

УДК 54.04:66.094.3.097:54.185:54.188

## ВЛИЯНИЕ ДИФфуЗИОННОГО СЛОЯ ПРИ ГЛУБОКОМ ОКИСЛЕНИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В АЭРОЗОЛЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ

Гликина И. М.

## THE EFFECT OF DIFFUSION LAYER IN THE PROCESS OF THE DEEP OXIDATION OF ACETIC ACID IN AEROSOLS OF CATALYTICALLY ACTIVE PARTICLES

Glikina I. M.

*В работе исследовано химическое превращение на примере глубокого окисления уксусной кислоты в условиях аэрозольного нанокатализа в виброоживленном слое каталитической системы. Рассмотрено влияние управляющих параметров (температура, исходная концентрация реагента, концентрация катализатора, частота колебаний) и рассчитаны новые параметры (коагуляция, седиментация и толщина пограничного диффузионного слоя) на протекание этого процесса. Выявлено влияние новых параметров на скорость реакции.*

**Ключевые слова:** диффузионный слой, аэрозоль, катализатор, наночастицы, коагуляция, седиментация, скорость реакции

**Введение.** Сложными в понимании механизмов и научных основ являются каталитические процессы, в том числе окислительные. Влияние на процесс управляющих параметров в настоящее время предсказуемо для гомогенных процессов, немного сложнее предположить их поведение для гетерогенных процессов и довольно сложно представить обобщение процессов в аэрозоле.

Установки лабораторные по изучению различных процессов по технологии аэрозольного нанокатализа практически идентичны. Каталитическая система технологии включает каталитически активные частицы наноразмеров и диспергирующий материал (ДМ). Виброоживленный слой создают постоянно двигающимся диспергирующим материалом (стеклянные шарики диаметром 1,5 мм, плотностью 2500 кг/м<sup>3</sup>). Его оживление обеспечивается при помощи воздуха и механического воздействия (виброколебания). Движение технологической системы, в которой движение слоя катализатора подобно движению в жидкофазных реакторах с насадкой, возможно представить как диффузионную модель с застойными зонами. Модель, предложенная В. В. Кафаровым [1] с сотрудниками, основана на представлении объема реактора как суммы

$$V = V_{эфф} - V_{ист} \quad (1)$$

где  $V_{эфф}$  – эффективно используемый объем,  $V_{ист}$  – объем источника массы (объем застойных зон,

объем твердых частиц, объем пор в частицах, элементах насадки, стенках аппарата и т.д.).

Очевидно, что плотность источника, т. е. количество выделяемого или поглощаемого вещества в единице объема за единицу времени, определяется характером обмена, который может происходить в объеме и на поверхности за счет как молекулярной, так и турбулентной диффузии. [1]

Имеется еще одно явление, связанное с движением и распределением частиц в объеме реактора. Это седиментационная устойчивость, т.е. способность дисперсной системы сохранять неизменными во времени распределение частиц по объему системы (способность системы противостоять действию силы тяжести).

При оседании частицы в дисперсионной среде с вязкостью  $\eta$  возникает встречная сила – сила трения  $F_{тр}$ , пропорциональная скорости движения частицы:

$$F_{тр} = B \cdot U_{сед}, \quad (2)$$

где  $U_{сед}$  – скорость оседания частицы,  $B$  – коэффициент трения.

Таким образом, чем больше скорость оседания, тем больше сила трения, замедляющая оседание. В результате устанавливается стационарный режим седиментации, в котором  $F_{сед} = F_{тр}$ , и частица оседает с постоянной скоростью.

Часто вместо скорости седиментации используют удельный поток седиментации  $i_{сед}$  – это число частиц, оседающих в единицу времени через сечение единичной площади, нормальное к направлению седиментации, размерностью:  $\frac{част}{см^2 \cdot с}$ .

Для сферической частицы радиуса  $r$ , коэффициент трения по уравнению Стокса  $B = 6\pi r \eta$  получаем:

$$i_{сед} = \frac{2r^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g \cdot v}{9\eta} \quad (3)$$

Удельный поток седиментации прямо пропорционален квадрату радиуса и обратно пропорционален вязкости среды.

При рассмотрении процесса седиментации необходимо учитывать броуновское движение, в котором участвуют частицы микроскопических и коллоидных размеров. Следствием движения является диффузия, которая стремится выровнять концентрацию частиц по всему объему, в то время как седиментация приводит к увеличению концентрации в нижних слоях.

Таким образом, наблюдается два конкурирующих потока: седиментации  $i_{\text{сед}}$  и диффузии  $i_{\text{диф}}$ .

При конкуренции этих потоков возможно три варианта:

$$\frac{i_{\text{сед}}}{i_{\text{диф}}} \gg 1$$

, радиус частиц в дисперсных системах изменяется в широком интервале от  $10^{-7}$  до  $10^{-2}$  см и именно радиус частиц является определяющим. Данное неравенство соблюдается при  $r \geq 10^{-3}$  см. Диффузией можно пренебречь, идет быстрая седиментация – система является седиментационно неустойчивой;

$$\frac{i_{\text{сед}}}{i_{\text{диф}}} \ll 1$$

, и в данном случае решающую роль играет радиус частиц. Неравенство соблюдается при  $r \leq 10^{-5}$  см. Седиментацией можно пренебречь, диффузия приведет к равномерному распределению частиц по всему объему сосуда. Дисперсионная система является седиментационно устойчивой:

$$\frac{i_{\text{сед}}}{i_{\text{диф}}} \approx 1$$

, имеет место седиментационно-диффузионное равновесие. В этом случае система является седиментационно-устойчивой, но распределение частиц в ней не равномерное, а равновесное. Наблюдается, когда  $10^{-5} \leq r \leq 10^{-3}$  см. [2]

С точки зрения теории активных столкновений можно предположить влияние частиц на протекание химической реакции, а также выявить влияние

коагуляции наночастиц и толщины пограничного диффузионного слоя. Рассмотрим это на примере однофакторных экспериментов, проведенных на лабораторной установке аэрозольного нанокатализа с виброожиженным слоем на примере глубокого окисления уксусной кислоты (как представителя кислородсодержащих соединений). Изучали влияние температуры на скорость реакции и вычислены коэффициенты коагуляции ( $K_{\text{коаг}}$ ) и толщины пограничного диффузионного слоя ( $\delta$ ), которые характеризуют процессы, проходящие в реакторе.

Влияние температуры ( $T$ ) на скорость реакции, рассчитанной на массу катализатора, имеет линейную зависимость. Приведенная скорость реакции невелика из-за избытка катализатора, что свойственно аэрозольному катализу [3, 4], явление диффузии переходит в коагуляцию с ростом температуры. Такое явление ранее не изучалось за все годы применения катализа на носителе. Полученные результаты дали возможность взглянуть на ситуацию с концентрацией каталитически активных компонентов по-новому. Вместо известного во всем мире увеличения количества катализатора в реакторе рационально его уменьшить [5].

Цель статьи - рассмотреть влияние управляющих параметров на скорость реакции. Основная задача - найти такие величины, которые связывали бы скорость реакции и управляющие параметры, а также их зависимости.

**Результаты исследования.** Влияние температуры на скорость реакции (Рис. 1) и на новые параметры - коэффициент коагуляции и толщину диффузионного слоя - представлены в таблице 1, Рис. 2 и Рис. 3.

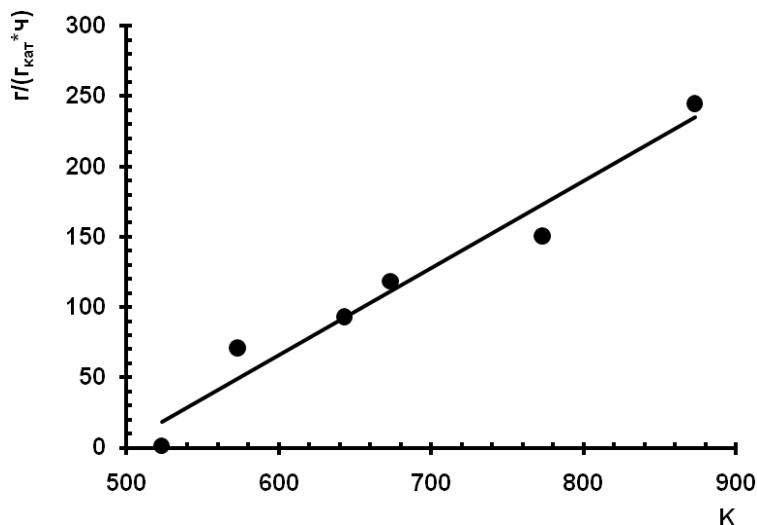


Рис. 1. Влияние температуры на скорость реакции (расходы: воздуха 14,5 л/ч, уксусной кислоты от 0,8 до 1,0 г/ч; частота колебаний 6,7 Гц, концентрация катализатора 0,4 кг/м<sup>3</sup> реактора) [3]

Таблица 1

Влияние температуры на скорость окисления уксусной кислоты  
(Расходы: воздуха 14,5 л/ч; уксусной кислоты 0,5 – 0,7 л/ч; частота колебаний 6,7 Гц; концентрация катализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 386 г/нм<sup>3</sup>; диаметр ДМ 1,1 мм)

№	T	X <sub>CO2</sub>	r	$d_{кат}^{cp}$	N <sub>акт</sub> * 10 <sup>-9</sup>	K <sub>коаг</sub> * 10 <sup>16</sup>	δ * 10 <sup>13</sup>	i <sub>сед</sub> * 10 <sup>-7</sup>	$\frac{i_{сед}}{i_{диф}}$ * 10 <sup>-5</sup>
	К	%	$\frac{z}{z_{кат} \cdot ч}$	нм	$\frac{1}{см^3 \cdot с}$			$\frac{част}{см^2 \cdot с}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	873	76,43	244,58	30247	0,72	1,64	0,21	6,61	2,74
2	773	50,24	150,72	24742	1,65	1,45	0,37	5,39	6,65
3	673	59,22	118,45	21916	2,64	1,24	0,24	4,70	4,17
4	643	46,49	92,99	19912	3,96	1,19	0,34	4,27	6,02
5	573	23,73	71,20	17440	6,76	1,08	1,11	3,80	14,5
6	523	0,51	1,37	4537	2700,58	0,98	177,43	0,98	64,8

**Примечание:** X<sub>CO2</sub> – степень превращения, r – скорость реакции,  $d_{кат}^{cp}$  – средний диаметр частиц катализатора, N<sub>акт</sub> – число активных столкновений, K<sub>коаг</sub> – коагуляция, δ – толщина пограничного диффузионного слоя.

Согласно данным рассчитана следующая математическая зависимость скорости реакции от коэффициентов коагуляции, толщины пограничного диффузионного слоя и седиментации.

$$r = 3 \cdot 10^9 \cdot K_{коаг} - 296,89 \quad (4)$$

$$r = 3 \cdot 10^{-8} \cdot \delta^{-0,72} \quad (5)$$

$$r = 6 \cdot 10^{-20} \cdot i_{сед}^{2,77} \quad (6)$$

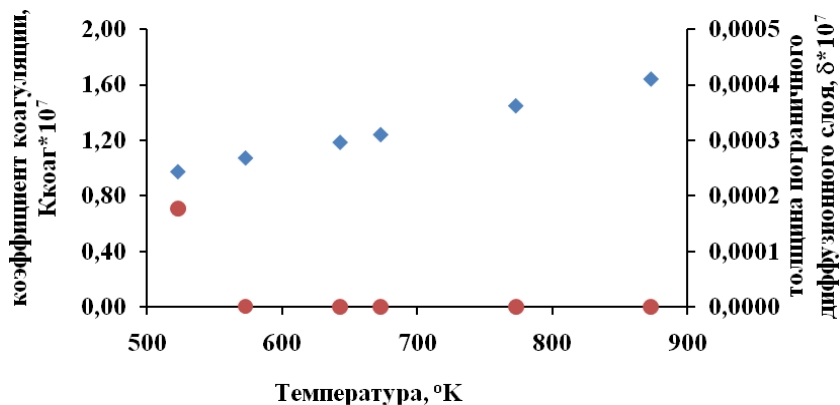


Рис. 2. Влияние температуры на процессы коагуляции и толщины пограничного диффузионного слоя (• (δ) - толщина пограничного диффузионного слоя; ♦ (K<sub>коаг</sub>) - коэффициент коагуляции)

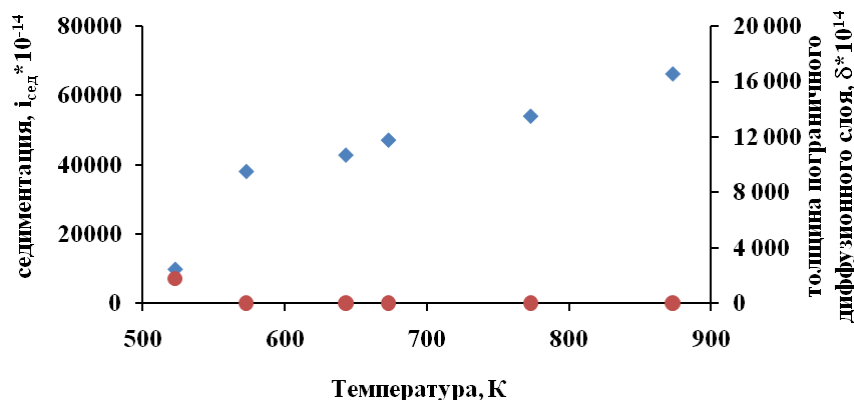


Рис. 3 Влияние температуры на процессы седиментации и толщины пограничного диффузионного слоя (• (δ) - толщина пограничного диффузионного слоя; ♦ (i<sub>сед</sub>) - седиментация)

Данные показывают, что с ростом температуры все диффузионные процессы снижают свое влияние на химическое превращение в целом уже выше 570К и процессом начинает управлять седиментация (Рис. 3), т. е. реакция происходит в нижнем слое реактора, т. к. оседание частиц достаточно велико. Коагуляция связана как с естественной агломерацией частиц катализатора, так и с измельчением их за счет вибрации. В данном случае впервые рассматривается компенсационное влияние этих потоков, которое отмечено даже при избытке катализатора в реакторе.

Влияние исходной концентрации уксусной кислоты на конкурирующие процессы коагуляции и диффузии представлены в таблице 2, на Рис.4 и Рис. 5.

Полученные данные позволяют рассчитать математические зависимости скорости реакции от коэффициента коагуляции, седиментации и толщины пограничного диффузионного слоя.

$$r = 3 \cdot 10^{-27} \cdot e^{410^{18} K_{коаг}} \quad (7)$$

$$r = 4 \cdot 10^{12} \cdot \delta - 0,4323 \quad (8)$$

$$r = 2 \cdot 10^{-13} \cdot i_{сед}^{2,95} \quad (9)$$

Отмечено, что с уменьшением концентрации кислоты в реакционной смеси коагуляция остается вполне постоянной величиной ( $\approx 1,6 \cdot 10^{-17}$ ), а толщина диффузионного слоя уменьшается (с  $1,46 \cdot 10^{-12}$  до  $0,29 \cdot 10^{-12}$ ), также как и седиментация частиц на единичной поверхности (с 41700 до 18300). Однако при этом скорость реакции уменьшается с 8,46 до 0,74 г/(г<sub>кат</sub>·с). Очевидно, что при большем разбавлении исходного реагента реакция протекает с меньшей скоростью (уменьшается в 12 раз), при этом толщина диффузионного слоя и седиментация снижаются соответственно в 6 и 2 раза, т. е. разбавление парами воды замедляет оседание частиц и на них действует только коагуляция.

Таблица 2

**Влияние исходной концентрации уксусной кислоты на скорость окисления**  
(Расход воздуха 14,5 л/ч; частота колебаний 6,7 Гц; температура 873 К; концентрация катализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9,0 – 10,3 кг/нм<sup>3</sup>; диаметр ДМ 1,1 мм.)

№	C <sub>r</sub> <sup>исх</sup>		X <sub>CO2</sub>	r	d <sub>кат</sub> <sup>ср</sup>	N <sub>акт</sub> * 10 <sup>-20</sup>	K <sub>коаг.</sub> * 10 <sup>17</sup>	δ * 10 <sup>12</sup>	i <sub>сед</sub>	$\frac{i_{сед}}{i_{диф}}$
	г/м <sup>3</sup>	%								
1	0,995	100	54,49	6,69	177	1,76	1,64	1,46	38500	2,54
2	0,995	100	68,90	8,46	192	1,24	1,64	1,07	41700	1,61
3	0,282	80	39,92	2,49	134	7,04	1,61	1,26	28600	2,63
4	0,282	80	38,78	2,42	133	7,35	1,61	1,31	28400	2,70
5	0,121	60	33,74	1,71	115	12,76	1,60	0,99	24500	2,54
6	0,121	60	34,75	1,76	117	12,21	1,60	0,95	24700	2,48
7	0,013	30	31,87	0,74	87	44,21	1,58	0,32	18300	1,58
8	0,013	30	34,07	0,79	89	40,01	1,58	0,29	18700	1,50

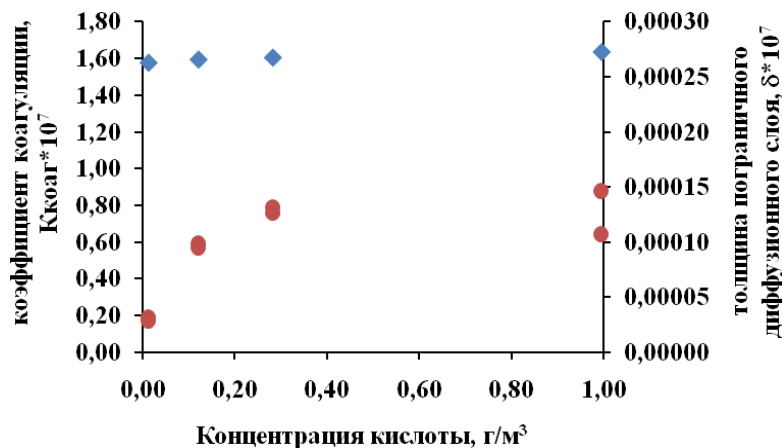


Рис. 4. Влияние концентрации кислоты на процессы коагуляции и толщины пограничного диффузионного слоя  
(• (δ) - толщина пограничного диффузионного слоя; ◆ (K<sub>коаг</sub>) - коэффициент коагуляции)

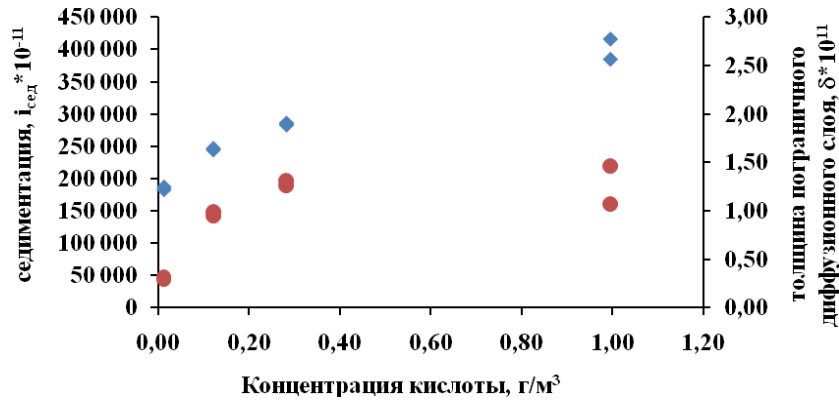


Рис. 5. Влияние концентрации кислоты на седиментации и толщины пограничного диффузионного слоя (• ( $\delta$ ) - толщина пограничного диффузионного слоя;  $\blacklozenge$  ( $i_{сед}$ ) - седиментация)

Концентрация катализатора является самым влиятельным параметром управления реакцией в аэрозоле катализатора. Его специфическое влияние с точки зрения коэффициента коагуляции, толщины пограничного диффузионного слоя и седиментации показаны в таблице 3 и на Рис.6 и Рис. 7

Согласно данным таблицы 3 определена математическая зависимость влияние концентрации катализатора и скорости реакции от коэффициентов коагуляции и толщины пограничного диффузионного слоя.

При  $0,1 \text{ г/м}^3 < \text{Скат} < 14 \text{ г/м}^3$

$$r = 1 \cdot 10^{12} \cdot K_{коаг}^{-34,63} \tag{10}$$

$$r = 4 \cdot 10^{25} \cdot \delta^2 + 1 \cdot 10^{16} \cdot \delta - 652912 \tag{11}$$

$$r = 2 \cdot 10^7 \cdot i_{сед}^{-0,46} \tag{12}$$

При  $42 \text{ г/м}^3 < \text{Скат} < 9,7 \text{ кг/м}^3$

$$r = 6 \cdot 10^{40} \cdot e^{-5 \cdot 10^{17} K_{коаг}} \tag{13}$$

$$r = 0,0015 \cdot e^{4 \cdot 10^{10} \cdot \delta} \tag{14}$$

$$r = -4 \cdot 10^7 \cdot i_{сед}^2 + 0,3186 \cdot i_{сед} - 56899 \tag{15}$$



Рис. 6. Влияние концентрации катализатора на процессы коагуляции и толщины пограничного диффузионного слоя (• ( $\delta$ ) - толщина пограничного диффузионного слоя;  $\blacklozenge$  ( $K_{коаг}$ ) - коэффициент коагуляции)

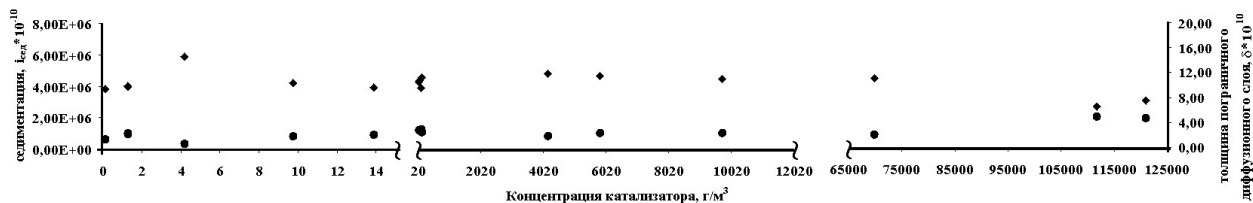


Рис. 7. Влияние концентрации катализатора на процессы седиментации и толщины пограничного диффузионного слоя (• ( $\delta$ ) - толщина пограничного диффузионного слоя;  $\blacklozenge$  ( $i_{сед}$ ) - седиментация)

При  $69 \text{ кг/м}^3 < \text{Скат} < 121 \text{ кг/м}^3$

$$r = 5 \cdot 10^{-32} \cdot e^{4 \cdot 10^{17} K_{коаг}} \tag{16}$$

$$r = 4,0972 \cdot e^{-7 \cdot 10^9 \delta} \tag{17}$$

$$r = 0,004 \cdot i_{сед} - 154,61 \tag{18}$$

На протяжении всего изучаемого интервала концентраций катализатора зависимость демонстрирует индивидуальный характер. Процессы коагуляции и толщины пограничного диффузионного слоя до  $110 \text{ кг/м}^3$  протекают параллельно и компенсируют друг друга. После  $110 \text{ кг/м}^3$  толщина пограничного диффузионного слоя резко возрастает. Коагуляция практически постоянная на уровне  $1,6 \cdot 10^{-16}$ . Также отмечено, что с ростом концентрации катализатора седиментация уменьшается, а толщина пограничного диффузионного слоя растет. Таким образом, на

протекание химического взаимодействия в аэрозоле катализатора основное влияние оказывает седиментация до  $110 \text{ кг/м}^3$ , а выше – толщина пограничного диффузионного слоя.

Одним из новых параметров управления реакцией является частота колебаний каталитической системы. Она, как и известные параметры, также оказывает свое специфическое влияние на скорость реакции, конкурирующие процессы коагуляции и диффузию катализатора. Влияние частоты колебаний показано в таблице 4 и на Рис. 8 и Рис. 9.

Таблица 3

**Влияние концентрации катализатора на скорость окисления уксусноу кислоты (Расход воздуха 14,5 л/ч; частота колебаний 6,7 Гц; температура 873 К; диаметр ДМ 1,1 мм.)**

№	$C_{кат}$	$V_r$	$X_{CO_2}$	$r$	$d_{кат}^{cp}$	$N_{акт} \cdot 10^{-18}$	$K_{коаг} \cdot 10^{16}$	$\delta \cdot 10^{10}$	$i_{сед}$	$\frac{i_{сед}}{i_{диф}}$
	$\text{г/м}^3$	л/ч	%	$\frac{z}{z_{кат} \cdot t}$	нм	$\frac{1}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$			$\frac{\text{част}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	120972	0,38	39,71	0,18	124	10934	1,59	4,72	262000	22,64
2	111806	0,23	43,74	0,13	108	18567	1,58	4,91	227000	14,63
3	69861	0,76	62,26	0,99	180	1173,70	1,63	2,07	389000	19,10
4	9722	0,82	54,49	6,69	176	179,78	1,63	2,42	382000	25,21
5	5833	0,98	51,78	12,70	184	90,03	1,64	2,44	401000	30,46
6	4167	0,88	62,92	19,29	189	56,39	1,64	1,95	411000	20,44
7	138,89	0,94	50,81	503,01	180	2,33	1,64	2,54	393000	30,50
8	125,00	0,57	52,54	350,27	155	4,11	1,61	2,85	332000	21,12
9	111,11	0,62	48,63	395,11	155	3,65	1,61	3,08	333000	24,70
10	69,44	0,86	48,30	869,43	172	1,44	1,63	2,80	373000	30,69
11	41,67	0,82	47,74	1369	169	0,94	1,63	2,88	366000	30,25
12	13,89	0,86	57,35	5162	182	0,22	1,63	2,23	395000	23,91
13	9,72	1,00	59,78	8967	194	0,12	1,65	2,01	424000	24,52
14	4,17	1,54	98,74	53316	263	0,01	1,68	0,89	588000	0,85
15	1,29	0,97	54,94	56038	182	0,02	1,64	2,51	398000	26,37
16	1,29	0,97	56,47	57600	184	0,02	1,64	2,42	401000	25,24
17	0,13	0,57	87,87	527199	180	0,002	1,61	1,59	384000	4,32

Константа коагуляции во всем диапазоне исследований постоянна, а толщина пограничного диффузионного слоя увеличивается с ростом частоты колебаний. Для традиционного катализа интенсивность перемешивания открывает доступ к протеканию внутридиффузионных стадий.

Однако для технологии AnCVB рост частоты колебаний приводит к росту седиментации и, следовательно, должна увеличиться скорость реакции, но из-за избытка катализатора скорость реакции стабилизировалась на уровне  $20 \text{ г/г}_{кат} \cdot \text{с}$ .

Таблица 4

**Влияние частоты колебаний каталитической системы на скорость реакции окисления уксусной кислоты (Расход воздуха 14,5 л/ч; кислоты 0,8–0,9 л/ч; температура 873 К; концентрация катализатора 4 кг/м<sup>3</sup>; диаметр ДМ 1,1 мм.)**

№	$f$	$X_{CO_2}$	$r$	$d_{кат}^{cp}$	$N_{акт} \cdot 10^{-20}$	$K_{коаг} \cdot 10^{16}$	$\delta \cdot 10^{11}$	$i_{сед}$	$\frac{i_{сед}}{i_{диф}}$
	Гц	%	$\frac{z}{z_{кат} \cdot t}$	нм	$\frac{1}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$			$\frac{\text{част}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	8,33	62,50	17,50	211	0,34	1,097	1,59	308000	26,26
2	6,67	62,92	20,26	191	0,54	1,104	1,40	280000	21,03
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Продолжение таблицы

3	5,00	68,33	21,52	163	1,15	1,105	1,14	239000	11,99
4	3,33	57,46	16,40	115	5,72	1,101	1,28	168000	9,52
5	2,00	80,83	22,63	92	16,10	1,102	0,68	134000	1,95
6	0,93	84,46	29,27	58	113,94	1,108	0,48	86000	0,61
7	0,55	96,58	35,31	42	441,22	1,105	0,34	62000	0,06

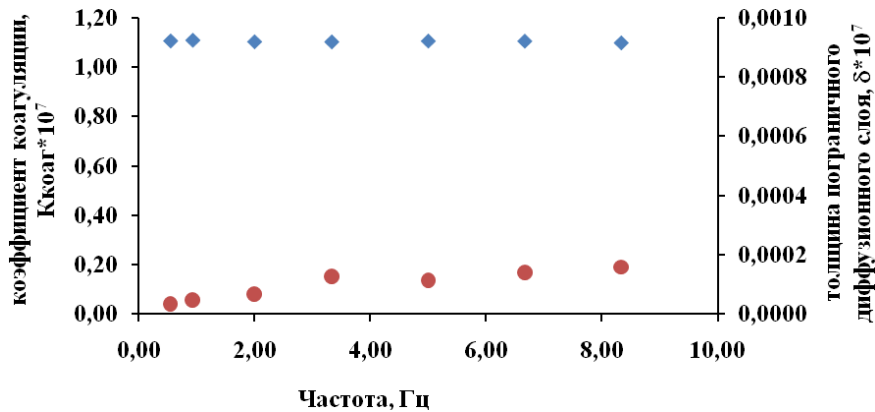


Рис. 8 Влияние частоты колебаний на процессы коагуляции и толщины пограничного диффузионного слоя  
 (• (δ) - толщина пограничного диффузионного слоя; ♦ ( $K_{\text{коаг}}$ ) - коэффициент коагуляции)

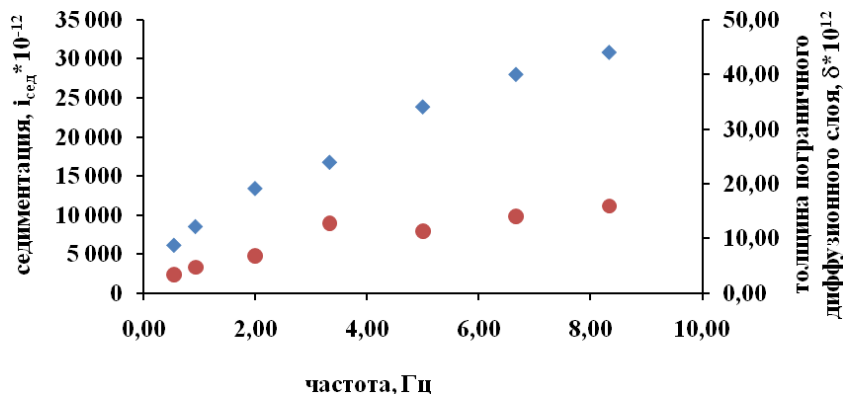


Рис. 9 Влияние частоты колебаний на процессы седиментации и толщины пограничного диффузионного слоя  
 (• (δ) - толщина пограничного диффузионного слоя; ♦ ( $i_{\text{сед}}$ ) - седиментация)

Согласно выше представленным данным математическая зависимость скорости реакции от коэффициентов коагуляции и толщины пограничного диффузионного слоя

$$r = 5 \cdot 10^{-27} \cdot e^{6 \cdot 10^{17} K_{\text{коаг}}} \quad (19)$$

$$r = 0,0003 \cdot \delta^{-0,44} \quad (20)$$

$$r = 2150,4 \cdot i_{\text{сед}}^{-0,38} \quad (21)$$

Показано, что в данных условиях происходит практически линейный рост толщины пограничного диффузионного слоя и наблюдается постоянство коэффициента коагуляции от частоты колебаний. Этим подтверждается, что скорость реакции снижается с ростом толщины пограничного диффузионного слоя катализатора.

Решая совместно уравнения (4) и (5), (5) и (6) (Скат=386 г/м<sup>3</sup>), получаем (16-17):

$$K_{\text{коаг}} = 9,9 \cdot 10^{-8} + 1,0 \cdot 10^{-17} \cdot \delta^{-0,72} \quad (16)$$

$$i_{\text{сед}} = 1,63 \cdot 10^4 \cdot \delta^{-0,26} \quad (17)$$

уравнения (7) и (8), (8) и (9) (Скат=9-10,3 кг/м<sup>3</sup>) получаем (18-19):

$$K_{\text{коаг}} = 8,23 \cdot 10^{-18} + 2,5 \cdot 10^{-19} \cdot \ln \delta \quad (18)$$

$$i_{\text{сед}} = 4,0 \cdot 10^8 \cdot \delta - 15625 \quad (19)$$

уравнения (10) и (11), (11) и (12) (Скат=0,1-14 г/м<sup>3</sup>) получаем (20-21)

$$K_{\text{коаг}} = 0,39 \cdot \delta^2 + 0,76 \cdot \delta - 1,533 \quad (20)$$

$$i_{\text{сед}} = 1,94 \cdot 10^{-40} \cdot \delta^2 + 6,36 \cdot 10^{-11} \cdot \delta - 1678,8 \quad (21)$$

уравнения (13) и (14), (14) и (15) ( $K_{\text{кат}}=42-9,7 \text{ кг/м}^3$ ) получаем (22-23)

$$K_{\text{коаг}} = 1,96 \cdot 10^{-16} - 8 \cdot 10^{-8} \cdot \delta \quad (22)$$

$$\ln i_{\text{сед}} = 15,38 - 1,33 \cdot \delta \quad (23)$$

уравнения (16) и (17), (17) и (18) ( $K_{\text{кат}}=69-121 \text{ кг/м}^3$ ) получаем (24-25)

$$K_{\text{коаг}} = 1,84 \cdot 10^{-16} - 1,75 \cdot 10^{-8} \cdot \delta \quad (24)$$

$$i_{\text{сед}} = -1168 - 1,27 \cdot 10^9 \cdot \delta \quad (25)$$

уравнения (19) и (20), (20) и (21) ( $K_{\text{кат}}=11-14 \text{ кг/м}^3$ ) получаем (26-27)

$$K_{\text{коаг}} = 8,74 \cdot 10^{-17} - 7,33 \cdot 10^{-19} \cdot \ln \delta \quad (26)$$

$$i_{\text{сед}} = 1,07 \cdot 10^{18} \cdot \delta^{1,16} \quad (27)$$

#### Выводы:

- впервые рассчитаны новые параметры и выявлено их влияние на процесс химического превращения, протекающий в аэрозоле;

- не отмечено влияния коагуляции на скорость реакции при исследованных параметрах ( $C_r^{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{кат}}$ ,  $f$ ), кроме температуры;

- отмечен рост седиментации при увеличении исследованных параметров ( $T$ ,  $C_r^{\text{исх}}$ ,  $f$ ), кроме концентрации катализатора;

- отмечен рост толщины пограничного диффузионного слоя при концентрации кислоты до  $0,4 \text{ г/м}^3$  и частоте колебаний до  $4 \text{ Гц}$  (концентрация катализатора  $4-10 \text{ кг/м}^3$ ), а превышение этих параметров приведет к стабилизации толщины диффузионного слоя на уровне  $1,0 \cdot 10^{-11}$  и химическое превращение будет седиментационно устойчиво, а основополагающим фактором будет диффузия;

- отмечено, что с ростом концентрации катализатора в  $10^6$  раз толщина пограничного диффузионного слоя увеличивается в 3 раза, что снижает скорость реакции в  $10^6$  раз;

- отмечено, что при частоте колебаний до  $2 \text{ Гц}$  при избытке катализатора химическая реакция становится седиментационно-устойчивой и подчиняется диффузионным законам.

#### Литература

1. Безденежных А. А. Математические модели химических реакторов / Безденежных А. А. – К. : Техника, 1970. – 176 с.
2. Гельфман М. И. Коллоидная химия / Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. И. – СПб. ; М. ; Краснодар : Лань, 2005. – 336 с.
3. Гликina И. М. Температурный фактор для окислительных процессов в аэрозоле катализатора / Гликina И. М. // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. - 2012. - № 17 (188), ч. 1. - С. 59-64.
4. Гликina И. М. Технология аэрозольного нанокатализа с виброожигенным слоем (ACVB). Математическое

представление химических превращений / Гликina И. М. // Хім. пром-сть України. - 2011. - № 1. - С. 6-10.

5. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / Гликин М. А. // Теоретические основы хим. технологии. - 1996. - № 4, Т. 2. - С. 430-435.

#### References

1. Bezdenezhnyh A. A. Matematicheskie modeli himicheskikh reaktorov / Bezdenezhnyh A. A. – K. : Tehnika, 1970. – 176 s.
2. Gel'fman M. I. Kolloidnaya himiya / Gel'fman M. I., Kovalevich O. V., Justratov V. I. – SPb. ; M. ; Krasnodar : Lan', 2005. – 336 s.
3. Glikina I. M. Temperaturnyj faktor dlja oksidatel'nyh processov v ajerozole katalizatora / Glikina I. M. // Visnik Shidnoukrains'kogo nacional'nogo universitetu im. V. Dalja. - 2012. - № 17 (188), ch. 1. - S. 59-64.
4. Glikina I. M. Tehnologija ajerozol'nogo nanokataliza s vibroozhizhennym sloem (ACVB). Matematicheskoe predstavlenie himicheskikh prevrashhenij / Glikina I. M. // Him. prom-st' Ukraini. - 2011. - № 1.- S. 6-10.
5. Glikin M. A. Ajerozol'nyj kataliz / Glikin M. A. // Teoreticheskie osnovy him. tehnologii. - 1996. - № 4, T. 2. - S. 430-435.

#### Глікіна І. М. Вплив дифузійного шару при глибокому окисненні оцтової кислоти в аерозолі каталітичних активних частинок

*В роботі досліджено хімічне перетворення на прикладі глибокого окиснення оцтової кислоти в умовах аерозольного нанокаталізу в віброзрідженному шарі каталітичної системи. Розглянуто вплив керуючих параметрів (температура, початкова концентрація реагенту, концентрація катализатора, частота коливань) та розраховані нові параметри (коагуляція, седиментація й товщина пограничного дифузійного шару) на перебіг цього процесу. Виявлено вплив нових параметрів на швидкість реакції.*

**Ключові слова:** дифузійний шар, аерозоль, катализатор, наночастинки, коагуляція, седиментація, швидкість реакції

#### Glikina I. M. The effect of diffusion layer in the process of the deep oxidation of acetic acid in aerosols of catalytically active particles

*We have investigated the chemical conversion of the deep oxidation of acetic acid in the aerosol nanocatalysis technology in vibrating bed of catalitic system as example. The influence of the control parameters (temperature, initial concentration of the reagent, catalyst concentration, frequency) and calculated the new parameters (coagulation, sedimentation and thickness of diffusion layer) on this process. It found the effect of new parameters on the reaction rate.*

**Keywords:** diffusion layer, aerosol, catalyst, nanoparticles, coagulation, sedimentation, reaction rate

**Глікіна Ірина Маратовна** - к.т.н., доцент., доцент кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк). [irene555@mail.ru](mailto:irene555@mail.ru)

*Рецензент:* Захаров І. І. - д.х.н., доцент