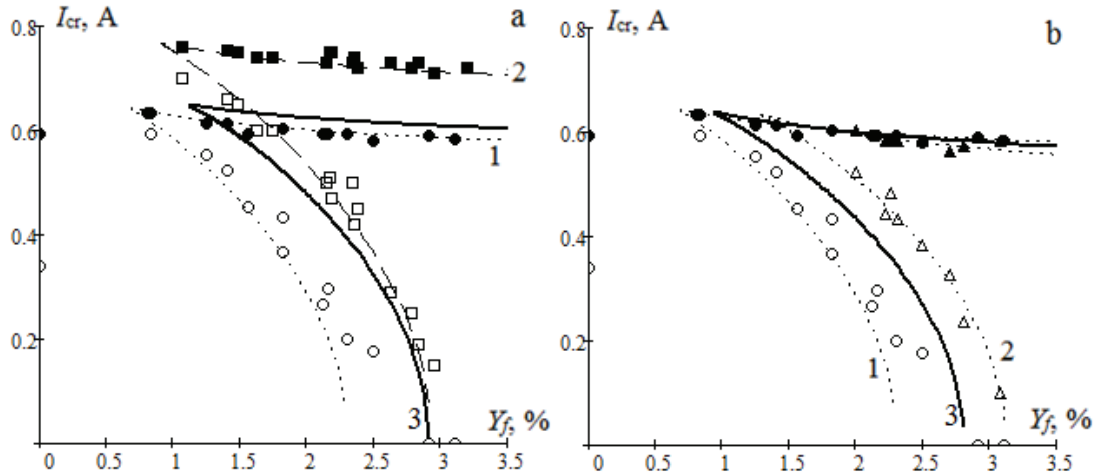
$$\left\{ \begin{aligned} I_{i,e} &= I_0 \sqrt{\frac{T_{i,e} - T_g}{T_0} - \frac{RT_{i,e}^2}{ET_0} (1 + Se_{i,e})}, & Y_{f,i,e} &= \frac{RT_{i,e}^2 (1 + Se_{i,e})^2}{T_0 E Se_{i,e}}. \end{aligned} \right. \quad (3)$$

На рис. 3 представлено розв'язок системи (3). В якості параметру використовується температура каталізатора  $T_{i,e}$ , яка є критичною температурою. Узгодження аналітичних залежностей (3) з експериментальними точками дозволило визначити енергії активації  $E$  і пе-

редекспонентного множника  $k_0$ . Нахил кривої згасання істотний в порівнянні з кривою самозаймання. В результаті для розрахунків аналітичних залежностей прийняті наступні параметри: **ацетон**:  $Q_f = 31.5$  МДж/кг,  $E = 84$  кДж/моль,  $k_0 = 1.5 \cdot 10^6$  1/с,

$D_{f0} = 0.109 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Le = 0.586$ ,  $m = 0$ ,  
 $n = 1.82$ ; **етанол**:  $Q_f = 29.8 \text{ МДж/кг}$ ,  
 $E = 92 \text{ кДж/моль}$ ,  $k_0 = 4 \cdot 10^7 \text{ л/с}$ ,  
 $D_{f0} = 0.10 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Le = 0.578$ ; **ізопропанол**:  
 $Q_f = 34.1 \text{ МДж/кг}$ ,  $E = 54 \text{ кДж/моль}$ ,  
 $k_0 = 8 \cdot 10^3 \text{ л/с}$ ,  $D_{f0} = 0.099 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Le = 0.531$ .

**Інші параметри**:  $\rho_{g0} = 1.293 \text{ кг/м}^3$ ,  $c_{g0} = 1005 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ . Отримані ефективні енергії активації близькі до енергії активації повного окислення ацетону на каталізаторі  $\text{Cu}_{0.13}\text{Ce}_{0.87}\text{O}_y$   $E = 96\text{--}109 \text{ кДж/моль}$  [14], та повного окислення етанолу  $E = 143 \text{ кДж/моль}$  [7].



**Рис. 3.** Залежність критичного значення сили нагрівуючого струму (самозаймання та згасання каталітичної реакції окислення на платиновій нитці діаметром 95 мкм) в повітрі кімнатної температури  $T_g = 296 \text{ К}$ .  
**а)** 1) етанол ( $\circ, \bullet$ ) та 2) ацетон ( $\square, \blacksquare$ ), 3) 50%/50% етанол та ацетон  
**б)** 1) етанол ( $\circ, \bullet$ ) та 2) ізопропанол ( $\Delta, \blacktriangle$ ), 3) 50%/50% етанол та ізопропанол.

При деякому значенні концентрації  $Y_{f, sb}$  ( $sb$  – *self-supporting burning*) горючого газу критичне значення сили струму погасання зменшується до нуля. Тоді при концентраціях горючого газу  $Y_f > Y_{f, sb}$  при вимкненні сили струму каталітичне горіння продовжується (самопідтримується) [15].

Таким чином, отримані кінетичні параметри можна використати в подальшому для визначення вмісту домішок двох горючих газів в повітрі.

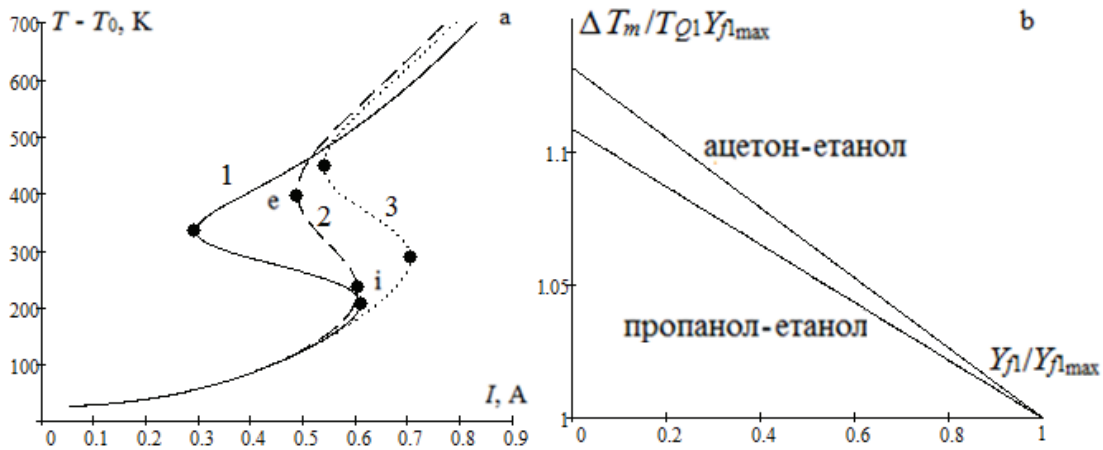
**3. Визначення вмісту суміші двох горючих газів.** На рис. 4а представлені залежності стаціонарної температури платинового дроту діаметром 95 мкм в повітрі кімнатної температури з вмістом пари горючих газів від сили протікаючого струму. Для етанолу, ацетону та ізопропанолу спостерігаються близькі значення величини  $T_Q$ : при концентрації 1% для етанолу  $T_Q Y_f = 148 \text{ К}$ , для ацетону – 168 К, для пропанолу – 164 К). Зміна складу суміші

суттєво не впливає на рівень температури при каталітичному горінні.

Використаємо до (2) умову, що при каталітичному горінні газів спостерігається дифузійний режим реагування ( $\beta \ll k$ ) [16]. Маємо

$$T_m = \left( T_g + \frac{I^2}{I_0^2} T_0 \right) + T_{Q1} Y_{f1} + T_{Q2} Y_{f2}. \quad (4)$$

В дужках правої частини стоїть температура інертного платинового провідника при даній силі струму (відповідає температурі низькотемпературного окислення). Різниця температур каталітичного горіння та низькотемпературного окислення  $\Delta T_m = T_{Q1} Y_{f1} + T_{Q2} Y_{f2}$  визначається лише концентраціями газових компонент. Якщо ж використовувати відношення перепаду температур суміші до такого ж перепаду тільки для однієї з компонент  $\Delta T_m / T_{Q1} Y_{f1 \max}$  (за умови однакової сумарної концентрації горючих газів  $Y_{f1} + Y_{f2} = Y_{f \max}$ ), то ця величина не залежить від вмісту речовин,



**Рис. 4.** Залежність стаціонарної температури платинового каталізатора від сили струму. Масові частки етанолу  $Y_{f1}$  та ацетону  $Y_{f2}$ : 1)  $Y_{f1} = 2\%$ ,  $Y_{f2} = 0\%$ ; 2)  $Y_{f1} = 1\%$ ,  $Y_{f2} = 1\%$ ; 3)  $Y_{f1} = 0\%$ ,  $Y_{f2} = 2\%$ . б) Залежності температурного перепаду на платиновому дроті від частки етанолу  $Y_{f1}$  в суміші за умови, що загальна концентрація горючих компонент залишається сталою  $Y_{f1} + Y_{f2} = Y_{f1max}$ . Діаметр каталізатора 95 мкм. Температура газоповітряної суміші  $T_g = 293$  К.

а лише від складу та типу газової системи (рис. 4б) горючого газу.

рації газів в суміші при знайдених значеннях струму займання та погасання.

$$\frac{\Delta T_{\text{exp}}}{T_{Q1} Y_{f1max}} = \frac{T_{Q1} Y_{f1} + T_{Q2} Y_{f2}}{T_{Q1} (Y_{f1} + Y_{f2})} = \frac{T_{Q2}}{T_{Q1}} \frac{(T_{Q2} - T_{Q1})}{T_{Q1}} \frac{Y_{f1}}{Y_{f1max}}$$

На критичні значення каталітичного займання та погасання вплив складу суміші суттєвий (рис. 4а), що дозволяє оцінювати концент-

Для визначення критичних умов застоуємо умову екстремуму  $\partial I / \partial T = 0$  до залежності (2):

$$\begin{cases} I_{i,e} = I_0 \sqrt{\frac{T_{i,e} - T_g}{T_0} - \frac{Y_{f1} T_{Q1}}{T_0} \frac{Se_{1i,e}}{1 + Se_{1i,e}} - \frac{Y_{f2} T_{Q2}}{T_0} \frac{Se_{2i,e}}{1 + Se_{2i,e}}} \\ 1 = Y_{f1} T_{Q1} \frac{Se_{1i,e}}{(1 + Se_{1i,e})^2} \frac{E_1}{RT_{i,e}^2} + Y_{f2} T_{Q2} \frac{Se_{2i,e}}{(1 + Se_{2i,e})^2} \frac{E_2}{RT_{i,e}^2} \end{cases} \quad (5)$$

$$Se_{1i,e} = \frac{k_{01}}{\beta} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_{i,e}}\right), \quad Se_{2i,e} = \frac{k_{02}}{\beta} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_{i,e}}\right).$$

Отриману залежність на відміну від суміші з одним горючим газом вкрай важко використовувати для суміші горючих газів. Однак, при рівних концентраціях двох горючих газів  $Y_{f1} = Y_{f2}$  залежність критичного значення сили струму від концентрації знаходиться аналітично (рис. 3а, б). Так видно, що в принципі отримані залежності можна використовувати для визначення частки кожного горючого газу. Але в загальному випадку це зробити аналітично важко.

Проаналізуємо залежності (5). Аналіз критичних точок [9, 16] показує, що на віддаленні від виродження критичних умов для умов каталітичного займання характерно  $Se_i \ll 1$ , а для погасання  $Se_e \gg 1$ . При наближенні до критичної точки  $Se_{ie}$  близькі до 1.

З огляду на вищесказане для визначення концентрацій в бінарній суміші горючих газів можна використати наступну систему рівнянь при наявності каталітичного погасання:

$$\begin{cases} \Delta T_m = Y_{f1}T_{Q1} + Y_{f2}T_{Q2} \\ \Delta T_e = Y_{f1}T_{Q1} \frac{Se_{1e}}{1 + Se_{1e}} + Y_{f2}T_{Q2} \frac{Se_{2e}}{1 + Se_{2e}} \end{cases}$$

$$Y_{f1} = \frac{\Delta T_e - \Delta T_m \frac{Se_{2e}}{1 + Se_{2e}}}{T_{Q1} \left( \frac{Se_{1e}}{1 + Se_{1e}} - \frac{Se_{2e}}{1 + Se_{2e}} \right)}, \quad Y_{f2} = \frac{\Delta T_e - \Delta T_m \frac{Se_{1e}}{1 + Se_{1e}}}{T_{Q1} \left( \frac{Se_{2e}}{1 + Se_{2e}} - \frac{Se_{1e}}{1 + Se_{1e}} \right)}. \quad (6)$$

Наприклад, для кривої 2 (рис. 4а), де представлено залежність для суміші 50%/50% етанол/ацетон ( $T_{Q1} = 15515$  К,  $T_{Q2} = 17560$  К) з сумарною відносною масовою концентрацією в 2%, маємо  $\Delta T_m = 342$  К,  $\Delta T_e = 285$  К,  $T_e = 677$  К. Тоді числа Семенова в точці погасання рівні  $Se_{1e} = 29.9$  та  $Se_{2e} = 1.47$ . В результаті розрахунків за формулою (6) отримуємо  $Y_{f1} = 1.06\%$ ,  $Y_{f2} = 0.95\%$ .

У випадку самопідтримуючого каталітичного горіння (математично  $T_e < T_g$ ) можна використати перепад температур при вимкненому струмі:

$$\begin{cases} \Delta T_m = Y_{f1}T_{Q1} + Y_{f2}T_{Q2} \\ \Delta T_{ab} = Y_{f1}T_{Q1} \frac{Se_{1ab}}{1 + Se_{1ab}} + Y_{f2}T_{Q2} \frac{Se_{2ab}}{1 + Se_{2ab}} \end{cases}$$

Звідси можна отримати аналогічні до (6) вирази для визначення концентрації.

**Висновки.** Отже, маючи ефективні (видимі) кінетичні параметри окислення низки органічних летючих сполук на платиновому тонкому циліндричному каталізаторі, можна визначати частки двох горючих газів в суміші з повітрям. Для цього можна дослідити вольтамперну характеристику платинового дроту в цій суміші. В якості експериментальних значень, що потрібні для розрахунку потрібен не лише різниця температури каталітичного горіння та окислення (високо- і низькотемпературного режиму), але і температурний перепад при температурі погасання для порівняно малої сумарної концентрації горючих газів або при самопідтримуючому каталітичному горінні при більш високому вмісті горючих газів.

Тут  $\Delta T_e = T_e - \left( T_g + \frac{I_e^2}{I_0^2} T_0 \right)$  – температурний перепад в точці погасання, знаходиться експериментально;  $T_e$  – температура погасання. Звідси шукані концентрації можна визначити за формулами:

Для визначення видимих значень енергії активації та передекспоненційного множника реакції окислення горючого газу достатньо обробити залежність критичних значень сили струму займання та погасання від концентрації горючого газу.

### Список використаної літератури

- [1]. N. S. Marinkovic, M. Li & R. R. Adzic. Pt-based catalysts for electrochemical oxidation of ethanol // *Topics in Current Chemistry*, 377(3), pp. 11(2019).
- [2]. R. Rizo, S. Pérez-Rodríguez, G. García. Well-defined platinum surfaces for the ethanol oxidation reaction // *Chem. Electro. Chem*, 6(18), pp. 4725–4738 (2019).
- [3]. Guangxing Yanga, Qiao Zhanga, HaoYua, Feng Pengc. Platinum-based ternary catalysts for the electrooxidation of ethanol // *Particuology* 58, pp. 169–186 (2021)
- [4]. Yunli Ge, Kaixuan Fu, Qian Zhao, Na Ji, Chunfeng Song, Degang Ma, Qingling Liu. Performance study of modified Pt catalysts for the complete oxidation of acetone // *Chemical Engineering Science*. 206. pp. 499–506. (2019) <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.05.051>
- [5]. Guangxing Yang, Qiao Zhang, HaoYua, Feng Peng. Platinum-based ternary catalysts for the electrooxidation of ethanol // *Particuology*. 58. pp. 169–186. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.partic.2021.01.007>
- [6]. Babu S. G., Priyadarsini P. A., Karvembu R. Copper on boehmite: A simple, selective, efficient and reusable heterogeneous catalyst for oxidation of alcohols with periodic acid in water at room temperature // *Appl. Catal. A Gen.* 392 (1–



2). pp. 218–224 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.012>.

[7]. F. J. Morales–Leal, J. Rivera De la Rosa, C. J. Lucio–Ortiz, D. A. De Haro Del Río, M. A. Garza–Navarro, W. Tian, J. E. Herrera. Monometallic platinum and palladium-based catalysts in the competitive oxidation of methanol over the liquid-phase methanol-ethanol mixtures // *Chemical Engineering Journal*. 426. pp. 131623 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131623>

[8]. M. Mitu, D. Razus, D. Oancea Gas Phase Ignition of Propane-Oxygen-Inert Mixtures on an Isothermally Heated Platinum Filament Supported on Quartz Bar // *Revista de Chimie (Bucharest)*. 69(4). pp. 870–874 (2018).

[9]. V. V. Kalinchak, O. S. Chernenko. *Теплофизика безполум'яного горіння*. Astroprint, Odesa. 200 s (2020) {В. В. Калінчак, О. С. Черненко Теплофізика безполум'яного горіння газів (монографія). Астропринт, Одеса. 200 с.}

[10]. Frank-Kamenetskiy D. A. *Diffusia I teploperedacha v chimiceskoy kinetike*. Nauka, M. 502 s. (1987). {Франк-Каме́нецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва: Наука. 502 с.}

[11]. Zukauskas A. A. *Konvektivniy perenos v teploobmennikah*. Nauka, M. 472 s. (1982). {Жукаускас А. А. Конвективный перенос в теплообменниках. М.: Наука, 1982. 472 с.}

[12]. Kalinchak V. V., Chernenko A. S., Sikorsky M. V., Brytavsky E. V., Stukalov S. A. Experimental studies of the flameless combustion of gas mixtures with impurities of

ammonia, hydrogen and acetone on a platinum wire // *Physics of Aerodisperse Systems*. 55. pp. 71–79 (2018). {Калінчак В. В., Черненко О. С., Сікорський М. В., Бритавський Е. В., Стукалов С. А. Експериментальні дослідження безполум'яного горіння газових сумішей з домішками аміаку, водню та ацетону на платиновому дротику // *Фізика аеродисперсних систем*. 55. С. 71–79 (2018)}.

[13]. Pomerantsev V. V. *Osnovi prakticheskoy teorii goreniya*. Energoatomizdat, Leningrad. 312 s. (1986). {Основы практической теории горения: Учеб. пособие для вузов / под ред. В. В. Померанцева – Л.: Энергоатомиздат, Ленинград. отд-ние, 1986. – 312 с.}

[14]. Chaoquan Hu. Catalytic combustion kinetics of acetone and toluene over  $\text{Cu}_{0.13}\text{Ce}_{0.87}\text{O}_y$  catalyst // *Chemical Engineering Journal*. 168. pp. 1185–1192 (2011).

[15]. V. V. Kalinchak, A. S. Chernenko, A. N. Sofronkov, A. V. Fedorenko. Ignition and Self-Supporting Burning of Gas-Air Mixtures with Hydrogen Admixtures on Platinum Wire // *Physics and chemistry of solid state*. 18(4). pp. 449–454 (2017).

[16]. V. V. Kalinchak, A. S. Chernenko, A. N. Sofronkov, A. V. Fedorenko. Influence of Thermal Diffusion on the Hysteresis's Area of Hydrogen Impurities's Catalytic Combustion on Platinum Wire // *Physics and chemistry of solid state*. 18(1). pp. 52–57 (2017).

Стаття надійшла до редакції 31.01.2023 р.

PACS: 72.20.Dp, UDC 536.4  
DOI: 10.18524/1815-7459.2023.1.275944

## ABOUT THE POSSIBILITY OF USING THERMOCHEMICAL GAS ANALYZERS IN A MULTICOMPONENT MIXTURE

*A. S. Chernenko, V. V. Kalinchak, M. V. Roziznany, A. K. Kopyyka*

Odesa I. I. Mechnikov National University  
teplophys@onu.edu.ua

### Summary

The purpose of this work is the study of non-isothermal oxidation (combustion) of small impurities of acetone, ethanol and isopropanol in air on a platinum wire, analysis of critical conditions for catalytic ignition and extinction, assessment of kinetic parameters oxidation reactions in air; and evaluation of optimal system parameters, within which it is possible to determine gas impurities concentration in a mixture gases.

Kinetic parameters finding's method of heterogeneous catalytic oxidation reactions of combustible gas's small impurities in air on a thin platinum wire was described.

It consists in obtaining from the wire's current-voltage characteristic the dependence of the critical current values on its mass fraction in air. They corresponding to the catalytic ignition and extinction of the gas impurity. The analytical dependence of the platinum wire' temperature on the current shows a hysteresis character. The extrema on the inverse dependence correspond to the critical conditions of vapor' catalytic ignition and extinction. Combined analysis of experimental and analytical critical dependencies allows to estimate the effective values of kinetic parameters (activation energy and pre-exponential factor) of the reaction full oxidation of organic liquid vapors on a solid catalyst.

A method of determining the content of two combustible gases in the air, what based on processing the platinum wire's current-voltage characteristic, was proposed. Depending on the level of the total gases concentration in the air, the determining experimental characteristics are not only the wire (catalyst) overheating relative to the inert wire under the conditions of catalytic ignition, but also the wire overheating during catalytic extinguishing or under conditions of self-sustaining catalytic combustion (without electric current heating).

**Keywords:** gas analyzer, catalyst, multicomponent mixture, ignition, extinction

PACS: 72.20.Dp, UDC 536.4  
DOI: 10.18524/1815-7459.2023.1.275944

## ПРО МОЖЛИВІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ТЕРМОХІМІЧНИХ ГАЗОАНАЛІЗАТОРІВ В БАГАТОКОМПОНЕНТНІЙ СУМІШІ

*О. С. Черненко, В. В. Калінчак, М. В. Розізаний, О. К. Конійка*

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
teplophys@onu.edu.ua

### Реферат

Метою даної роботи є дослідження неізотермічного окислення (горіння) малих домішок ацетону, етанолу та ізопропанолу в повітрі на платиновому дроті, аналіз критичних умов каталітичного займання і погасання, оцінка кінетичних параметрів реакцій окислення в повітрі, а також встановлення оптимальних параметрів системи, в межах яких можна визначити концентрації газових домішок в суміші газів.

В роботі описано метод пошуку кінетичних параметрів гетерогенно-каталітичних реакцій окислення малих домішок горючого газу в повітрі на тонкому платиновому дроті. Він полягає в отриманні з вольт-амперної характеристики дроту залежності критичних значень струму, що відповідають каталітичному займанню та погасанню домішки газу, від її масової частки в повітрі. Аналітична залежність температури платинового дроту від сили струму проявляє гістерезисний характер. Екстремуми на оберненій залежності відповідають критичним умовам каталітичного займання і погасання парів. Сумісний аналіз експериментальних та аналітичних критичних залежностей дозволяє оцінити ефективні значення кінетичних параметрів (енергії активації та передекспоненційного множника) реакції повного окислення парів органічної рідини на твердому каталізаторі.

Запропоновано методику визначення вмісту двох горючих газів в повітрі на основі обробки вольт-амперної характеристики платинового дроту. В залежності від рівня сумарної концентрації газів в повітрі визначальними експериментальними характеристиками є не лише перегрів дроту (каталізатора) відносно інертного дроту в умовах каталітичного займання, але і перегрів дроту при каталітичному погасанні або в умовах само підтримуючого каталітичного горіння (без нагріву електричним струмом).

**Ключові слова:** газоаналізатор, каталізатор, багатокомпонентна суміш, займання, згасання