

УДК 66.097:539.217

DOI: 10.30838/J.PMNTM.2413.250619.26.318

ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕНОСУ ТЕПЛОВОЇ ЕНЕРГІЇ КРИЗЬ ПОРИСТУ СТРУКТУРУ ІНТЕРМЕТАЛІДНОГО КАТАЛІЗАТОРА

БЕЛОКОНЬ К. В.^{1*}, к. т. н., доц.,
ЧЕЙЛИТКО А. О.², к. т. н., доц.

^{1*} Кафедра прикладної екології та охорони праці, Запорізький національний університет, пр. Соборний, 226, 69006, Запоріжжя, Україна, тел. +38 (097) 735-71-41, e-mail: kv.belokon@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-2000-4052

² Кафедра теплоенергетики, Запорізький національний університет, пр. Соборний, 226, 69006, Запоріжжя, Україна, тел. +38 (097) 047-23-33, e-mail: cheylytko@i.ua, ORCID ID: 0000-0002-5713-155X

Анотація. Мета. Робота полягає в тому, щоб знайти верифіковані залежності для розрахунку тепло- і масообмінних процесів у пористих структурах інтерметалідних каталізаторів, а також установити взаємозалежності між структурою каталізатора та його тепловими характеристиками. **Методика.** Об'єктом дослідження обрані інтерметалідні каталізатори системи Ni–Al з різною схемою засипки гранул: коридорне та шахове розташування. Для моделювання процесів тепломасообміну використовувалось комп'ютерне моделювання із сітковими методами. Для отримання експериментальних даних проводились випробування відомого складу каталізатора, отриманого в умовах термохімічного пресування. Оцінювали каталітичну активність і питому поверхню отриманого каталізатора. **Результати.** Встановлено, що шахове розташування гранул каталізатора проявляє велику каталітичну активність вже в початковий період часу, активність його плавно зростає з підвищенням температури, досягаючи максимального значення в дослідженому температурному інтервалі за $T = 300$ °С. Конверсія оксиду вуглецю за шахового розташування гранул інтерметаліду в початковий період окиснення перевищує коридорне розташування NiAl₃ в 1,3...1,5 рази. Однак використання шахової засипки інтерметалідного каталізатора як каталізатора в процесах окиснення оксиду вуглецю буде піддаватися закоксуванню в набагато більшому ступені, ніж коридорна засипка (більша щільність засипки), внаслідок чого його дезактивація буде відбуватися набагато швидше. **Наукова новизна.** Дослідження значною мірою усуває розрив, що утворився між практикою формування теплофізичних властивостей і відомостями про зміну структури та властивостей інтерметалідних каталізаторів. **Практична значимість.** Дослідження дозволяють розширити сферу застосування високопродуктивних способів отримання пористих інтерметалідних сплавів у технології каталізаторів та підвищити їх якість.

Ключові слова: інтерметалід; каталізатор; пористість; засипка; температура; каталітична активність

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ЧЕРЕЗ ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

БЕЛОКОНЬ К. В.^{1*}, к. т. н., доц.,
ЧЕЙЛИТКО А. А.², к. т. н., доц.

^{1*} Кафедра прикладной экологии и охраны труда, Запорожский национальный университет, пр. Соборный, 226, 69006, Запорожье, Украина, тел. +38 (097)735-71-41, e-mail: kv.belokon@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-2000-4052

² Кафедра теплоэнергетики, Запорожский национальный университет, пр. Соборный, 226, 69006, Запорожье, Украина, тел. +38 (097)047-23-33, e-mail: cheylytko@yandex.ua, ORCID ID: 0000-0002-5713-155X

Аннотация. Цель. Работа заключается в том, чтобы найти верифицированные зависимости для расчета тепло- и массообменных процессов в пористых структурах интерметаллидных катализаторов, а также установить взаимозависимости между структурой катализатора и его тепловыми характеристиками. **Методика.** Объектом исследования выбраны интерметаллидные катализаторы системы Ni–Al с разной схемой засыпки гранул: коридорное и шахматное расположение. Для моделирования процессов теплообмена использовалось компьютерное моделирование с сеточными методами. Для получения экспериментальных данных проводились испытания известного состава катализатора, полученного в условиях термохимического прессования. Оценивали каталитическую активность и удельную поверхность полученного катализатора. **Результаты.** Установлено, что шахматное расположение гранул катализатора проявляет большую каталитическую активность уже в начальный период, активность его плавно возрастает с повышением температуры, достигая максимального значения в исследованном температурном интервале при $T = 300$ °С. Конверсия оксида углерода при шахматном расположении в начальный период окисления превышает коридорное расположение NiAl₃ в 1,3...1,5 раза. Однако использование шахматной засыпки интерметаллидного катализатора в качестве катализатора в процессах окисления оксида углерода будет подвергаться закоксуванию в гораздо большей степени, чем коридорная засыпка (большая плотность засыпки), вследствие чего его дезактивация будет происходить гораздо быстрее. **Научная новизна.** Исследования в значительной мере устраняют разрыв, образовавшийся между практикой формирования

теплофизических свойств и сведениями об изменении структуры и свойств интерметаллидных катализаторов. **Практическая значимость.** Исследования позволяют расширить область применения высокопроизводительных способов получения пористых интерметаллидных сплавов в технологии катализаторов и повысить их качество.

Ключевые слова: интерметаллид; катализатор; пористость; засыпка; температура, каталитическая активность

THE STUDY OF HEAT ENERGY TRANSFER THROUGH THE POROUS STRUCTURE OF THE INTERMETALLIDE CATALYST

BIELOKON K.V.^{1*}, *Ph. D., Ass. Prof.*,
CHEILYTKO A.O.², *Ph. D., Ass. Prof.*

^{1*} Department of Applied Ecology and Labor Protection, Zaporizhia National University, 226, Soborni pr., 69006, Zaporizhia, Ukraine, tel +38 (097) 735-71-41, e-mail: kv.belokon@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-2000-4052

² Department of Heat and Power Engineering, Zaporizhia National University, 226, Soborni pr., 69006, Zaporizhia, Ukraine, tel. +38 (097) 047-23-33, e-mail: cheylitko@yandex.ua, ORCID ID: 0000-0002-5713-155X

Abstract. Purpose. The purpose of the work is to find verified dependences for the calculation of heat and mass exchange processes in the porous structures of intermetallide catalysts, as well as to establish interdependences between the structure of the catalyst and its thermal characteristics. **Methodology.** The object of study was selected intermetallide catalysts of the Ni–Al system with a various granule filling scheme: in-line and staggered arrangement. To simulate the processes of heat and mass exchange, computer simulation with grid methods was used. To obtain experimental data, tests of a known composition of the catalyst obtained under thermochemical pressing were carried out. The catalytic activity and specific surface area of the catalyst obtained were evaluated. **Findings.** It was established that the staggered arrangement of the catalyst granules exhibits a large catalytic activity already in the initial period of time, its activity gradually increases with increasing temperature, reaching a maximum value in the investigated temperature range at $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$. The conversion of carbon monoxide at the staggered arrangement in the initial oxidation period exceeds NiAl_3 in-line arrangement by 1.3...1.5 times. However, the use of a staggered intermetallide catalyst backfill as a catalyst in the oxidation of carbon monoxide will be subjected to coking to much greater extent than a in-line backfill (high density of backfill), as a result of which it will be deactivated much faster. **Originality.** Research largely eliminates the gap formed between the practice of formation of thermophysical properties and information about changes in the structure and properties of intermetallide catalysts. **Practical value.** Research allows us to expand the scope of high-performance methods for producing porous intermetallide alloys in the technology of catalysts and to improve their quality.

Keywords: intermetallide; catalyst; porosity; backfill; temperature, catalytic activity

Вступ

Проблеми зниження обсягу викидів, що містять оксид вуглецю, повинні вирішуватись як шляхом удосконалення традиційних методів очищення газових викидів, так і шляхом застосування нових альтернативних, екологічно та економічно ефективних методів. Інтерметалідні катализатори широко застосовують у процесах знешкодження вуглецевмісних компонентів газових викидів підприємств України. Найбільший практичний інтерес як активних контактів окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів можуть становити системи з кобальтом і нікелем [1]. Так, як низькотемпературні катализатори більш доцільно застосовувати нікелеві системи, ніж залізні, загалом ряд активності виглядає так: $\text{Ni} > \text{Co} \gg \text{Fe}$ [2].

Вважається, що такі системи за рахунок утворення в них твердого розчину на основі Ni і Co будуть мати підвищену каталітичну активність і стабільність. У спеціальній літературі є суперечливі дані [1]: за одними з них система, що містить кобальт, проявляє значно більшу каталітичну активність, ніж Ni-Fe-Al система. Крім того, стабільна робота катализатора спостерігається протягом 2 000 годин. Згідно з іншим дослідженням

[3], спочатку висока каталітична активність Ni-Co-Al системи значно (майже в 2 рази) знижується після 100 годин безперервної роботи. Подібні розбіжності, очевидно, пов'язані з різницею формування пористої структури катализаторів.

У науковій літературі відсутні дані про теплофізичні властивості пористої структури катализаторів, що ускладнює раціональне використання їх у різних реакторах і хімічних процесах. Більшість авторів вивчають макропористі матеріали, оцінюючи лише кількісний показник – пористість. Питання про достатність цього критерію для пористих катализаторів досі не порушувалося. У праці [4] зроблено висновок про те, що не тільки значення пористості впливає на теплофізичні характеристики матеріалу, а й розташування гранул дисперсного матеріалу. Оскільки процес адсорбції вуглецевих газів у катализаторі буде залежати, в тому числі, від температури, то для побудови якісної моделі адсорбції необхідно вміти моделювати перенесення теплової енергії крізь пористу структуру катализатора.

Мета роботи полягає в тому, щоб знайти верифіковані залежності для розрахунку тепло- і масообмінних процесів у пористих структурах інтерметалідних катализаторів, а також установити

взаємозалежності між структурою каталізатора та його тепловими характеристиками.

Методика дослідження

Об'єктом дослідження обрані інтерметалідні каталізатори системи Ni–Al з різною схемою засипки гранул: коридорне та шахове розташування.

Для моделювання процесів тепломасообміну використовувалось комп'ютерне моделювання із сітковими методами. Дані дослідження дозволили знайти раціональний алгоритм побудови складних комплексних моделей для розрахунку ефективного коефіцієнта теплопровідності пористих матеріалів.

Для отримання експериментальних даних проводились випробування відомого складу каталізатора, отриманого в умовах термохімічного пресування. Оцінювали каталітичну активність і питому поверхню отриманого каталізатора. Отримані каталізатори використовували в процесах знешкодження оксиду вуглецю. Каталізатор завантажували в установку з реактором проточного типу. Потім через установку пропускали газ складу: 1,0 % C₃H₈; 1,5 % CO; 5,8 % O₂; 91,7 % N₂; з об'ємною швидкістю 120 000 год⁻¹ за температури від 100 до 300 °C з інтервалом 50 °C.

Результати дослідження

Особливість розглядуваного каталізатора полягає в періодичності роботи, тобто відхідні гази проходять крізь каталізатор циклічно та нерівномірно за концентрацією вуглецевих газів та температури. Для рівномірного зношення каталізатора необхідний рівномірний розподіл температури по ньому та швидке його прогрівання. Перенесення теплової енергії по каталізатору можна визначити рівнянням [5]:

$$q = \frac{\lambda_{ef}}{\delta} \cdot grad(T) + q_{екз},$$

де λ_{ef} – ефективний коефіцієнт теплопровідності каталітичної засипки; δ – товщина засипки; $grad(T)$ – градієнт температури; $q_{екз}$ – теплота екзотермічних реакцій.

Ефективний коефіцієнт теплопровідності при цьому буде складатися з контактної теплопровідності як домінуючого механізму теплообміну, конвективної та радіаційної складової:

$$\lambda_{ef} = \lambda_{\lambda} + \lambda_k + \lambda_r,$$

де λ_{λ} – коефіцієнт теплопровідності контактної теплопровідності; λ_k – складова коефіцієнта теплопровідності за рахунок конвекції; λ_r – складова коефіцієнта теплопровідності за рахунок випромінювання.

Для складової коефіцієнта теплопровідності за рахунок конвекції можна рекомендувати таку формулу [5]:

$$\lambda_k = \lambda_0 + B\lambda_{CO} Re Pr,$$

де λ_0 – теплопровідність газу за ламінарного руху; B – емпіричний коефіцієнт; λ_{CO} – теплопровідність газу за заданої швидкості; Re , Pr – критерії Рейнольдса та Прандля відповідно.

Причому експериментально доведено, що $\lambda_0 = 10,5\lambda_{CO}$ [5].

Складова коефіцієнта теплопровідності за рахунок випромінювання:

$$\lambda_r = 2\sigma\varepsilon^2 T^3 h,$$

σ – постійна Стефана-Больцмана; ε – ступінь чорноти поверхні пори; де h – ширина зазору між фракціями матеріалу (розмір пори).

Для рівномірного швидкого нагріву каталізатора до заданої температури в кожному циклі необхідне збільшення коефіцієнта температуропровідності. Цього можна досягти, збільшуючи ефективний коефіцієнт теплопровідності, зменшуючи теплоємність та зменшуючи щільність каталізатора.

Розглянемо докладніше вплив розташування гранул матеріалу на теплопровідність засипки. На рисунку 1 наведено дві принципово різні засипки матеріалу: з коридорним розміщенням гранул (рис. 1 а) та із шаховим розміщенням (рис. 1 б). В першому випадку пористість такої засипки дорівнює близько 48 %, а в другому близько 30 % [6].

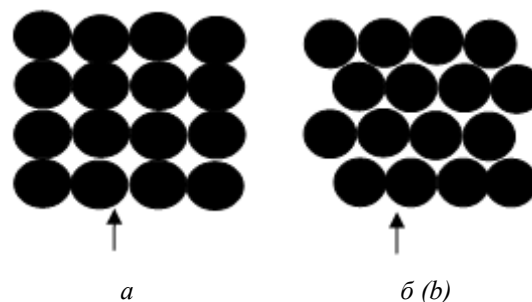


Рис. 1. Схема засипки гранул матеріалу: а – коридорне, б – шахове /

Fig. 1. Scheme of filling the granules of the material: а – corridor, b – chess

Ефективний коефіцієнт контактної теплопровідності можна визначити такими рівняннями:

за Некрасовим [5] для засипки з коридорним розміщенням гранул:

$$\lambda_{\lambda} = \frac{1,5\pi\lambda_1(0,9-p)}{(2,1-p)^2},$$

де p – пористість; λ_1 – коефіцієнт теплопровідності засипки (каталізатора).

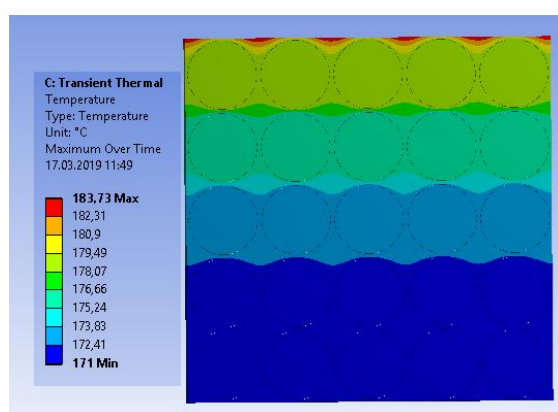
За формулою Ейкена [5]:

$$\lambda_2 = \frac{\lambda_1 + 1 + \frac{2p(1 - \lambda_1/\lambda_2)}{2\lambda_1/\lambda_2 - 1}}{1 - p \frac{1 - \lambda_1/\lambda_2}{2\lambda_1/\lambda_2 + 1}}$$

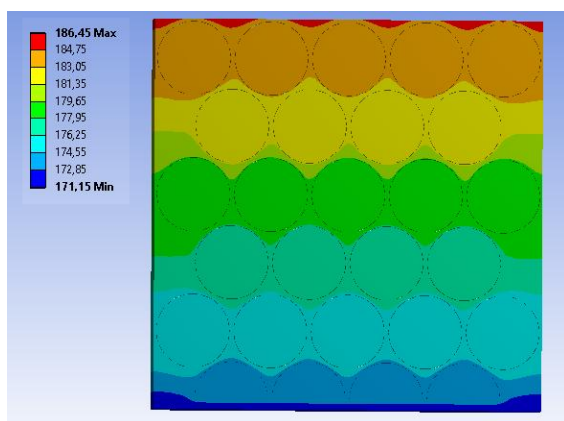
де λ_2 – коефіцієнт теплопровідності середовища.

Формула Ейкена дає найменшу помилку, якщо форма частинок наближається до сфери, і за пористості менше 50 %.

Комп’ютерним моделюванням було знайдено розподіл температури для обох видів засипки. Теплопровідність Ni–Al прийнято 76 Вт/(м·К), коефіцієнт теплопровідності СО – 0,025 Вт/(м·К). Графічна інтерпретація отриманих результатів розрахунку наведено на рисунку 2.



a



б (b)

Рис. 2. Розподіл температури по матеріалу :
а – коридорна засипка, б – шахова /
Fig. 2. Temperature distribution by material :
a – corridor filling, b – chess

Причому розподіл теплового потоку відбувається через каталізатор, незважаючи на контактний термічний опір. Це наочно видно з розподілу теплового потоку по засипці каталізатора для шахового розташування фракцій алюмо-нікелю таким чином (рис. 3).

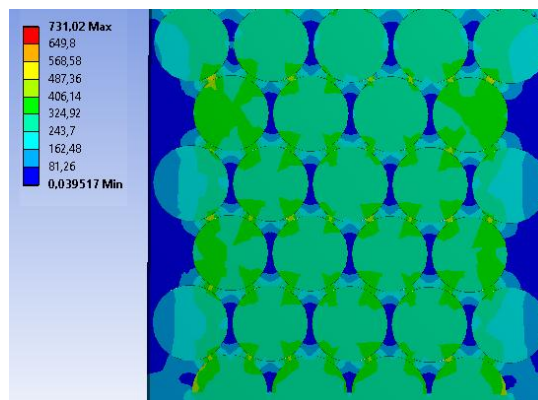


Рис. 3. Розподіл теплового потоку по пористому каталізатору / Fig. 3. Distribution of heat flux over porous catalyst

Температура прогріву каталізатора з шаховим розташуванням фракцій засипки вища за температуру прогріву каталізатора з коридорним розташуванням тієї ж товщини. Це означає, що коефіцієнт температуропровідності для шахової засипки вищий, ніж для коридорного розташування. Враховуючи також, що площа контактної поверхні для шахового розташування теж більша, ніж для коридорного, рекомендується обирати шахове розташування фракцій Ni–Al для каталітичної засипки як більш ефективне.

Зміна середньої температури каталізатора, що безпосередньо впливає на каталітичну активність, по часу відображена графічною залежністю (рис. 4):

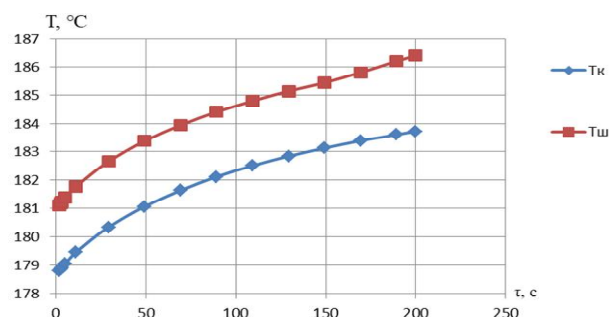


Рис. 4. Середня температура каталізатора по часу /
Fig. 4. Average temperature of the catalyst over time

Розраховуючи за наведеними формулами коефіцієнт контактної теплопровідності та порівнюючи його із знайденими значеннями при комп’ютерному моделюванні (рис. 5), можна зробити висновки, що для каталітичних засипок із коридорним розташуванням пор найбільш придатна для інженерних розрахунків формула Ейкена з відносною похибкою 1,28 %. Для більш щільних засипок із шаховим розташуванням матеріалу коефіцієнт контактної теплопровідності краще розраховувати за формулою Некрасова (відносна похибка 4,59 %).

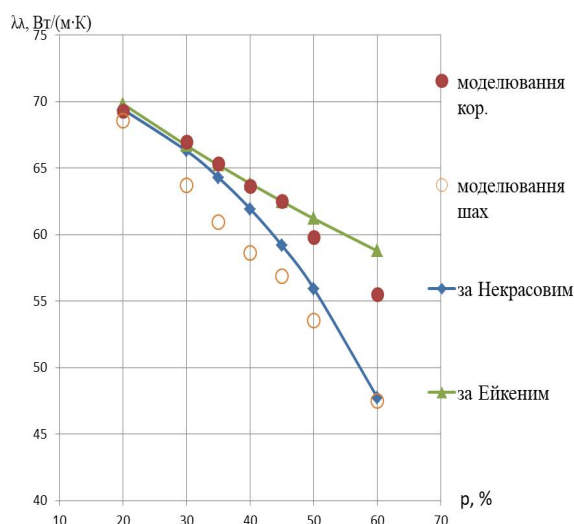


Рис. 5. Зміна ефективного коефіцієнту теплопровідності від пористості за різними авторами / Fig. 5. Change of the effective coefficient of thermal conductivity from porosity by different authors

Досліджено каталітичну активність нікелевого каталізатора, що являє собою інтерметаллід Ni–Al із розміром частинок 2...3 мм. Показано, що каталітична активність його близька до активності багатофазної системи на основі NiAl₃ (рис. 6). Шахове розташування каталізатора проявляє велику каталітичну активність вже в початковий період часу, потім вона плавно зростає з підвищенням температури, досягаючи максимального значення в дослідженому температурному інтервалі при T = 300 °С. Конверсія оксиду вуглецю за шахового розташування в початковий період окиснення перевищує коридорне розташування NiAl₃ в 1,3...1,5 раза. Однак використання шахової засипки інтерметаллідного каталізатора як каталізатора в процесах окиснення оксиду вуглецю буде піддаватися закоксуванню в набагато більшому ступені, ніж коридорна засипка (більша щільність засипки), внаслідок чого його дезактивація буде відбуватися набагато швидше.

Дослідженням структури отриманого зразка інтерметаліду встановлено, що він містить фази Ni, NiAl₃, Ni₂Al₃, лінія розлому найбільш ймовірно проходить по межі розділу основної фази NiAl₃ і великих кристалітів нікелю, так що весь металевий нікель після подрібнення зливка міститься на поверхні гранули.

Активні центри реакції окиснення оксиду вуглецю розташовуються в доступних для реагентів місцях, у поверхневому, а не об'ємному стані. Роль фази Ni₂Al₃ зводиться до зміцнення структури каталізатора, утворюючи твердий та досить інертний каркас [7].

Питома поверхня отриманого каталізатора становила 110 м²/г.

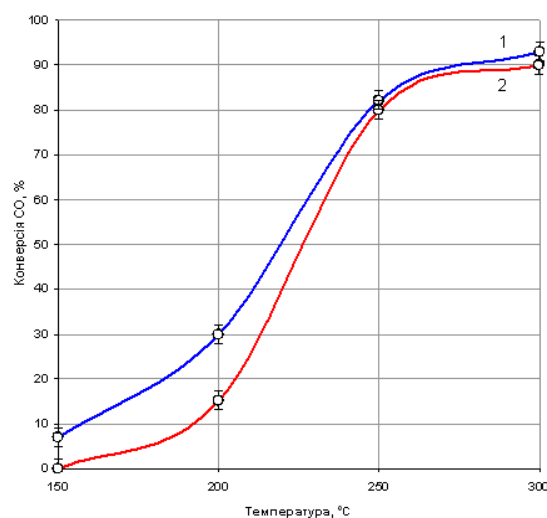


Рис. 6. Дослідження каталітичної активності інтерметалідного каталізатора: 1 – шахове розташування, 2 – коридорне / Fig. 6. Investigation of catalytic activity of intermetallic catalyst: 1 – chess filling, 2 – corridor

Наукова новизна та практична цінність

Проведені дослідження значною мірою усувають розрив, що утворився між практикою формування теплофізичних властивостей і відомостями про зміну структури та властивостей інтерметалідних каталізаторів. Вони дозволяють ефективно застосовувати пористі інтерметалідні сплави у технології каталізаторів та підвищити їх якість.

Висновки

1. Комп'ютерне моделювання дозволило встановити, що температура прогріву каталізатора із шаховим розташуванням фракцій засипки вища за температуру прогріву каталізатора з коридорним розташуванням тієї ж товщини. Це означає, що коефіцієнт температуропровідності для шахової засипки вищий ніж для коридорного розташування. Враховуючи також, що площа контактної поверхні для шахового розташування теж більша, ніж для коридорного, рекомендується обирати шахове розташування фракцій Ni–Al для каталітичної засипки як більш ефективне.

2. Експериментальні дослідження показали, що шахове розташування каталізатора проявляє велику каталітичну активність вже в початковий період часу, активність його плавно зростає з підвищенням температури, досягаючи максимального значення в дослідженому температурному інтервалі за T = 300 °С. Конверсія оксиду вуглецю за шахового розташування в початковий період окиснення перевищує коридорне розташування NiAl₃ в 1,3...1,5 раза.

3. Дослідження проводилися за підтримки МОНУ в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт молодих учених (№ ДР 0117U006455 та ДР 0119U100588).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Arkatova L.A. Intermetallides as the catalysts for carbon dioxide reforming of methane / L.A. Arkatova // *Catalysis Today*. – 2018. – Vol. 299. – Pp. 303–316.
2. Armbrüster M. Intermetallic compounds in heterogeneous catalysis – A quickly developing field / M. Armbrüster, R. Schlögl, Y. Grin // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 15. – Issue 3. – № 034803. doi: [10.1088/1468-6996/15/3/034803](https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/3/034803)
3. Liu Q. CO methanation on ordered mesoporous Ni–Cr–Al catalysts: Effects of the catalyst structure and Cr promoter on the catalytic properties / Q. Liu, Z. Zhong, F. Gu // *Journal of Catalysis*. – 2016. – Vol. 337. – Pp. 221–232.
4. Чейлытко А. А. Исследование формирования пор во вспучивающемся материале / А. А. Чейлытко // *Технологический аудит и резервы производства*. – 2013. – № 13. – С. 38–40.
5. Чудновский, А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов / А. Ф. Чудновский. – Москва : Государственное издательство физико-математической литературы, 1962. – 456 с.
6. Freire–Gormaly M. The pore structure of indiana limestone and pink dolomite for the modeling of carbon dioxide in geologic carbonate rock formations / M. Freire–Gormaly // *Department of Mechanical and Industrial Engineering*. – University of Toronto, 2013, 96 p. Режим доступа: <https://pdfs.semanticscholar.org/2a3f/8457780b1a9bae542007d53a81c2a7c8c464.pdf>
7. Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises / K.V. Belokon, Y.A. Belokon, G.B. Kozhemyakin, E.V. Matukhno // *Scientific bulletin of National Mining University*. – № 3 (153). – 2016. – P. 87–94.

REFERENCES

1. Arkatova L.A. Intermetallides as the catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Catalysis Today*, vol. 299, pp. 303–316 (2018).
2. Armbrüster M., Schlögl R., Grin Y. Intermetallic compounds in heterogeneous catalysis – A quickly developing field, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2014, vol. 15, issue 3, № 034803. doi: [10.1088/1468-6996/15/3/034803](https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/3/034803)
3. Liu, Q. Zhong Z., Gu F. CO methanation on ordered mesoporous Ni–Cr–Al catalysts: Effects of the catalyst structure and Cr promoter on the catalytic properties, *Journal of Catalysis*, 2016, vol. 337, pp. 221–232.
4. Cheylytko A. *Issledovanie formirovaniya por vo vspuchivayuschemsya materiale* [Investigation of pore formation in intumescent material]. *Tehnologicheskyy audit i rezervyy proizvodstva* [Technological audit and production reserves]. 2013, no. 13, pp. 38–40 (in Russian).
5. Chudnovsky A.F. *Teplofizicheskie karakteristiki dispersnykh materialov* [Thermophysical characteristics of dispersed materials]. Moscow : State Publishing House of Physics and Mathematics, 1962, 456 p. (in Russian).
6. Freire-Gormaly M. The pore structure of indiana limestone and pink dolomite for the modeling of carbon dioxide in geologic carbonate rock formations. *Department of Mechanical and Industrial Engineering*, University of Toronto, 2013, 96 p.
7. Belokon K., Belokon Y., Kozhemyakin G. and Matukhno E. Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises. *Scientific bulletin of National Mining University*, 2016, no. 3 (153), pp. 87–94.

Надійшла до редакції 13.06.2019.