

О.С. Черненко, В.В. Калінчак, О.К. Копійка, М.В. Розізнаний, А.В. Федоренко

Каталітичне окислення ацетону і етанолу на платиновому дроті

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна, tephys@onu.edu.ua

Отримані вольт-амперні характеристики тонкого довгого платинового дроту повітрі з малими домішками парів ацетону чи етанолу. Використовуючи квадратичну залежність опору платини від температури розраховані температурно-струмові залежності для дроту. При концентраціях парів горючого газу вище певного значення ці залежності проявляють гістерезисний характер. Використовуючи припущення про повне окислення ацетону та етанолу на платині, як каталізаторі, та перший порядок реакції окислення, виконаний аналіз температурно-струмових залежностей. Різниця температур високо та низькотемпературного стаціонарних режимів каталітичного окислення на дротині дозволяє оцінювати концентрацію домішки в суміші. В результаті побудована експериментальна залежність критичного значення сили струму каталітичного займання та погасання газової суміші на платині від концентрації домішки. При її аналітичному описі можна доволі точно оцінити видимі значення енергії активації та передекспонентного множника реакції окислення в широкому температурному діапазоні. Запропоновано метод визначення кінетичних параметрів реакції окислення по знайдених експериментально параметрам виродження критичних умов.

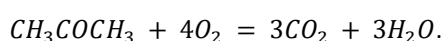
Ключові слова: каталізатор, платиновий дріт, діаметр, мала домішка газу, ацетон, етанол, займання, погасання, горіння.

Подано до редакції 12.09.2023; прийнято до друку 8.03.2023.

Вступ

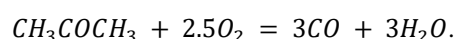
Чисті метали, особливо платина, є найбільш поширеними каталізаторами окислення летючих органічних сполук. Часто на поверхню оксидного каталізатора додають наночастинки платини, що значно прискорює окислення сполуки [1-4].

В роботі [5] досліджувалася кінетика каталітичного горіння ацетону та толуолу при низьких концентраціях в повітрі (парціальний тиск від 10 до 101 Па) на каталізаторах $Cu_{0.13}Ce_{0.87}O_y$ при температурах від 423 до 483 К. Видимі порядок реакції та енергія активації для горіння ацетону та толуолу над каталізатором змінювалися в залежності від парціального тиску домішки на вході і температури реакції, відповідно. Тут приймалося, що каталітичне горіння ацетону в повітрі протікає згідно брутто-реакції:



Тепловий ефект реакції 1829.4 кДж/моль. Отримана енергія активації реакції окислення ацетону 96 – 109 кДж/моль.

В роботі [6] досліджені вольт-амперні характеристики та окислення парів ацетону в коронному розряді атмосферного тиску в системі дріт-пластина. Тут авторами приймалося реакція повного окислення ацетону. Однак також вважалося, що окислення ацетону може йти по паралельній реакції неповного окислення:



Тепловий ефект реакції (II) 973 кДж/моль.

Автори [7] пропонують механізм повного окислення ацетону на каталізаторі 0.57 мас.% CeO_2 -0.05 мас.% Pt/TiO_2 . Молекули ацетону та кисню спочатку адсорбувались на каталізаторі. При підвищенні температури реакції ацетон розкладається до оцтової і мурашиної кислоти, потім ці кислоти

перетворювалися в карбонатні частинки. Нарешті, ці частинки повністю розкладаються до CO_2 і H_2O .

Окислення ацетону на платині приймалося повним, тобто до CO_2 , і в [4]. При цьому вводиться поняття низьких температурах (до 300 °C) для такого процесу.

Платина є найбільш раннім каталізатором для однокомпонентного каталізу в реакції окислення етанолу [8, 9]. Автори [8] вказують що таке окислення може бути повним (при повільному окисненні) до CO_2 та частковим до оцтового альдегіду чи кислоти.

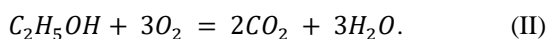
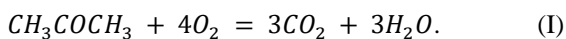
Автори [10] вказують на високий відсоток (вище 90%) утворення CO_2 при окисненні метанолу та етанолу на платиновому каталізаторі. Вивчаючи зміну концентрації метанолу та етанолу, яка експоненціально зменшувалася в часі при каталітичному окисненні з киснем на платиновому каталізаторі при кімнатних температурах знайдені енергії активації цих реакцій. Зокрема для етанолу $E = 143$ 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 [11]. 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 [12].

Класичним таким прикладом являється окислення домішки аміаку та водню на довгому платиновому дроті ($L/d = 1000$) діаметром 100 мкм [13, С. 416]. В газоповітряному потоці з домішками горючого газу розігрів платинового дроту (збільшення температури і електричного опору до стаціонарних значень) практично здійснювався нагріванням електричним струмом. До деякого значення сили нагріваючого струму дріт вів себе як інертний. При силі струму, різній для різних сумішей (біля 0.74 ÷ 0.8 А), відбувалося різке підвищення стаціонарної температури каталізатора. Збільшення вмісту горючого газу в суміші незначним чином зменшує критичне значення сили струму, але суттєво впливає на рівень температур високотемпературних станів і критичне значення сили струму при каталітичному згасанні.

В даній роботі буде розглянуто неізотермічне окислення (горіння) малих домішок ацетону та етанолу в повітрі на платиновому дроті, проаналізовано критичні умови каталітичного займання і погасання, а також проведена оцінка кінетичних параметрів реакцій окислення в повітрі.

З огляду на вищевказане в даній роботі приймалося, що каталітичне горіння ацетону і етанолу в повітрі на платиновій нитці є повним окислення і протікає по реакціям:



Тепловий ефект реакції (I) $Q_1 = 1829.4$ кДж/моль, а (II) $Q_2 = 1370$ кДж/моль.

Стаціонарний рівень високотемпературного розігріву каталізатора T_m при протіканні однієї реакції в дифузійній області згідно класичних уявлень визначається тільки концентрацією горючої речовини в газі, в якому окислювач знаходиться в надлишку:

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

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; T_g – температура газової суміші; $Le = D_f / a_g$ – число Льюїса; m – показник ступеня в залежності Nu від Pr і Sh від Sc . Для вимушеної конвекції ($0.1 < Re < 4$) $m = 0.33$.

Цікавою особливістю окислення цих газів є відмінність числа Льюїса. Так для водню $Le \approx 3$, для аміаку $Le \approx 1$, для ацетону $Le = 0.586$, для етанолу $Le = 0.578$.

I. Експериментальна установка

Для експериментального дослідження окислення ацетону і етанолу був узятий перетворювач манометричний термопарний ПМТ-2 (рис. 1). В ньому в якості нагрівача використовується платиновий дріт діаметром $d = 95$ мкм і довжиною $L = 56$ мм. Від підставки ПМТ-2 відрізлася скляна колба з внутрішнім діаметром 30 мм та верхній кінець колби. Платинова нитка була зігнута у вигляді змійки і розміщена в площині, перпендикулярній вісі лампи. В підставці лампи через зроблений отвір вставлялася трубка для подачі газоповітряної суміші. Після чого скляна колба приклеювалася до підстави. Колба розташовувалася вертикально. Таким чином суміш, що поступає, рухалася відносно нитки зверху вниз (ацетон і етанол важчі за повітря) і не накопичувалася всередині лампи.

Газова суміш створювалася наступним чином. В колбу 8 (рис. 1) наливалось невелика кількість рідини (ацетону чи етанолу). Всередину рідини за допомогою компресора подавався потік повітря. На виході отримували повітряна суміш з парами горючої рідини. Даний потік можна було розбавляти паралельним чистим повітряним потоком. Сумарна витрата суміші визначалася двома ротаметрами по холодній суміші. Температуру суміші до подачі в камеру і всередині неї визначалися по показам термопар. Для забезпечення сталості температури на стінках реакційної камери вона ззовні між колбою 1 та зовнішню камерою 10 (рис. 1) продувалася потоком холодного повітря.

Основною експериментальною залежністю є вольтамперна характеристика дроту, отримана в режимі стабілізації сили струму. Платинова нитка через контакти лампи ПМТ-2 підключалася до

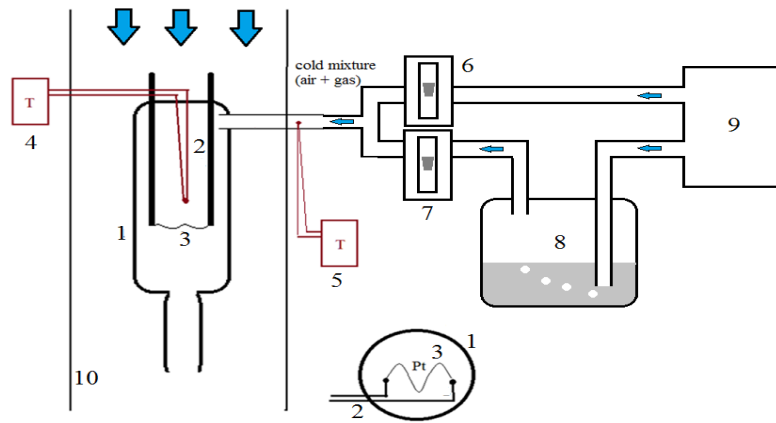


Рис. 1. Схема експериментальної установки: 1 – скляна колба ПМТ-2, 2 – підведені контакти, 3 – платинова нитка, 4, 5 – мілівольметри з термопарами; 6, 7 – ротаметри поплавкового типу, 8 – ємність з рідиною; 9 – повітряний компресор; 10 – зовнішня камера.

мультиметра Picotest 3510A по трьох-провідній схемі. В цьому випадку мультиметр дозволяв вимірювати напругу, а, отже, і опір нитки 1 (рис.1) разом з контактами самої лампи 2 без урахування опору інших сполучних провідників. Контакти лампи мають діаметр 1 мм. Їх сумарний опір складає $R_k = 0.105$ Ом,

який залишається сталим в діапазоні сил струмів для дослідження (вони практично не нагріваються).

Опір платинового дроту визначається згідно закону Ома (без урахування опору контактів лампи) і середня температура дроту з квадратичної залежності опору дроту від температури:

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

Тут $\gamma = 39.7 \cdot 10^{-4}$ 1/К, $\delta = 5.841 \cdot 10^{-7}$ 1/К², $\eta_0 = 9.8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Опір платинового дроту довжиною 5.6 см і діаметром 95 мкм при $T_0 = 273$ К складає $R_0 = 0.775$ Ом.

Вольт-амперна характеристика платинового дроту в газоповітряній суміші знімалася при поступовому збільшенні сили протікаючого струму з кроком 0.1А (поблизу критичних процесів з кроком 0.01 А) при встановленні стаціонарного температурного режиму дроту для кожної сили струму. Після переходу нитки на режим каталітичного горіння (каталітичне займання при 0.58 – 0.77 А) сила струму збільшувалася до 0.7-0.8 А, а потім плавно знижувалася до 0.01 А.

При зменшенні сили струму в режимі каталітичного горіння існує два можливих якісно різних варіанти в залежності від концентрації горючого газу: 1) погасання – зворотній перехід на низькотемпературний режим при більш низькому значенні сили струму (криві 2-3 рис. 2) чи самопідтримуюче каталітичне окислення при вимкненому струмі (крива 4 рис. 2) [9].

На рис. 2 представлені залежності опору і середньої температури платинової нитки від сили

нагріваючого струму при різних концентраціях ацетону та етанолу в газоповітряному потоці, що обдуває платинову нитку.

Для оцінки концентрації ацетону і етанолу по формулі (1) використовувалися реакції (I) і (II). Для цього визначалося середнє значення різниці температур ΔT_{exp} на високо- та низькотемпературному режимах при 3-4 значеннях сили струму (при силі струму каталітичного займання I_i та менших за неї на 0.1, 0.2 та 0.3 А). Концентрація горючого газу розраховувалася, як $Y_f = \Delta T_{exp} / T_Q$.

II. Аналіз результатів

Розглянемо фізико-математичну модель тепломасообміну довгої металевої нитки, що нагрівається електричним струмом і каталітичною реакцією окислення малої домішки горючого газу, а також охолоджується в результаті молекулярно-конвективного теплообміну з холодною газоповітряною сумішшю. Рівняння нестационарної термодинаміки металевої нитки каталізатора виглядатиме так:

$$\begin{aligned} \frac{V_c}{S_c} c_c \rho_c \frac{dT}{dt} &= q_{eff}, \quad q_{eff} = q_{ch} + q_j - q_g, \quad T(t=0) = T_b \\ q_{ch} &= Q_f \frac{k \rho_{gs} Y_f}{1 + Se}, \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad Se = \frac{k}{\beta}, \quad q_g = \alpha(T - T_g), \quad q_j = \frac{I^2 R_c}{\pi d L}, \\ \alpha &= \beta c_{pg} \rho_g Le^{-1+m}, \quad \beta = \frac{D_f Sh}{d}, \quad R_c = \eta \frac{4L}{\pi d^2}, \quad \eta = \eta_0(1 + \gamma(T - T_0) - \delta(T - T_0)^2), \end{aligned} \quad (2)$$

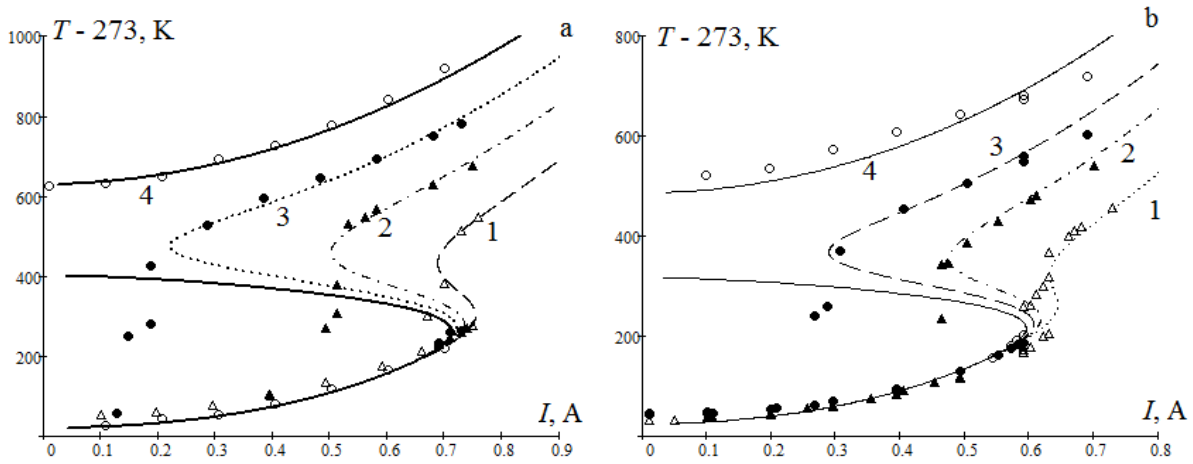


Рис. 2. Залежність температури платинової нитки (діаметр 95 мкм) від сили нагрівуючого струму при каталітичному окисненні на ній а) ацетону чи б) етанолу в холодній газоповітряній суміші ($T_g = 296$ К) при різних його концентраціях Y_f :
 а) $\Delta - Y_{f1} = 1.41\%$; $\blacktriangle - Y_{f2} = 2.17\%$; $\bullet - Y_{f3} = 2.83\%$; $\circ - Y_{f4} = 3.53\%$;
 б) $\Delta - Y_{f1} = 0.83\%$; $\blacktriangle - Y_{f2} = 1.56\%$; $\bullet - Y_{f3} = 2.12\%$; $\circ - Y_{f4} = 2.91\%$.
 Криві 1-4 – теоретичні залежності (3).

де V_c – об’єм каталізатора, S_c – бічна поверхня каталізатора, c_c – питома теплоємність каталізатора, Дж/(кгК); ρ_c – густина каталізатора, кг/м³; q_{eff} – ефективна густина потужності тепловиділення, Вт/м²; q_j – тепло, яке виділяється щосекунди при проходженні електричного струму через циліндровий каталізатор, розраховане на одиницю бічної поверхні; R_c – електричний опір дроту, Ом.

Підходящі контакти лампи в 10 разів товстіші за платинову нитку та відношення довжини нитки до її діаметру складає практично 600. Тому нехтується тепловідводом через них. З огляду на те, що діаметр платинового дроту менше 100 мкм теплообміном на випромінювання теж нехтуємо.

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

$$I = I_0 \sqrt{\frac{T - T_g}{T_0} - \frac{Y_f T_Q k_0}{1 + Se} \frac{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{\beta}}, \quad (3)$$

$$I_0 = \sqrt{\frac{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}{4\eta}}, \quad T_Q = \frac{Q_f Le^{1-m}}{c_{pg}}.$$

Величина I_0 є слабкою спадаючою функцією температури. В нашому випадку вона лежить в інтервалі від 0.7 до 1.0 А.

Залежність (3) описує експериментальні низько і високотемпературні стаціонарні стани. На рис. 2 представлені розрахункові залежності сили струму від стаціонарної температури при знайдених нижче параметрах енергії активації і передекспонентного множника. Максимум на цій залежності визначає каталітичне самозаймання горючого газу, а мінімум – каталітичне згасання.

Для розрахунків прийняті наступні параметри: ацетон: $Q_f = 31.5$ МДж/кг, $E = 84$ кДж/моль,

$k_0 = 1.5 \cdot 10^6$ 1/с, $D_{j0} = 0.109 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $Le = 0.586$, $m = 0$, $n = 1.82$. Етанол: $Q_f = 29.8$ МДж/кг, $E = 92$ кДж/моль, $k_0 = 4 \cdot 10^7$ 1/с, $D_{j0} = 0.10 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $Le = 0.578$. Інші параметри: $\rho_{g0} = 1.293$ кг/м³, $c_{g0} = 1005$ Дж/(кг·К).

Об’ємна витрата газової суміші, що поступала в колбу лампи 1 (рис. 1) з ниткою, складала 17-23 см³/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 ($m = 0$). Число Шервуда Sh для тонкого довгого циліндру складає від 0.45-0.6 [14, Р. 325; 13]. Вибір значення Sh визначався узгодженням інертних аналітичних і експериментальних залежностей $T(I)$, що фактично визначається низькотемпературною гілкою залежності $T(I)$, на якій хімічна реакція практично не протікає. Так, при каталітичному окисненні ацетону $Sh = 0.55$, етанолу $Sh = 0.45$. В режимі каталітичного горіння температура всередині колби (покази термометри над платиновою ниткою) збільшується на 30-40 К, що говорить про те, що в масштабах колби природна конвекція переважає вимушену конвекцію.

Застосуємо умову екстремуму $\partial I / \partial T = 0$ до залежності (3). В результаті отримуємо, спільно з (3), систему рівнянь для визначення критичних умов каталітичного самозаймання (і) та згасання (е):

$$\begin{cases} I_{i,e} = I_0 \sqrt{\frac{T_{i,e} - T_g}{T_0} - \frac{RT_{i,e}^2}{ET_0} (1 + Se_{i,e})}, & (4a) \\ Y_f = \frac{RT_{i,e}^2 (1 + Se_{i,e})^2}{ET_Q Se_{i,e}}. & (4b) \end{cases}$$

На рис. 3 представлено розв’язок системи (4). В якості параметру використовується температура каталізатора $T_{i,e}$. Положення залежностей (4) на рис. 3 залежить від енергії активації E і передекспонентного множника k_0 . Нахил кривої згасання істотний в порівнянні з кривою самозаймання. Саме на цьому

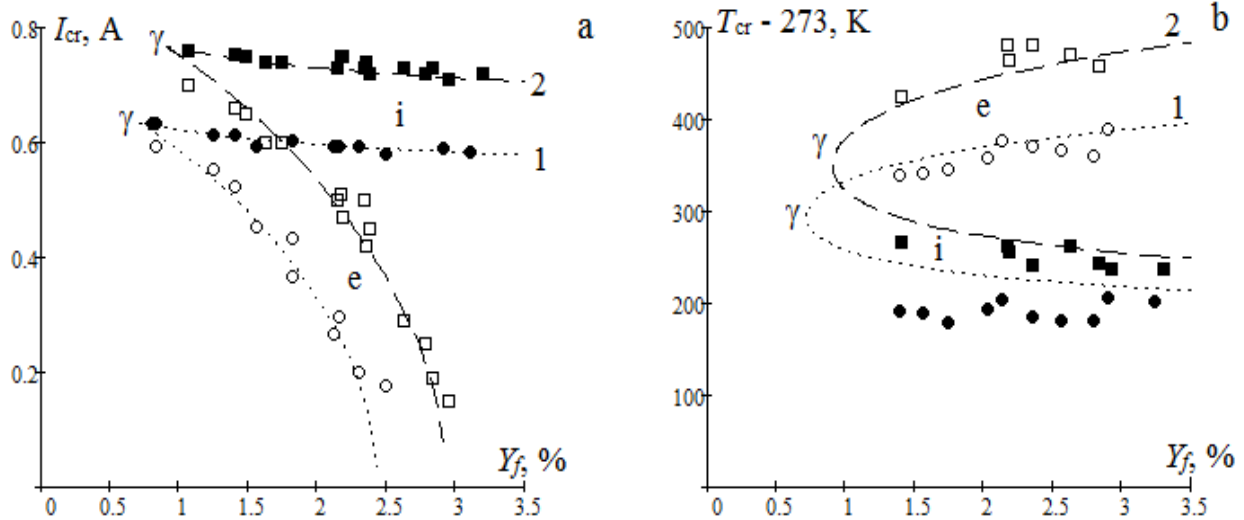


Рис. 3. Залежність критичного значення а) сили нагрівуючого струму (самозаймання та згасання каталітичної реакції окислення 1) етанолу (○, ●) та 2) ацетону (□, ■) на платиновій нитці діаметром 95 мкм) і б) температури нитки від концентрації горючого газу в повітрі кімнатної температури $T_g = 296$ К. Лінії – залежності (4).

етапі вже можна підбором знайти значення енергії активації і перед експонентного множника для кожної з реакції, які б задовільно описували отримані експериментальні дані. Однак проведемо аналіз цієї залежності.

В точках виродження (точка γ) число Семенова $Se_\gamma = 0.75-0.80$. В точках каталітичного самозаймання при віддаленні від точки виродження $Se_i < 0.1$, а в точках згасання $Se_e > 3$.

Тому для $Se \ll 1$ сумісний розв'язок рівнянь (4) приводить до

$$T_g + \left(\frac{l_i}{l_0}\right)^2 T_0 = T_i - \frac{RT_{i,e}^2}{E}, \quad (5)$$

$$\frac{Q_f L e^{1-m} Y_{fi} E}{c_p g R T_i^2} Se_i = 1$$

$$\frac{T_Q Y_{fi} E}{R T_{g+i}^2} \frac{k_0 d}{D_f Sh} \exp\left(-\frac{E}{RT_{g+i}}\right) = \frac{1}{e} \quad \text{або} \quad \ln\left(\frac{T_Q Y_{fi}}{T_{g+i}^2}\right) = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_{g+i}} - \ln\left(\frac{E k_0 d}{R D_f Sh} e\right)$$

На рис. 4 представлені результати по каталітичному займанні ацетону і етанолу на платині у вигляді залежності $\ln\left(\frac{T_Q Y_{fi}}{T_{g+i}^2}\right)$ від $\frac{1}{T_{g+i}}$. В результаті дані можна описати лінійною залежністю звідки отримано значення енергії активації для реакції окислення ацетону на платині $E = 85$ кДж/моль, а для етанолу $E = 92$ кДж/моль.

Для точок згасання використовуємо в (4) розклад $(1 + Se_e)^2 / Se_e \approx Se_e + 2$. В результаті отримаємо:

$$T_g + \left(\frac{l_e}{l_0}\right)^2 T_0 + T_Q Y_{fe} = T_e + \frac{RT_e^2}{E}, \quad (6)$$

$$\frac{T_Q E}{R T_e^2} \frac{Y_{fe}}{Se_e + 2} = 1.$$

Останній вираз можна використати для оцінки енергії активації. Введемо ефективну температуру навколишнього середовища (температура, до якої нагрівся б інертний провідник при пропусканні через нього електричного струму)

$$T_{g*} = T_g + \left(\frac{l}{l_0}\right)^2 T_0.$$

При каталітичному займанні в нашому випадку сила струму I_i близька до I_0 , а T_{g*i} практично в два рази перевищує T_g . Використовуючи розклад Франк-Каменецького [13] $\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \approx \exp\left(-\frac{E}{RT_{g+i}}\right) \cdot e$ та наближення $\frac{RT_i^2}{E} \approx \frac{RT_{g+i}^2}{E}$ критичну умову каталітичного займання можна переписати у вигляді:

З'єднавши обидва розв'язки (6), неважко отримати залежність

$$T_g + \left(\frac{l_e}{l_0}\right)^2 T_0 = T_e - T_Q Y_{fe} \frac{Se_e + 1}{Se_e + 2},$$

яка і пояснює залежність на рис. 3а. А саме, що на віддалі від точки виродження критичних умов квадрат сили струму каталітичного погасання лінійно зменшується зі зростанням частки горючого газу в суміші.

Для знаходження кінетичних параметрів можна також використовувати знайдені параметри точки виродження критичних умов. Так в [12] показано, що параметри точки виродження (діаметр каталізатора і концентрацію горючого газу) можна представити

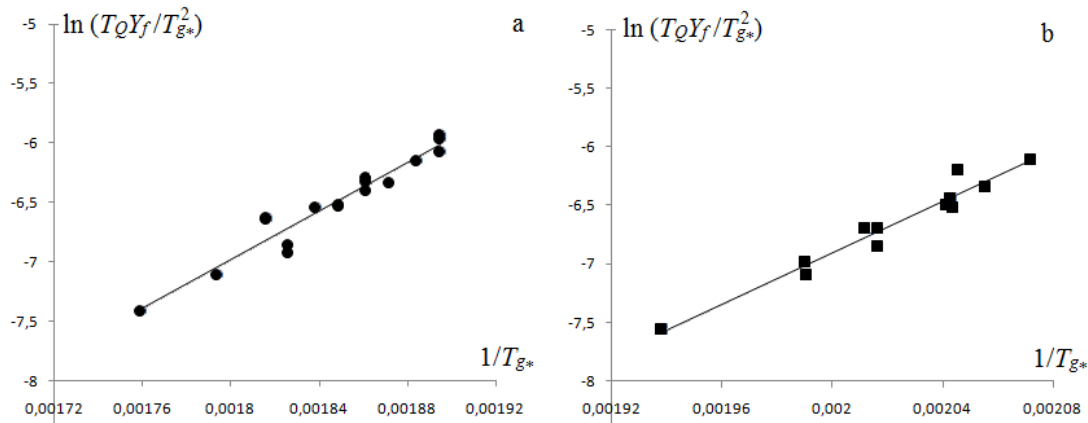


Рис. 4. Залежність $\ln\left(\frac{T_Q Y_f}{T_{g^*}^2}\right)$ від $\frac{1}{T_{g^*}}$ для реакції окислення а) ацетону та б) етанолу на платиновій нитці.

через температуру газової суміші у вигляді:

$$d|_Y = \frac{D_f Sh}{k_0 e^2} \left(1 - 4 \frac{T_{g^*}}{T_E}\right) \exp\left(\frac{T_E}{T_{g^*}}\right), \quad Y_f|_Y = \frac{4}{(1 - 4 T_{g^*}/T_E) T_Q T_E}, \quad T_E = \frac{E}{R}.$$

З другого рівняння маємо

$$T_E = 4 T_{g^*} \left(1 + \frac{T_{g^*}}{T_Q Y_f}\right) \Big|_Y \quad \text{та} \quad k_0 = \frac{D_f Sh}{e^2 d} \left(1 - 4 \frac{T_{g^*}}{T_E}\right) \exp\left(\frac{T_E}{T_{g^*}}\right) \Big|_Y.$$

Температуру каталізатора при виродженні, яку потрібно знати для визначення I_0 та T_{g^*} , можна оцінити (рис. 3b) як середнє арифметичне між температурами каталітичного займання та погасання: для ацетону $T_Y \approx 643$ К, для етанолу $T_Y \approx 549$ К.

Так для ацетону параметри виродження $I_Y = 0.77$ А, $Y_{fY} = 0.9$ % і відповідно оціночні значення $E = 85.9$ кДж/моль та $k_0 = 1.4 \cdot 10^6$ м/с. Для етанолу $I_Y = 0.64$ А, $Y_{fY} = 0.8$ % і відповідно оціночні значення $E = 91.5$ кДж/моль та $k_0 = 3.0 \cdot 10^7$ м/с. Ці значення близькі до тих, при яких отримано узгодження аналітичних та експериментальних даних на рис.3.

Висновки

Таким чином, використовуючи припущення про повне окислення ацетону та етанолу на платині та перший порядок реакції окислення, виконаний аналіз вольт-амперної характеристики платинового дроту в газовій суміші з малими домішками парів горючої рідини. Різниця температур високо та низькотемпературного стаціонарних режимів каталітичного окислення ΔT_{exp} на дротині дозволяє оцінювати концентрацію домішки в суміші. Залежність критичного значення сили струму каталітичного займання та погасання від концентрації

домішки має клиноподібну форму, для аналітичного описання якої можна доволі точно оцінити значення енергії активації та передекспонентного множника реакції окислення. Важливо, що в аналітичних виразах постійно фігурує комплекс характерної теплової температури $T_Q Y_f$, що фактично є ΔT_{exp} . Тому для визначення кінетичних констант даним методом реальна бруто-реакція неважлива. В результаті можна отримувати видимі енергії активації реакцій окислення в даних діапазонах концентрацій горючого газу.

Якщо ж порівнювати окислення ацетону і етанолу на платині, то каталітичне займання етанолу є більш легшим. Однак розігрів каталізатора при окисленні ацетону є суттєвішим.

В даному термохімічному методі дослідження вольт-амперних характеристик доступно визначати умови виродження критичних умов каталітичного окислення. Ці параметри дозволяють також оцінювати кінетичні характеристики реакцій окислення в широкому температурному діапазоні.

Черненко О.С. – д.ф.-м.н., професор;
Калінчак В.В. – д.ф.-м.н., професор;
Копійка О.К. – к.ф.-м.н., доцент;
Розізнаний М.В. – аспірант
Федоренко А.В. – к.ф.-м.н., доцент.

- [1] N. S. Marinkovic, M. Li, & R. R., Adzic, *Pt-based catalysts for electrochemical oxidation of ethanol*, Topics in Current Chemistry, 377(3), 11 (2019); <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0236-5>.
 [2] R. Rizo, S. Pérez-Rodríguez, & G. García, *Well-defined platinum surfaces for the ethanol oxidation reaction*, ChemElectroChem, 6(18), 4725 (2019); <https://doi.org/10.1002/celec.201900600>.

- [3] Guangxing Yang, Qiao Zhang, Hao Yu, Feng Peng, *Platinum-based ternary catalysts for the electrooxidation of ethanol*, Particuology, 58, 169 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.partic.2021.01.007>.
- [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, 499(2019); <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.05.051>.
- [5] Chaoquan Hu, *Catalytic combustion kinetics of acetone and toluene over Cu_{0.13}Ce_{0.87}O_y catalyst*, Chemical Engineering Journal, 168, 1185 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.006>.
- [6] Mikhail N. Lyulyukin, Alexey S. Besov, Alexander V. Vorontsov, *The Influence of Corona Electrodes Thickness on the Efficiency of Plasmachemical Oxidation of Acetone*, Plasma Chem Plasma Process, 31, 23 (2011); <https://doi.org/10.1007/s11090-010-9265-0>.
- [7] Zhiwei Wang, Sha Li, Shaohua Xie, Yuxi Liu, Hongxing Dai, Guangsheng Guo, Jiguang Deng, *Supported ultralow loading Pt catalysts with high H₂O-, CO₂-, and SO₂-resistance for acetone removal*, Applied Catalysis A: General., 579, 106 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.018>.
- [8] Guangxing Yang, Qiao Zhang, Hao Yua, Feng Peng, *Platinum-based ternary catalysts for the electrooxidation of ethanol*, Particuology, 58, 169 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.partic.2021.01.007>.
- [9] S.G. Babu, P.A. Priyadarsini, R. Karvembu, *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) (2011) 218–224, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.012>.
- [10] Francisco Jos'e Morales-Leal, Javier Rivera De la Rosa, Carlos J. Lucio-Ortiz, David A. De Haro Del Río, M.A. Garza-Navarro, Wei Tian, Jose 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, 131623 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131623>.
- [11] Mitu Maria, Razus Domnina, Oancea Dumitru, *Coupled Catalytic/Gas Phase Ignition of Propane-Oxygen-Inert Mixtures on an Isothermally Heated Platinum Filament Supported on Quartz Bar*, Revista de Chimie (Bucharest). 69(4), 870 (2018); <https://doi.org/10.37358/RC.18.4.6218>.
- [12] В.В. Калінчак, О.С. Черненко, Теплофізика безполум'яного горіння газів (монографія). – Одеса. Астропринт. – 2020. – 200 с. <http://dspace.onu.edu.ua:8080/handle/123456789/28625>
- [13] D. A. Frank-Kamenetskiĭ, N. Thon, Diffusion and heat exchange in chemical kinetics (Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1955.)
- [14] John H. Lienhard IV and John H. Lienhard V, A heat transfer textbook, 3rd ed (Cambridge, MA : Phlogiston Press, 2001.)

A.S. Chernenko, V.V. Kalinchak, A.K. Kopyyka, M.V. Roziznanyi, A.V. Fedorenko

Catalytic oxidation of acetone and ethanol on a platinum wire

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

The current-voltage characteristics of a thin long platinum wire in air with small admixtures of acetone or ethanol vapors were obtained. Using the quadratic dependence of platinum resistance on temperature, the temperature-current dependences for the wire were calculated. At concentrations of combustible gas vapors above a certain value, these dependences show a hysteretic character. Using the assumption of complete oxidation of acetone and ethanol on platinum, as a catalyst, and the first order of the oxidation reaction, an analysis of temperature-current dependences was performed. The temperature difference between the high and low-temperature stationary modes of catalytic oxidation on the wire makes it possible to estimate the concentration of the impurity in the mixture. As a result, the experimental dependence of the critical value of the catalytic current ignition and the extinguishing of the gas mixture on platinum on the impurity concentration was constructed. With its analytical description, it is possible to fairly accurately estimate the apparent values of the activation energy and the pre-exponential factor of the oxidation reaction in a wide temperature range. A method of determining the kinetic parameters of the oxidation reaction based on the experimentally found parameters of the degeneracy of critical conditions is proposed.

Key words: catalyst, platinum wire, diameter, small admixture of gas, acetone, ethanol, ignition, extinction, combustion.