

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ И КОЭФФИЦИЕНТОМ АДСОРБЦИИ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СРЕДЕ АВИАЦИОННОГО КЕРОСИНА

САФАРОВ М.М.*, АБДУНАЗАРОВ С.С.**

*Филиал Национального исследовательского университета «Московский
энергетический институт» в г. Душанбе

**Энергетический Институт Таджикистана в г. Курган-түбе

В работе приводятся результаты экспериментального определения коэффициента адсорбции и теплопроводности кобальтовых катализаторов на основе гранулированной пористой окиси алюминия в процессе увлажнения. Кобальтовые катализаторы, имеющие цилиндрическую форму с размерами 0,85–1,25 мм, предназначены для осуществления на них процессов разложения однокомпонентных жидких топлив гидразина и окиси азота. Исследование теплопроводности и адсорбционных свойств технически важных композиционных материалов в твердой фазе при комнатной температуре имеет большое научное и прикладное значение. Систематические исследования теплопроводности и коэффициента адсорбции дают полезные сведения о природе материалов, позволяют определить практическое их использование, а также служат основой для дальнейшего развития физики твердого тела. Знание теплопроводности и адсорбционных характеристик особенно важно при конструировании промышленных тепловых установок самых разнообразных типов.

Ключевые слова: коэффициент адсорбции, теплопроводность, кобальтовый катализатор, цилиндрическая форма с размерами 0,85–1,25 мм, время, цилиндрический бикалориметр, электронные весы, метод регулярного теплового режима первого рода.

Основные характеристики исследуемых катализаторов

Методом приготовления исследуемых кобальтовых катализаторов (независимо от природы металла) является одно- или многократная пропитка пористых носителей водным раствором солей, содержащих активный компонент – металл, в данном случае кобальт. Пропитанные носители термообработывают на воздухе или в среде инертного газа с целью разложения нанесенных солей и подвергают термообработке в водороде, в процессе которой разложенные соли восстанавливаются до металлов [1–3]. Конечные температуры разложения и восстановления нанесенных солей обычно составляют 523–773К. Заключительной стадией приготовления катализаторов является пассивация восстановленного катализатора при температуре от 323 К до комнатной азотом, содержащим не более 1% объемного кислорода. Стадия пассивации необходима для удаления с поверхности металла адсорбированного водорода и предотвращения неуправляемого процесса его окисления при выгрузке из реактора восстановления на воздухе.

Кобальтовые катализаторы представляют собой диспергированный на поверхности носителя кобальт. Структурно-прочностные характеристики катализаторов определяются исходными характеристиками носителя. Катализаторы имели цилиндрическую форму со средним диаметром 0,85–1,25 мм с нанесением на

© М.М. Сафаров, С.С. Абуназаров

Проблемы энергетики, 2015, № 11-12

них водного раствора кобальта. Кобальтовые катализаторы имеют более низкую активность, по сравнению с иридиевыми, и используются в каталитических пакетах изделий Республики Таджикистан в композициях с иридиевыми катализаторами либо самостоятельно с подогревом до 373–423К.

Таблица 1

Основные характеристики кобальтовых катализаторов

Концентрация металла, %	Удельная поверхность, м ² / г	Суммарный объем пор, см ³ / г	Насыпная плотность, г/м ³
11,4	105	0,26	1,162
15,7	85	0,24	1,277
19,4	83	0,21	1,376
25,0	72	0,15	1,459

Выход потенциометра подсоединяется к зеркальному гальванометру М 25/2 (16), позволяющему регистрировать температуру тела бикалориметра с точностью до сотой доли градуса. Медный цилиндр, тело которого в нашей установке используется как охлаждающая среда, вследствие большой теплопроводности, обеспечивает также малые градиенты температур. Для создания вакуума в бикалориметре используется вакуумный пост типа ВОУ-1А. После вакуумирования производится замер теплопроводности исследуемого образца при заданной температуре. Давление в камере измеряется вакуумметром ВИТ-2. Эта установка позволяет произвести исследование теплопроводности зернистых материалов и порошков в интервале температур 293–673К.

Для измерения теплофизических свойств (теплопроводность, теплоёмкость и температуропроводность) исследуемых образцов при высоких температурах и давлениях применяли экспериментальную установку по методу цилиндрического бикалориметра регулярного теплового режима первого рода [1]. Схема установки показана на рис. 1.

Установка в основном состояла, из цилиндрического бикалориметра, прижимного сосуда высокого давления (17), грузопоршневого манометра МП-2500 (18) и электроизмерительных приборов (7, 11). При измерении температуры опыта использована дифференциальная хромель-алюмелевая термопара, диаметром 0,15 мм, с потенциометром Р37-1(7, 11), класс точности 0,001. Холодный спай дифференциальной термопары помещался в сосуд Дьюара со льдом (9) и (8). С помощью термопары и гальванометром типа М 17/4 регистрировалось изменение температуры опыта во время эксперимента, которая не превышала 0,02 К.

Для измерения перепада температуры, на границах исследуемого слоя, использовалась также хромель-алюмелевая термопара, горячий спай которой находился в отверстии в измерительном цилиндре (2), а холодный спай – в отверстии (7) внешнего цилиндра, концы которого соединялись с гальванометром типа М 17/2. Внутренний нагреватель и горячий спай измерительной термопары находились в бикалориметре при атмосферном давлении и полностью были изолированы от исследуемой среды. Для создания перепада температуры на границе исследуемого слоя использовался внутренний нагреватель из нихромовой проволоки диаметром 0,15 мм, вмонтированной в измерительный цилиндр, который питался от сети через понижающий трансформатор. Отверстия, высверленные в измерительном цилиндре для размещения нагревателя спая измерительной термопары, имели минимальные диаметры, чтобы наличие их не могло существенно влиять на равномерность температурного поля ядра. Для исключения электрического контакта термопары и внутреннего нагревателя они были изолированы от корпуса бикалориметра с помощью

Расчёты показали, что доверительная граница погрешности теплопроводности при измерении по методу цилиндрического бикалориметра (комплексного) регулярного теплового режима в относительной форме при $\alpha=0,95$ составляет 1,9%, методическая погрешность 0,2%, инструментальная погрешность 1,1%.

Методика измерения температуропроводности зернистых материалов и порошков

© Проблемы энергетики, 2015, № 11-12

Для разогрева образца до заданной температуры печь переключается на автоматический режим. В этом режиме производится прогрев образца, после чего для получения точной, постоянной температуры, печь переводится на ручную регулировку. Контрольные приборы позволяют определить момент, когда температура бикалориметра перестанет изменяться. После вакуумирования до нужного давления и заполнения бикалориметра газом устанавливается положение нулевой точки зеркального гальванометра типа М17/49(12). Затем включается цепь внутреннего маломощного нагревателя, который поднимает температуру образца на 3–4 К выше температуры корпуса бикалориметра, регистрируется по отклонению зайчика гальванометра (12). После нагрева производится отключение нагревательной системы и наблюдается самопроизвольное охлаждение образца. Время охлаждения образца фиксируется секундомером типа С-11-16. По шкале зеркального гальванометра (12) отмечается время прохождения светового зайчика между двумя определенными значениями шкалы гальванометра. Данный участок располагается в середине шкалы и он всегда соответствует регулярно тепловому режиму процесса охлаждения, что было проверено построением полулогарифмических графиков для темпа охлаждения.

Для проверки правильности постановки эксперимента контрольные измерения проведены на порошке окиси алюминия. Теплопроводность порошка окиси алюминия измерялась в воздухе в интервале температур 298–1008,6 К. Полученные экспериментальные данные с погрешностью 2–2,5% совпадают с данными [4] во всем интервале температур.

Убедившись, что экспериментальная установка хорошо воспроизводит теплопроводность порошка окиси алюминия, приступают к измерению теплопроводности исследуемых объектов.

Анализ возможных ошибок при измерении теплопроводности показывает, что общая относительная доверительная граница погрешности измерения при $\alpha=0,95$ не превышает 3,2%.

На данной установке измерена теплопроводность порошков CdSb как в чистом виде, так и с содержанием от 4,6 до 100% массовой концентрации NiSb₂ в интервале температур 290,8–673 К в воздухе при атмосферном давлении.

Теплопроводность – один из физических параметров, который зависит от концентрации наполнителя, т.е. кобальта. Чем больше концентрация нанонаполнителя, тем больше коэффициент теплопроводности.

В данной работе определялись теплопроводность и коэффициент адсорбции. Для исследования теплопроводности катализаторов использован метод регулярного теплового режима первого рода [4]. Для определения коэффициента адсорбции разработана и собрана экспериментальная установка, основанная на методе взвешивания [5]. После измерения массы образцов в сухом и влажном состояниях определялся коэффициент адсорбции по уравнению

$$\Gamma = \frac{(m_2 - m_1) / M_{\text{АК}}}{m_1}, \quad (1)$$

где m_2 – масса объекта во влажном состоянии, г; m_1 – начальная масса сухого образца, г; $M_{\text{АК}}$ – молекулярная масса авиационного керосина, кг/мол. В качестве увлажнителя катализаторов использован авиационный керосин.

Используя значения табл. 2, вычислен коэффициент адсорбции исследуемых образцов (табл. 3) в среде авиационного керосина.

Как видно, из табл. 3, теплопроводность кобальтовых катализаторов зависит от концентрации нанокобальта. Используя данные таблицы, построен график $\lambda = f(\Gamma)$ (рис. 2).

Таблица 2

Коэффициент адсорбции, зависящий от изменения массы засыпки, имеющей цилиндрическую форму с размерами 0,85–1,25 мм, в среде авиационного керосина

t , час	M_{AK} , гр / мол	$\Gamma \cdot 10^{-3}$ мол/гр			
		$Al_2O_3+11,4\%$ Co	$Al_2O_3+15,7\%$ Co	$Al_2O_3+19,43\%$ Co	$Al_2O_3+25\%$ Co
0,5	500	0,04	0,032	0,028	0,02
1,0		0,064	0,056	0,044	0,036
1,5		0,088	0,076	0,060	0,052
2,0		0,108	0,092	0,076	0,064
2,5		0,128	0,108	0,092	0,080
3,0		0,144	0,124	0,104	0,092
3,5		0,160	0,14	0,116	0,104
4,0		0,172	0,152	0,128	0,116
4,5		0,184	0,160	0,136	0,124
5,0		0,192	0,168	0,144	0,132
5,5		0,196	0,176	0,152	0,140
6,0		0,200	0,180	0,160	0,148
6,5		0,204	0,184	0,164	0,152

Таблица 3

Зависимость теплопроводности от коэффициента адсорбции кобальтового катализатора (цилиндрической форма) в среде авиационного керосина

$\lambda \cdot 10^3$ Вт/(м · К)			
$Al_2O_3+11,44\%$ CO	$Al_2O_3+15,7\%$ Co	$Al_2O_3+19,43\%$ Co	$Al_2O_3+25\%$ Co
173	182	191	200
$\Gamma \cdot 10^{-3}$ мол/гр			
0,040	0,032	0,028	0,020
0,064	0,056	0,044	0,036
0,088	0,076	0,060	0,052
0,108	0,092	0,076	0,064
0,128	0,108	0,092	0,080
0,144	0,124	0,104	0,092
0,160	0,140	0,116	0,104
0,172	0,152	0,128	0,116
0,184	0,160	0,136	0,124
0,192	0,168	0,144	0,132
0,196	0,176	0,152	0,140
0,200	0,180	0,160	0,148
0,204	0,184	0,164	0,152

Согласно рис. 2, для 30 минут увлажнения катализатора выявим корреляцию между коэффициентом теплопроводности λ и коэффициентом адсорбции Γ в среде авиационного керосина. Для обработки прямых линий, приведенных на рисунке, графоаналитическим методом принято $\lambda_1 = \text{const} = 0,186$ Вт/(м К) (табл. 4).

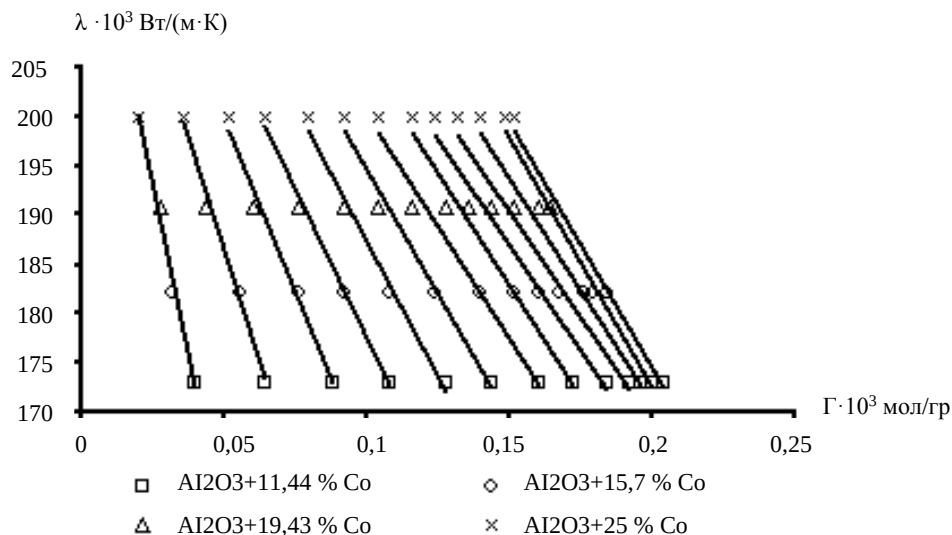


Рис. 2. Корреляция теплопроводности и коэффициента адсорбции кобальтовых катализаторов (цилиндрической формы) в среде авиационного керосина

Далее для обобщения и обработки прямых линий рис. 2, используем следующую функциональную зависимость:

$$\lambda / \lambda_1 = f(\Gamma / \Gamma_1), \quad (2)$$

где λ , λ_1 – коэффициент теплопроводности кобальтовых катализаторов на основе гранулированной пористой окиси алюминия (цилиндрической формы с размерами 0,85–1,25 мм) при различных коэффициентах адсорбции Γ и Γ_1 : $\lambda_1 = 0,186 \text{ Вт/(м·К)}$.

Таблица 4

Теплопроводность кобальтового катализатора на основе гранулированной пористой окиси алюминия (цилиндрической форма) в среде авиационного керосина

$\lambda \cdot 10^3 \text{ Вт/(м·К)}$				λ_1	λ / λ_1			
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 11,44\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 15,7\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,43\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 25\% \text{ Co}$		$\text{Al}_2\text{O}_3 + 11,44\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 15,7\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,43\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 25\% \text{ Co}$
173	182	191	200	186	0,93	0,978	1,026	1,075

Таблица 5

Результаты относительного коэффициента адсорбции Γ от времени увлажнения в среде авиационного керосина

t , час	$\Gamma \cdot 10^{-3} \text{ мол/гр}$			
	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 11,44\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 15,7\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,43\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 25\% \text{ Co}$
0,5	0,040	0,032	0,028	0,020
1,0	0,064	0,056	0,044	0,036
1,5	0,088	0,076	0,060	0,052
2,0	0,108	0,092	0,076	0,064
2,5	0,128	0,108	0,092	0,080
3,0	0,144	0,124	0,104	0,092
3,5	0,160	0,140	0,116	0,104
4,0	0,172	0,152	0,128	0,116
4,5	0,184	0,160	0,136	0,124
5,0	0,192	0,168	0,144	0,132
5,5	0,196	0,176	0,152	0,140
6,0	0,200	0,180	0,160	0,148
6,5	0,204	0,184	0,164	0,152

Используя данные табл. 4 и 5, построим график зависимости $\lambda/\lambda_1 = f(\Gamma/\Gamma_1)$ (рис. 3).

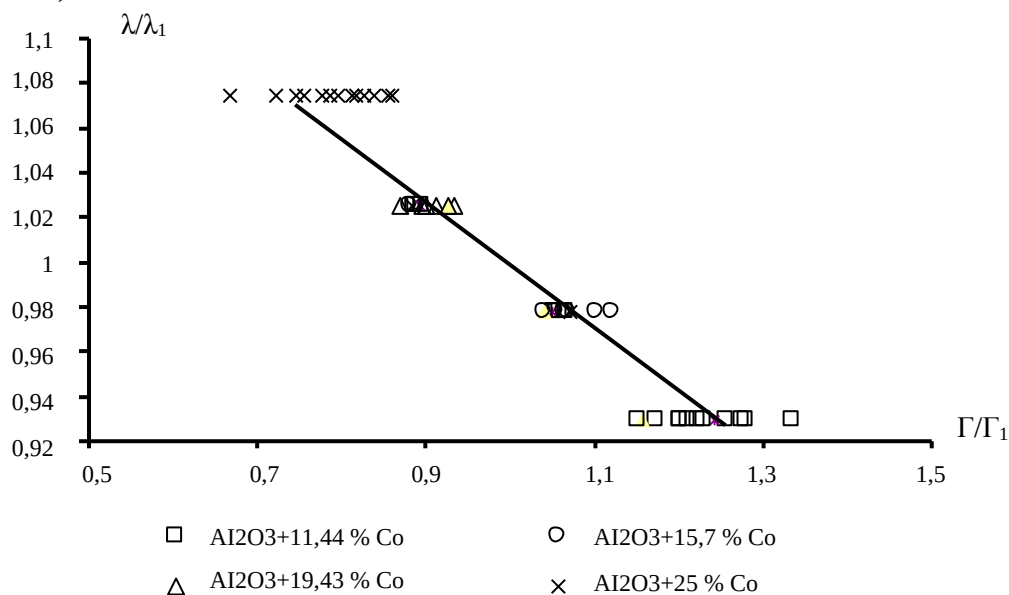


Рис. 3. Зависимость относительной теплопроводности (λ/λ_1) от относительного коэффициента адсорбции (Γ/Γ_1) кобальтовых катализаторов, имеющих цилиндрическую форму, в авиационном керосине

Прямая линия, приведенная на рис. 3, описывается уравнением

$$\lambda/\lambda_1 = (-0,2796 \cdot (\Gamma/\Gamma_1) + 1,2785). \quad (3)$$

Из уравнения (3) получим

$$\lambda = (-0,2796 \cdot (\Gamma/\Gamma_1) + 1,2785) \cdot \lambda_1. \quad (4)$$

В правую сторону уравнения (4) подставим значение $\lambda_1 = 0,186$ Вт/(м К).

С другой стороны,

$$\lambda = (-0,2796 \cdot (\Gamma/\Gamma_1) + 1,2785) \cdot 0,186, \text{ Вт/(м К)}. \quad (5)$$

Анализ значений Γ_1 показывает, что они являются функциями времени t , ч, (рис. 4).

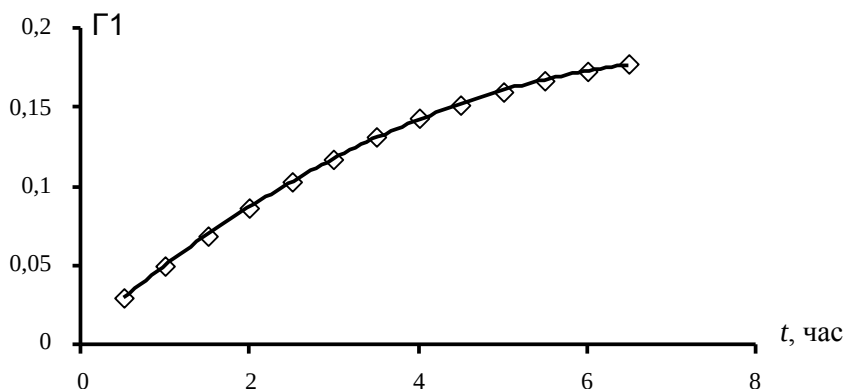


Рис. 4. Зависимость Γ_1 от t в среде авиационного керосина для кобальтовых катализаторов, имеющих цилиндрическую форму (0,85–1,25 мм)

Как видно из рисунка, все значения Γ_1 укладываются вдоль общей кривой. Кривая линия на рис. 4 описывается уравнением

$$\Gamma_1 = \{-0,003 (t)^2 + 0,0457 \cdot t + 0,0074 \}, \text{ мол./гр.} \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) получим

$$\lambda = [-0,2796 \cdot (\Gamma/(-0,003 (t)^2 + 0,0457 \cdot t + 0,0074) + 1,2785)] \cdot 0,186, \text{ Вт/(м К)}. \quad (7)$$

Уравнение (7) является корреляционной функцией, связывающей теплопроводность и коэффициент адсорбции кобальтовых катализаторов на основе гранулированной пористой окиси алюминия (цилиндрической формы, диаметром 0,85–1,25 мм) в среде авиационного керосина.

Данные уравнения позволят рассчитать коэффициент теплопроводности неисследованных кобальтовых катализаторов на основе гранулированной пористой окиси алюминия. Для данного расчета необходимо иметь значение коэффициента адсорбции кобальтовых катализаторов в среде авиационного керосина и время увлажнения.

Summary

The paper presents the results of experimental determination of the adsorption coefficient and thermal conductivity of cobalt-based catalyst granulated porous aluminum oxide in the hydration process. Cobalt catalysts having a cylindrical shape with dimensions (0,85-1,25)mm, are intended for the implementation of their processes of decomposition of single-component liquid propellants hydrazine and nitrogen oxides. Study of thermal conductivity and adsorption properties of technically important composites in the solid phase at room temperature is of great scientific and practical importance. Systematic investigation of thermal conductivity and coefficient of adsorption gives valuable information about the nature of materials, to determine their practical use, they also serve as a basis for further development of solid-state physics. Knowledge of thermal conductivity and adsorption characteristics are particularly important in the design of industrial heat set. a variety of types.

Key words: *adsorption coefficient, thermal conductivity, cobalt catalyst, the time, the cylindrical biocalorimetry, electronic scales, method regular thermal regime of the first kind.*

Литература

1. Кирсанов О.Н., Картавченко А.В. Физическая картина процесса гетерогенного каталитического разложения жидкого однокомпонентного топлива (на примере гидразина) // Тр.ГИПХ. 1976. Т.38. С.118–125.
2. Кирсанов О.Н., Картавченко А.В. и др. Исследование способов получения генераторного газа заданного состава при каталитического разложения гидразина // Тр ГИПХ. 1978. Т.52. С.44–48.
3. Мухленов И.П., Дробкина Е.И., Дерюкина В.И., Солоко В.Е. Технология катализаторов. Л.:Химия, 1979.325с.
4. Сафаров М.М. Теплофизических свойств гранулированной пористой окиси алюминия содержащей металлический наполнители в газовых средах. Дис. ... канд. техн. наук. Душанбе, 1986, 185с.
5. Сафаров М.М., Мирзомамадов А.Г., Абдуназаров С.С., Зарипова М.А. Адсорбционный свойства катализатора на основе гранулированного пористого окиса алюминия / Сборник тезисов докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки». МИСи С, Душанбе, 2015. С.79–80.
6. Зарипова М.А. Устройство способ комплексного определения теплофизических свойств жидкостей /М.А. Зарипова, М.М. Сафаров, Ш.З. Нажмудинов, М.С. Махмадиев, С.А. Тагоев, М.Д. Пирмадов, Ш.Т. Юсупов // Малый патент ТД 100, заявлено 13.06.2007, заявка №0700159. Зарегистрировано в Гос.реестре изобретений РТ от 7.01.2007г.G01K11/00 Государственное патентное ведомство Респ.Таджикистан.

Поступила в редакцию

24 февраля 2016 г.

Сафаров Махмадали Махмадиевич – д-р техн. наук, профессор, исполнительный директор Филиала Национального исследовательского университета «Московский энергетический институт» в г. Душанбе. Тел.: (+992) 951631585; (+992)37 221 8231; (+992)372335917. E-mail: mahmad1@list.ru.

Абдуназаров Сунатулло Сабзаалиевич – старший преподаватель кафедры «Электроснабжение и релейная защита» Энергетического института Таджикистана в г. Курган-тюбе. Тел: (+992) 919522649. E-mail: Sunnat8060@mail.ru.