

文章编号: 1000-582X(2013)04-132-10

微细通道内甲烷部分催化氧化的反应特性

吴 晟, 冉景煜, 张 力

(重庆大学 a. 能源与环境研究所; b. 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘 要: 基于详细基元反应机理, 对微细通道内 Rh 催化剂表面低浓度 CH_4 部分催化氧化的反应特性进行了数值研究, 重点考察了进口温度、 CH_4/O_2 体积比以及 H_2O 对 CH_4 部分催化氧化的影响。结果表明: 在 Rh 催化剂表面, CH_4 的反应为动力学控制, 而 O_2 的反应为扩散控制; 由于 O_2 的高反应性, CH_4 首先与 O_2 发生氧化反应, 完全氧化产物和部分氧化产物均有生成; 当 O_2 被消耗以后, CH_4 与 H_2O 发生重整反应, 而 CO_2 的重整反应没有发生; C/O 体积比的增加会导致重整区积碳量的增加, 从而 CH_4 的转化率以及部分氧化产物的生成量降低, 甚至重整反应停止; 添加 H_2O 能够有效地抑制积碳, 并促进 H_2 和 CO_2 的生成。

关键词: 甲烷部分催化氧化; 微细通道; 反应特性; 数值模拟

中图分类号: TK16

文献标志码: A

Investigation on the reaction characteristics of methane catalytic partial oxidation in a micro-channel

WU Sheng, RAN Jingyu, ZHANG Li

(a. Institute of Energy and Environment; b. Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The reaction characteristics of fuel-lean CH_4 catalytic partial oxidation over Rh are investigated numerically in a micro-channel, by using detailed elementary mechanism, focusing on the effects of inlet temperature, equivalence ratio of CH_4/O_2 and added H_2O on catalytic partial oxidation of CH_4 . The results show that over Rh surface reaction of CH_4 is kinetically controlled, while that of O_2 is controlled by mass transport. Duo to the high reactivity of O_2 , CH_4 is firstly oxidized and both complete and partial oxidation products are generated. After O_2 is consumed, steam reforming begins, however, CO_2 reforming does not appear. Increase of the equivalence ratio of C/O leads to increase of carbon deposition at reforming zoon, as thus both conversion of CH_4 and production of syngas decrease, even the reforming process is stopped. The added H_2O could dramatically inhibit carbon deposition, and promote the formation of H_2 and CO_2 .

Key words: catalytic partial oxidation of CH_4 ; micro-channel; reaction characteristics; numerical simulation

针对微型动力装置内 CH_4 难以着火的现状^[1-3], 不少学者提出掺入少量 H_2 可以降低 CH_4 的着火温度并实现其稳定燃烧^[4-5]。相比于 CH_4 ,

H_2 的价格过于昂贵, 直接往 CH_4 /空气混合燃气中掺入 H_2 显然不太经济。但 H_2 本身可以通过 CH_4 的重整或裂解反应得到, 将产生的 H_2 混入后续燃

收稿日期: 2012-12-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51276207, 50876118); 中央高校基本科研业务费资助项目(CDJXS11142231)

作者简介: 吴晟(1985-), 男, 重庆大学博士研究生, 主要从事微尺度燃烧的研究。

冉景煜(联系人), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, (Tel) 023-65103114; (E-mail) ranjy@cqu.edu.cn。

烧的燃气可以改善微型动力装置内的燃烧特性。目前通过 CH_4 的催化反应制取 H_2 主要有以下几种方法^[6]: $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 重整、 CH_4/CO_2 重整、 CH_4 高温裂解、 CH_4 自热重整以及 CH_4 的部分氧化。前3种方法均为强吸热反应,需要较高的温度条件; $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 自热重整是 CH_4 部分氧化和 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 重整的耦合, CH_4 部分氧化是弱放热反应,与重整反应相耦合可以降低重整反应的外部供热需求。相比较而言, CH_4 部分氧化制氢最适合于微型动力装置,因为其反应起始温度最低、反应速率也较快,而且反应放热对后续燃料的燃烧也能起到促进作用。

CH_4 的催化部分氧化涉及 CH_4 、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 、 H_2 、 CO 间的相互反应,该过程十分复杂,在较早的研究中,对 CH_4 的催化部分氧化有2种截然不同的观点:Vernon 等^[7]在试验中监测到温度最高点出现在反应器的入口处,认为 CH_4 首先与 O_2 发生完全氧化生成 H_2O 、 CO_2 ,然后与 H_2O 、 CO_2 发生重整反应生成 H_2 、 CO ;而 Hickman 等^[8]观察到在极短的反应时间内 O_2 与 H_2 、 CO 并存于反应器出口,因此他们认为合成气是直接生成的。随着研究条件的提升和理论的完善,学者们发现 CH_4 的催化部分氧化反应受多个条件的影响,如压力、温度、催化剂、载体等,而表现出不同的特性,或直接或间接生成合成气^[9-12]。上述研究均有助于深入认识 CH_4 的催化部分氧化过程,但还有些问题尚不甚明了,如 CH_4 部分催化氧化反应具有怎样的反应特性,部分氧化产物的生成受哪些因素的影响,积碳对反应又会造成什么样的影响等。

文中通过数值方法研究了微尺度条件下 Rh 表面 CH_4 的部分催化氧化,采用多步基元反应机理能够很好地分解、重现这一过程。通过对不同条件下反应物浓度分布曲线的分析可以确定 CH_4 部分催化氧化反应的反应过程及特性,通过同样的方法也可以找出影响部分氧化产物生成的关键因素以及积碳对反应所造成的影响。

1 物理模型和数学模型

在微尺度条件下,反应物在反应器内的停留时间与气体分子向催化剂扩散的时间相当,传质过程对反应特性有着重要的影响,因此文中的模拟包含了物质运输模型和反应动力学模型。二者的耦合是一个十分复杂的过程,研究中往往采用具有简单物理结构的反应器,选择内径 0.5 mm、长 10 mm、壁厚 0.1 mm 的微圆管作为反应器,其二维模型如图 1 所示。

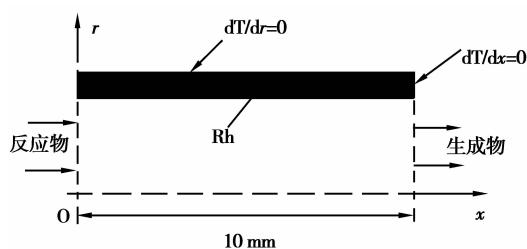
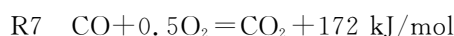
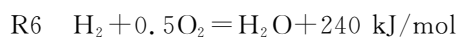
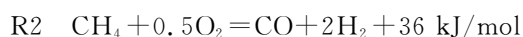
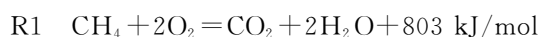


图 1 燃烧器物理模型图

在毫米级的反应器内,由于空间尺寸及低反应温度的限制,气相反应难以发生^[13],因此在研究中只考虑壁面催化反应。混合气体的流动速度很低,为层流流动($Re < 100$)。计算中忽略了体积力、流动中的耗散作用以及辐射传热。反应器内传质与传热过程以及化学反应过程的数学描述见相关文献^[14]。

2 表面反应机理

CH_4 的部分氧化过程可能涉及以下反应^[15]:



在不同的条件下,主导体系进行的关键反应各不相同, CH_4 的部分氧化也就表现出不同的特性。因此模拟中采用 Deutschmann 等^[16]提出的详细基元反应机理(见表 1),该机理包含了上述 7 个反应,其适用性已被 Adrian Schneider^[9]和 R. Horn^[17]所验证。

3 计算结果及讨论

3.1 计算说明

文中以流体动力学软件 FLUENT 6.3 为计算平台,基元反应机理以自定义程序导入。采用二阶精度的离散格式,以出口各组分质量分数稳定及进出口质量平衡为收敛条件。进口气体由 CH_4 、 O_2 以及 N_2 组成,其中 N_2 为惰性气体,不参与反应。经充分预混的气体被加热至一定温度后,以 0.5 m/s 的速度流入反应器,20 ms 左右的停留时间能够保证各组分与催化壁面充分接触。进口压力为 1 个大气压;压力出口边界,出口压力也为 1 个大气压。反应器外壁面绝热,内壁面为流固耦合壁面,反应器材料为铜。

表 1 表面催化反应机理

反应	A, S_0	β	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1、 $\text{CH}_4 + \text{Rh}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}_4(\text{s})$	0.008	0.0	
2、 $\text{O}_2 + 2\text{Rh}(\text{s}) \Rightarrow 2\text{O}(\text{s})$	0.01	0.0	
3、 $\text{H}_2 + 2\text{Rh}(\text{s}) \Rightarrow 2\text{H}(\text{s})$	0.01	0.0	
4、 $\text{H}_2\text{O} + \text{Rh}(\text{s}) \Rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	0.1	0.0	
5、 $\text{CO}_2 + \text{Rh}(\text{s}) \Rightarrow \text{CO}_2(\text{s})$	10^{-5}	0.0	
6、 $\text{CO} + \text{Rh}(\text{s}) \Rightarrow \text{CO}(\text{s})$	0.5	0.0	
7、 $2\text{H}(\text{s}) \Rightarrow \text{H}_2 + 2\text{Rh}(\text{s})$	3.0×10^{21}	0.0	77.8
8、 $2\text{O}(\text{s}) \Rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Rh}(\text{s})$	1.3×10^{22}	0.0	355.2—2800 ₀
9、 $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Rh}(\text{s})$	3.0×10^{13}	0.0	45.0
10、 $\text{CO}(\text{s}) \Rightarrow \text{CO} + \text{Rh}(\text{s})$	3.5×10^{13}	0.0	133.4—150 _{CO}
11、 $\text{CO}_2(\text{s}) \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{Rh}(\text{s})$	1.0×10^{13}	0.0	21.7
12、 $\text{CH}_4(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{Rh}(\text{s})$	1.0×10^{13}	0.0	25.1
13、 $\text{H}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \Rightarrow \text{OH}(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s})$	5.0×10^{22}	0.0	83.7
14、 $\text{OH}(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s}) \Rightarrow \text{H}(\text{s}) + \text{O}(\text{s})$	3.0×10^{20}	0.0	37.7
15、 $\text{H}(\text{s}) + \text{OH}(\text{s}) \Rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s})$	3.0×10^{20}	0.0	33.5
16、 $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s}) \Rightarrow \text{H}(\text{s}) + \text{OH}(\text{s})$	5.0×10^{22}	0.0	106.4
17、 $\text{OH}(\text{s}) + \text{OH}(\text{s}) \Rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}(\text{s})$	3.0×10^{21}	0.0	100.8
18、 $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \Rightarrow \text{OH}(\text{s}) + \text{OH}(\text{s})$	3.0×10^{21}	0.0	224.2
19、 $\text{C}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \Rightarrow \text{CO}(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s})$	3.0×10^{22}	0.0	97.9
20、 $\text{CO}(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s}) \Rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{O}(\text{s})$	2.5×10^{21}	0.0	169.0
21、 $\text{CO}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \Rightarrow \text{CO}_2(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s})$	1.4×10^{20}	0.0	121.6
22、 $\text{CO}_2(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s}) \Rightarrow \text{CO}(\text{s}) + \text{O}(\text{s})$	3.0×10^{21}	0.0	115.3
23、 $\text{CH}_4(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}_3(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	3.7×10^{21}	0.0	61.0
24、 $\text{CH}_3(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}_4(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s})$	3.7×10^{21}	0.0	51.0
25、 $\text{CH}_3(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	3.7×10^{24}	0.0	103.0
26、 $\text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}_3(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s})$	3.7×10^{21}	0.0	44.0
27、 $\text{CH}_2(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	3.7×10^{24}	0.0	100.0
28、 $\text{CH}(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}_2(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s})$	3.7×10^{21}	0.0	68.0
29、 $\text{CH}(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s}) \Rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	3.7×10^{21}	0.0	21.0
30、 $\text{C}(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}(\text{s}) + \text{Rh}(\text{s})$	3.7×10^{21}	0.0	172.8
31、 $\text{CH}_4(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}_3(\text{s}) + \text{OH}(\text{s})$	1.7×10^{24}	0.0	80.3
32、 $\text{CH}_3(\text{s}) + \text{OH}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}_4(\text{s}) + \text{O}(\text{s})$	3.7×10^{21}	0.0	24.3
33、 $\text{CH}_3(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}_2(\text{s}) + \text{OH}(\text{s})$	3.7×10^{24}	0.0	120.3
34、 $\text{CH}_2(\text{s}) + \text{OH}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}_3(\text{s}) + \text{O}(\text{s})$	3.7×10^{21}	0.0	15.1
35、 $\text{CH}_2(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}(\text{s}) + \text{OH}(\text{s})$	3.7×10^{24}	0.0	158.4
36、 $\text{CH}(\text{s}) + \text{OH}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}_2(\text{s}) + \text{O}(\text{s})$	3.7×10^{21}	0.0	36.8
37、 $\text{CH}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \Rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{OH}(\text{s})$	3.7×10^{21}	0.0	30.1
38、 $\text{C}(\text{s}) + \text{OH}(\text{s}) \Rightarrow \text{CH}(\text{s}) + \text{O}(\text{s})$	3.7×10^{21}	0.0	145.5

3.2 计算验证

将文中所用的数学模型、反应机理和文献[18]所用的物理模型相结合,并对文献[18]中的实验工况进行数值模拟,模拟结果和实验结果如图2所示。可以看出,采用文中数学模型和反应机理得到的结果与实验结果较为吻合,能够很好地反映出 CH_4 部分催化氧化随温度升高的变化趋势,因此所用模型是合理的。

3.3 CH_4 的部分催化氧化

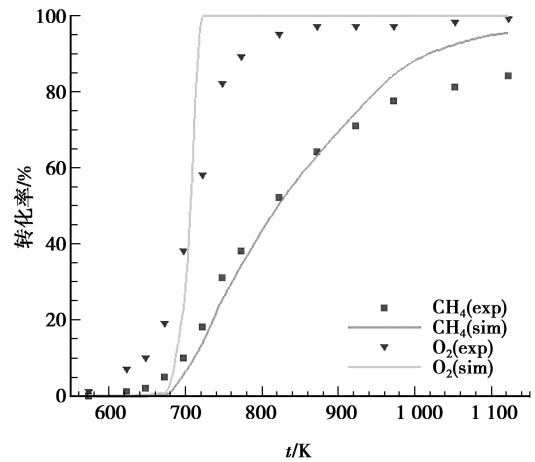
3.3.1 CH_4 部分催化氧化的反应过程

考虑到催化剂所能承受的温度有限,因此模拟中给定的 CH_4 和 O_2 的量较低, CH_4 的体积分数为6%, O_2 的体积分数为3%。

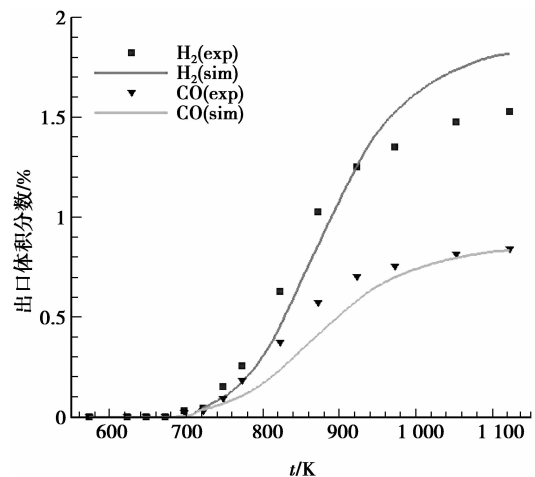
从图3(a)可以看出,在反应器入口1 mm段内, O_2 的消耗速率较 CH_4 快得多,绝大部分 O_2 被消耗,而只有部分 CH_4 被消耗。这个区域内发生的反应主要是氧化反应,通常被称为氧化区。氧化区内的生成物为 H_2O 、 CO_2 以及 CO 、 H_2 (相比较而言 H_2 的生成较少),即发生的反应主要为 CH_4 的完全氧化(R1)和部分氧化(R2),以及 H_2 的氧化(R6)。1 mm段以后, CH_4 的质量分数持续降低, H_2O 的质量分数也由增大转为减小, H_2O 的重整反应(R3)开始发生,这个区域为重整区。重整区内 CO_2 的质量分数保持不变, CO_2 的重整反应(R5)和水汽转换反应(R4)都没有发生。文中模拟所得到的各组分的反应过程与反应特性与 R. Horn^[12]及 Brian C. Michael 等的实验结果一致。

在Rh催化剂表面, O_2 分解的活化能为0,而 CH_4 的裂解或者氧化分解均需较高的能量(活化能分别为61.0 kJ/mol和80.3 kJ/mol^[16]),因此 O_2 的表面反应速率较 CH_4 要快得多。在反应器的入口段,由于 O_2 的高反应性, $\text{O}(\text{s})$ 的壁面覆盖率非常高(见图3(b)),氧化剂的量比较充足。在催化剂的作用下, $\text{H}(\text{s})$ 极易与氧化剂反应生成 H_2O (活化能为33.5 kJ/mol^[16]),而 $\text{CO}(\text{s})$ 与 $\text{O}(\text{s})$ 的反应较难发生(活化能为121.6 kJ/mol^[16]),氧化区内生成物的生成选择性依次为 H_2O 、 CO 、 CO_2 以及 H_2 。在重整区内, CH_4 的量还有剩余,有可能与 H_2O 或 CO_2 发生反应。但Rh催化剂对 CO_2 的吸附选择性比 H_2O 要弱得多(二者的吸附系数分别为 10^{-5} 和0.1^[16]), CO_2 很难被催化剂吸附,因此 CO_2 的重整反应基本没有发生;同时 H_2O 作为氧化剂与 CH_4 反应,能够提供的O非常有限,仅能将 CH_4 裂解生成的C氧化生成 CO ,而不能将 CO 继续氧化生成 CO_2 ,水汽转换反应(R4)难以发生。从图3(b)还可

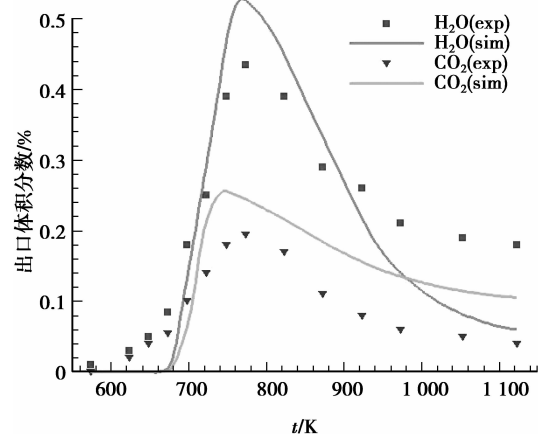
以看出, CH_4 的部分催化氧化过程有大量积碳生成,而积碳主要产生于重整区,由 CH_4 的裂解反应生成。



(a) 反应物的转化率



(b) 出口处部分氧化产物的体积分数



(c) 出口处完全氧化产物的体积分数

图2 计算验证($\text{GHSV} = 4.5 \times 10^6 \text{ NI/kg}_{\text{cat}}/\text{h}$,
 $y_{\text{CH}_4} = 1\%$, $y_{\text{O}_2} = 0.56\%$)

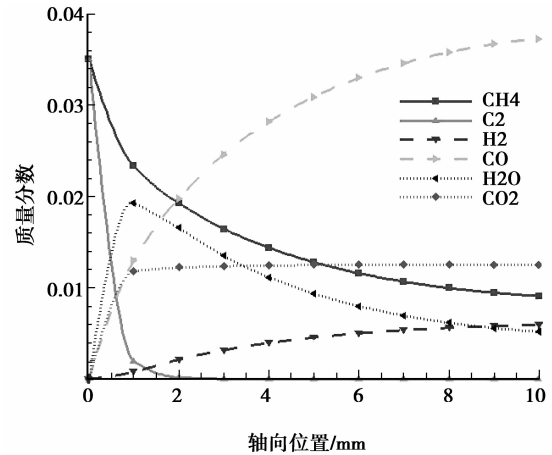
从上面的分析可以看出 CH_4 部分催化氧化的反应过程为:在反应器入口段, CH_4 首先与 O_2 发生氧化反应,生成 H_2O 、 CO_2 以及 CO 、 H_2 ;当绝大部分 O_2 被消耗以后, CH_4 与 H_2O 发生重整反应,但 CO_2 的重整反应并不发生。

3.3.2 进口温度对 CH_4 部分催化氧化的影响

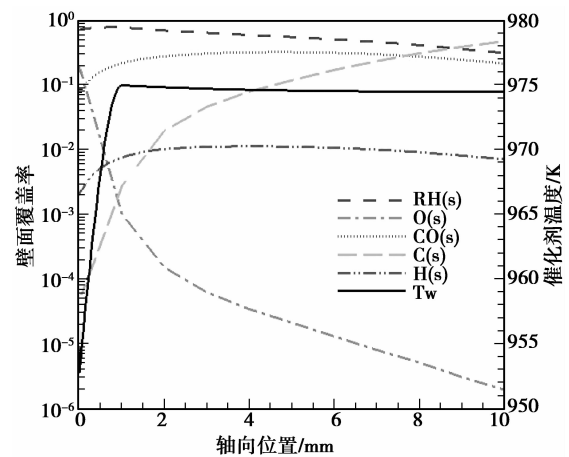
混合气体的组成为 6% 体积分数的 CH_4 、3% 体积分数的 O_2 以及 91% 体积分数的 N_2 ,各工况下的进口温度分别为 800、850、900、950、1 000 K。

从图 4 可以看出,随着进口温度的增加, CH_4 的消耗速率不断增大,但 O_2 的消耗速率几乎没有变化,因此 CH_4 的反应主要为表面动力学控制,而 O_2 的反应为分子扩散控制。在氧化区(0~1 mm 段)内,部分氧化产物的生成量随进口温度的增加而增大,完全氧化产物的生成量则减小。在重整区(1~10 mm 段)内, CH_4 和 H_2O 的重整反应随进口温度的升高而加剧,在 1 000 K 进口温度条件下, CH_4 和 H_2O 的重整反应在反应器出口段达到平衡;而温度的升高并不会影响到 CO_2 的相关反应的发生。氧化区的壁面温度随进口温度的增加而增大,而较高的壁面温度有利于组分的解吸附,因此 O_2 的吸附/解吸附平衡随进口温度的增加逐渐偏向后者,导致了 $\text{O}(\text{s})$ 覆盖率的降低,如图 5 所示。 $\text{O}(\text{s})$ 覆盖率越低即表示氧化剂的量越少, CH_4 的部分氧化程度就越高,于是部分氧化产物的生成量越多,相应完全氧化产物的生成量越少。

进口温度对于 CH_4 部分催化氧化的影响在于:随着进口温度的升高, CH_4 的转化率增大,部分氧化产物的生成量增加,而完全氧化产物的生成量减少。

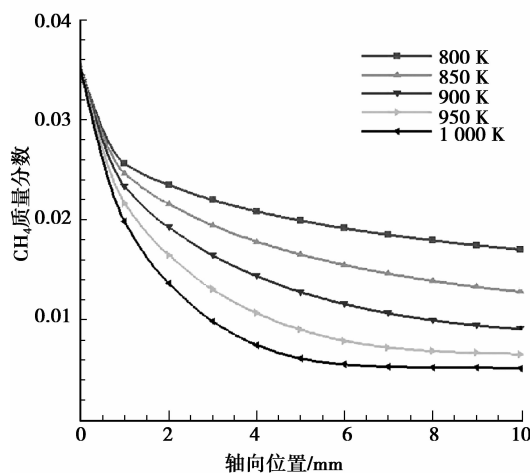


(a) 各组分轴向浓度分布曲线

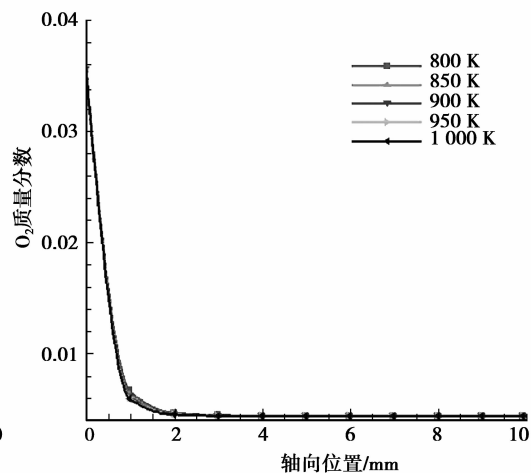


(b) 壁面参数轴向变化曲线

图 3 CH_4 的部分催化氧化过程及 ($y_{\text{CH}_4} = 6\%$, $y_{\text{O}_2} = 3\%$, $T_{\text{in}} = 900 \text{ K}$, $v_{\text{in}} = 0.5 \text{ m/s}$)



(a) CH_4



(b) O_2

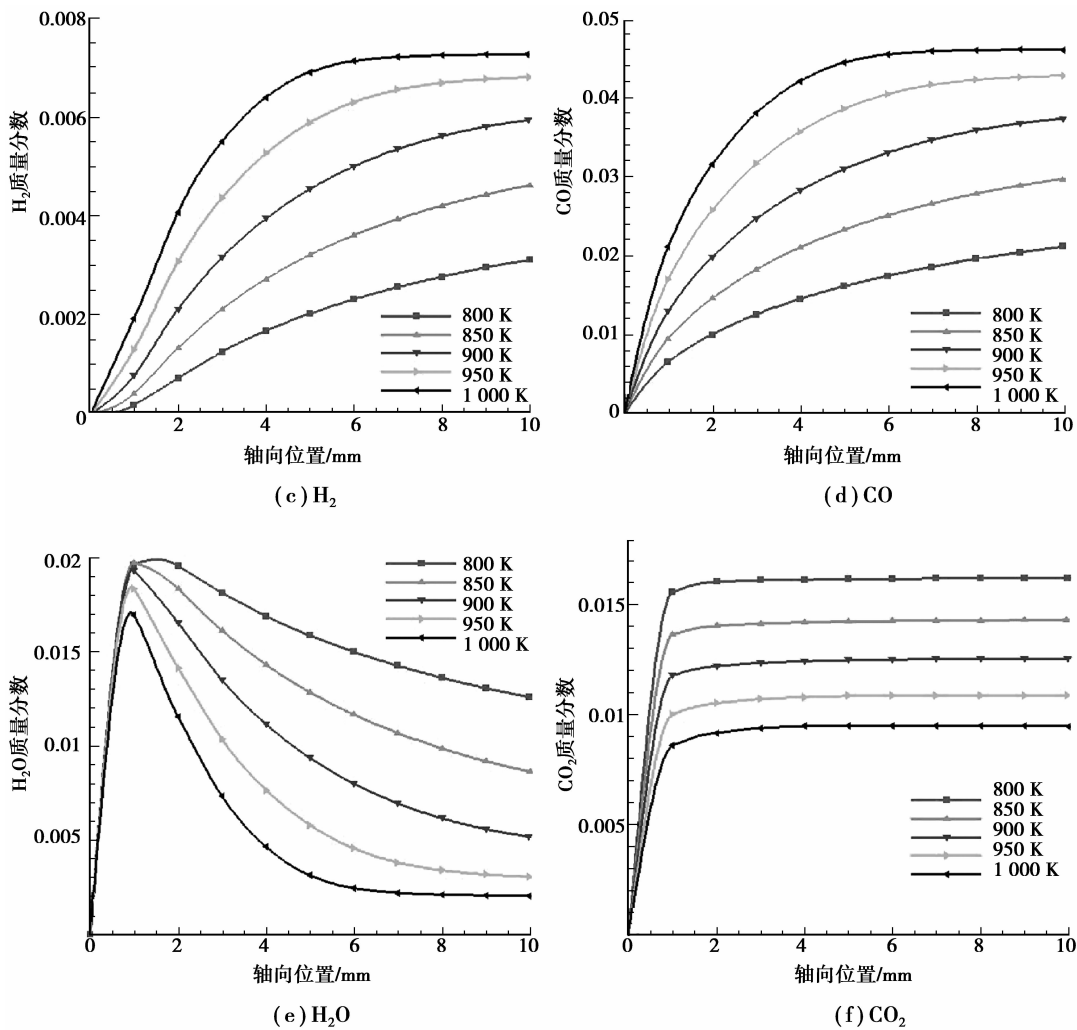


图 4 不同进口温度条件下各组分轴向浓度分布
曲线 ($y_{\text{CH}_4} = 6\%$, $y_{\text{O}_2} = 3\%$, $v_{\text{in}} = 0.5 \text{ m/s}$)

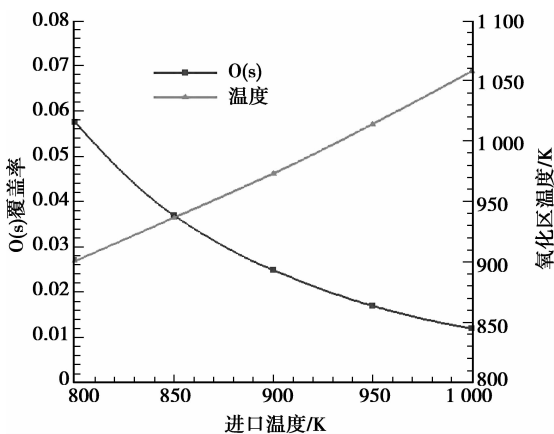


图 5 不同进口温度条件下氧化区壁面参数变化
曲线 ($y_{\text{CH}_4} = 6\%$, $y_{\text{O}_2} = 3\%$, $v_{\text{in}} = 0.5 \text{ m/s}$)

3.3.3 C/O 体积比对 CH₄ 部分催化氧化的影响

C/O 体积比定义为:进口 CH₄ 体积分数与 O₂ 体积分数之比。设定进口 N₂ 的体积分数恒定为

91%,进口温度为 900 K,各计算工况下 C/O 体积比依次为 1.5、1.75、2、2.25 以及 2.5。

计算结果如图 6 所示。随着 C/O 体积比的增大,CH₄ 的转化率逐渐减小,尤其是在重整区减小的幅度非常明显;在 C/O 体积比为 2.25 和 2.5 工况下,CH₄ 与 H₂O 的重整反应都因积碳过多(见图 7)而停止。尽管各工况下进口质量分数各不相同,但 O₂ 均在进口段被完全消耗。从这一方面同样可以看出,CH₄ 的反应主要为表面动力学控制,O₂ 的反应为分子扩散控制。在氧化区内,H₂ 和 CO 的生成量随 C/O 体积比的增大而增加,但在重整区内其生成量随 C/O 体积比的增大而降低。C/O 体积比越大,重整区内催化壁面的积碳越多,导致 CH₄ 与 H₂O 的重整反应程度降低甚至停止,特别是在 C/O 体积比大于 2 以后。H₂O 在氧化区内的生成量随 C/O 体积比的增大而减少,其消耗量在重整区内也

是随着 C/O 体积比的增大而减少的。在氧化区内 CO₂ 的生成量随 C/O 体积比的增大而减少, 在低 C/O 体积比的工况下 CO₂ 在重整区内仍有少量生成, 即水汽转换反应(R4)发生在较低 C/O 体积比条

件下。与文献[12]中的实验结果相比, 反应器出口处各组分随 C/O 体积比增加的变化趋势是吻合的, 但在氧化区末端, 部分氧化产物的生成趋势有一定量的差别。

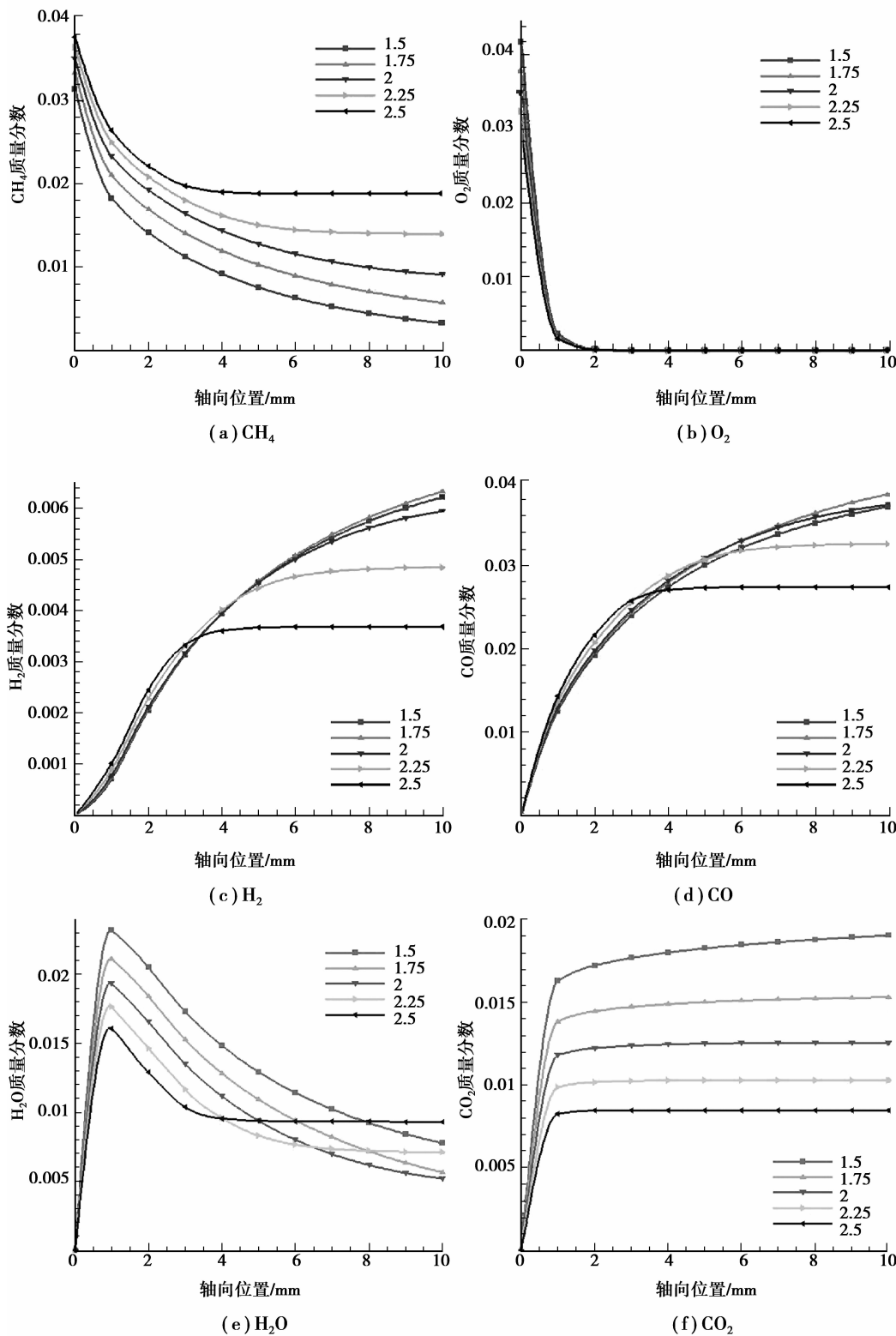


图 6 不同 C/O 体积比条件下各组分轴向浓度分布曲线 ($Y_{N_2} = 91\%$, $T_{in} = 900\text{ K}$, $v_{in} = 0.5\text{ m/s}$)

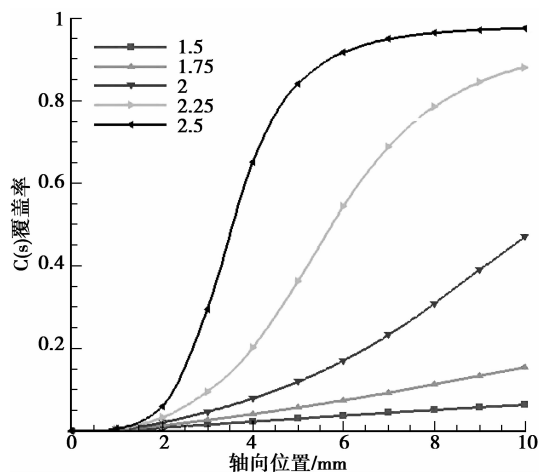


图 7 不同 C/O 体积比条件下催化壁面上的积碳曲线 ($Y_{N_2} = 91\%$, $T_m = 900\text{ K}$, $v_m = 0.5\text{ m/s}$)

从模拟结果可以看出, C/O 体积比的增加导致了 CH_4 转化率的降低, 部分氧化产物的生成量随 C/O 体积比的增加呈先增大后减小的趋势, 同时 C/O 体积比越大, 积碳量越多。

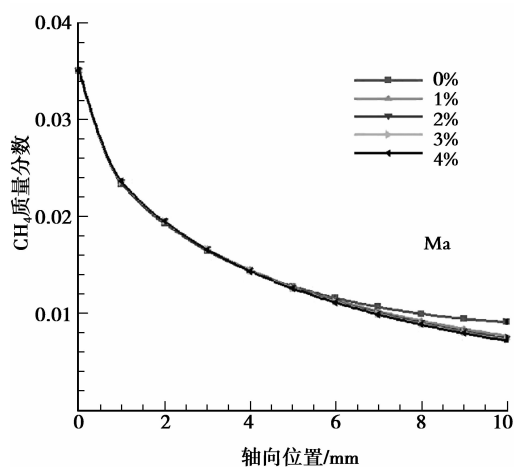
3.3.4 H_2O 对 CH_4 部分催化氧化的影响

保持进口 CH_4 的体积分数为 6%, O_2 的体积分数为 3% 不变, 各工况下的 H_2O 的添加量依次为 0%、1%、2%、3%、4%, N_2 为平衡气体。

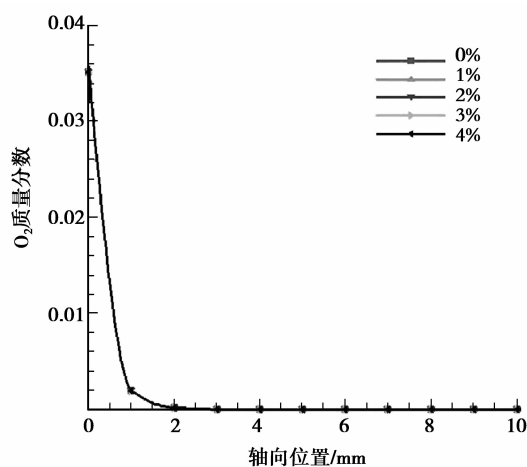
计算结果见图 8。添加 H_2O 对氧化区内 CH_4 和 O_2 的转化基本不会产生影响, 添加 H_2O 对 CH_4 转化的影响在重整区的后半段才有所体现, 当混合气体有 H_2O 掺入时, 出口处 CH_4 的转化率有一定

程度的增加, 但 H_2O 添加量的多少对 CH_4 的转化率增加的幅度没有太大的影响。其原因在于, 当进口混合气体中没有 H_2O 掺入时, 重整区内 CH_4 与 H_2O 的反应会产生大量的积碳, 对 CH_4 的转化造成负面的影响。当进口混合气体中有 H_2O 掺入时, H_2O 可以有效地抑制积碳的生成(见图 9), 从而提高 CH_4 的转化率。另外 CH_4 与 H_2O 的反应主要受温度的影响而受反应物浓度的影响不大, 反应器内部的热量主要来自于氧化区, 但氧化区内 CH_4 和 O_2 的氧化基本没有受到 H_2O 的影响, 因此反应器内部温度在后 4 工况下基本保持不变, 所以 H_2O 添加量的多少并不会对 CH_4 的转化率造成太大的影响。在氧化区内, 添加 H_2O 会轻微地促进 H_2 的生成而抑制 CO 的生成, 并且添加量越多, 促进或抑制效果越明显。在重整区内, H_2 的生成量随 H_2O 添加量的增加而增加, 有 H_2O 添加时, CO 的生成量高于没有 H_2O 添加的工况, 但随 H_2O 添加量的增加而减少。氧化区内 H_2O 的净生成量随 H_2O 添加量的增加而降低, 重整区内其净消耗量随 H_2O 添加量的增加而增加。在整个反应器内, CO_2 的生成量随 H_2O 添加量的增加而增加, 尤其在重整区, 其增加的幅度非常明显(R4)。

添加 H_2O 对 CH_4 部分催化氧化的影响在于, H_2O 将重整区内的积碳氧化为 CO_2 , 从而抑制积碳并促进 H_2 和 CO_2 的生成, 同时对 CO 有一定的抑制作用。



(a) CH_4



(b) O_2

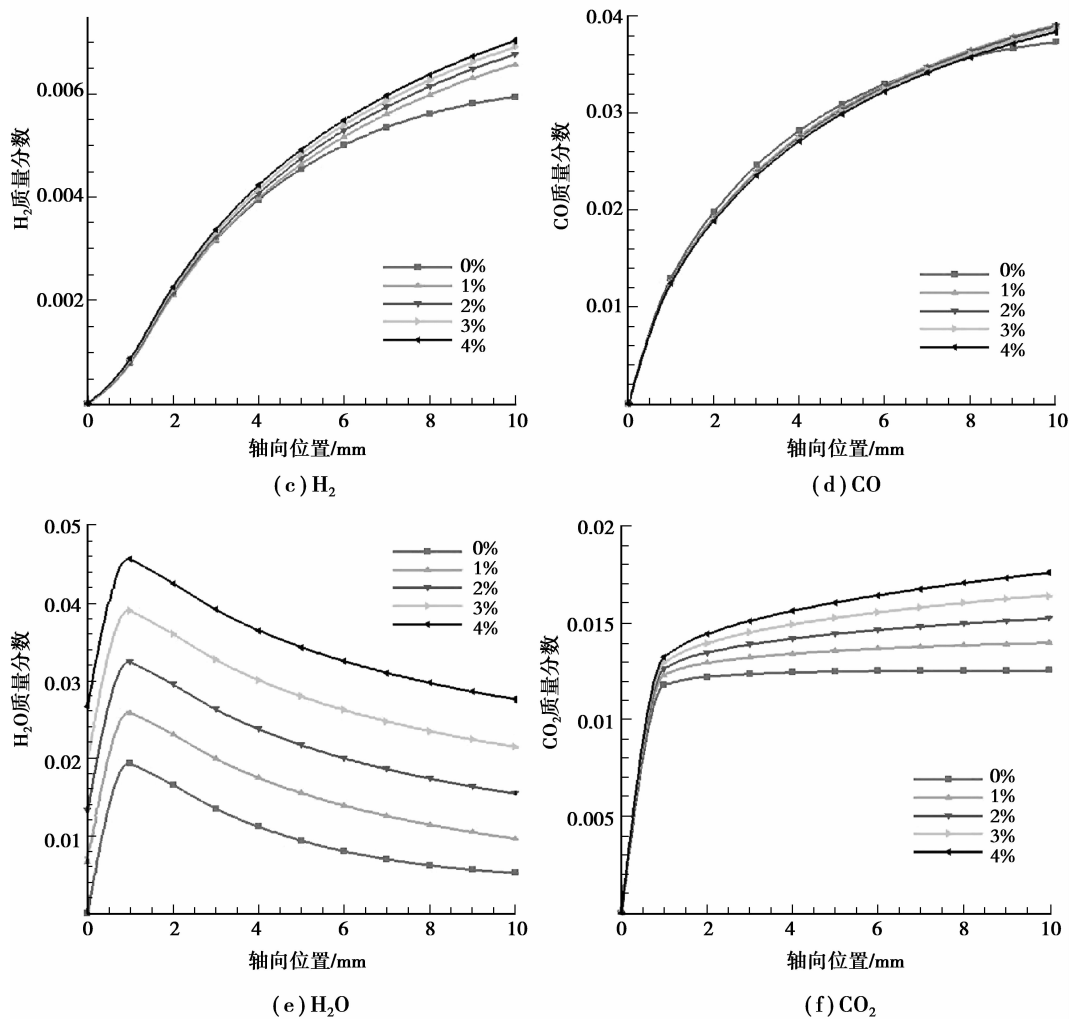


图 8 不同 H₂O 添加量条件下各组分轴向浓度分布曲线 ($Y_{\text{CH}_4} = 6\%$, $Y_{\text{O}_2} = 3\%$, $T_{\text{in}} = 900 \text{ K}$, $v_{\text{in}} = 0.5 \text{ m/s}$)

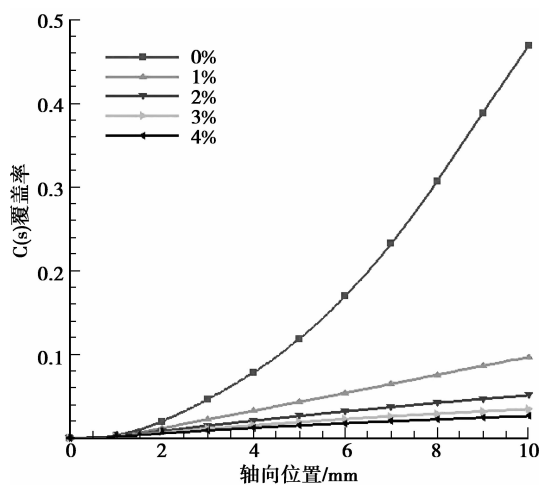


图 9 不同 H₂O 添加量条件下催化壁面上的积碳曲线 ($Y_{\text{CH}_4} = 6\%$, $Y_{\text{O}_2} = 3\%$, $T_{\text{in}} = 900 \text{ K}$, $v_{\text{in}} = 0.5 \text{ m/s}$)

4 结论

研究了微细通道内 Rh 催化剂表面 CH₄ 的部分催化氧化,重点考察了进口温度、C/O 体积比以及添加 H₂O 对 CH₄ 部分催化氧化的影响,主要得出以下结论:

1) 在 Rh 催化剂表面,CH₄ 的反应主要为动力学控制,而 O₂ 的反应主要为扩散控制;由于 O₂ 的高反应性,CH₄ 首先与 O₂ 发生氧化反应,生成 H₂O、CO₂、CO 以及 H₂,O₂ 被消耗之后,CH₄ 与 H₂O 发生重整反应,CO₂ 的相关反应并不发生;

2) 提高反应温度能够显著提高 CH₄ 的转化效率,并有利于部分氧化产物的生成,但同时会导致催化壁面积碳量的增加;

3) 随 C/O 体积比的增加,重整区内积碳量迅速增加,导致 CH₄ 的转化率降低,甚至重整反应的停

止,同时部分氧化产物的生成量降低;

4)添加 H₂O 能够抑制重整区内积碳的生成,提高 CH₄ 的转化效率,但添加量的多少对 CH₄ 转化率增加的幅度没有太大影响;添加 H₂O 可促进 H₂ 和 CO₂ 的生成并抑制 CO 的生成。

参考文献:

- [1] 伍亨,钟北京. 空间反应和入口速度对甲烷催化反应的影响[J]. 清华大学学报:自然科学版, 2005, 45(5): 670-672, 676.
WU Heng, ZHONG Beijing. Influence of the gas-phase reaction and the inlet velocity on the catalytic reaction of CH₄[J]. Journal of Tsinghua University: Science and Technology, 2005, 45(5): 670-672, 676.
- [2] Deutschmann O, Schmidt R, Behrendt F, et al. Numerical modeling of catalytic ignition [J]. Symposium (International) on Combustion, 1996, 26(1): 1747-1754.
- [3] Michael R, John M, Rolf S, et al. High-pressure catalytic combustion of methane over platinum: in situ experiments and detailed numerical predictions [J]. Combustion and Flame, 2004, 136(1/2): 217-240.
- [4] Deutschmann O, Maier L I, Riedel U, et al. Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum[J]. Catalysis Today, 2000, 59(1/2): 141-150.
- [5] Zhang Y, Zhou J, Yang W, et al. Effects of hydrogen addition on methane catalytic combustion in a microtube[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(9): 1286-1293.
- [6] 吴川,张华民,衣宝廉. 化学制氢技术研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(3): 423-429.
WU Chuan, ZHANG Huamin, YI Baolian. Recent advances in hydrogen generation with chemical methods[J]. Progress in Chemistry, 2005, 17(3): 423-429.
- [7] Vernon P D F, Green M L H, Cheetham A K, et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas [J]. Catalysis Letters, 1990, 6(2): 181-186.
- [8] Hickman D A, Schmidt L D. Syngas formation by direct catalytic oxidation of methane [J]. Science, 1993, 259: 343-346.
- [9] Schneider A, Mantzaras J, Jansohn P. Experimental and numerical investigation of the catalytic partial oxidation of CH₄/O₂ mixtures diluted with H₂O and CO₂ in a short contact time reactor [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(14): 4634-4649.
- [10] Appel C, Mantzaras J, Schaeren R, et al. Partial catalytic oxidation of methane to synthesis gas over rhodium: in situ Raman experiments and detailed simulations [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(2): 2509-2517.
- [11] Schwiedernoch R, Tischer S, Correa, C, et al. Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(3): 633-642.
- [12] Horn R, Williams K A, Degenstein N J, et al. Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium [J]. Journal of Catalysis, 2007, 249(2): 380-393.
- [13] Davis M B, Pawson M D, Veser G, et al. Methane oxidation over noble metal gauzes: an LIF study [J]. Combustion and Flame, 2000, 123(1/2): 159-174.
- [14] Ding S, Wu C N, Cheng Y H, et al. Analysis of catalytic partial oxidation of methane on rhodium-coated foam monolith using CFD with detailed chemistry [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(6): 1989-1999.
- [15] Fukada S, Nakamura N, Monden J. Effects of temperature, oxygen-to-methane molar ratio and superficial gas velocity on partial oxidation of methane for hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(6): 619-625.
- [16] Deutschmann O, Schwiedernoch R, Maier L I, et al. Natural gas conversion in monolithic catalysts: interaction of chemical reactions and transport phenomena [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, 136: 251-258.
- [17] Horn R, Williams K A, Degenstein N J, et al. Syngas by catalytic partial oxidation of methane on rhodium: mechanistic conclusions from spatially resolved measurements and numerical simulations [J]. Journal of Catalysis, 2006, 242(1): 92-102.
- [18] Donazzi A, Beretta A, Groppi G, et al. Catalytic partial oxidation of methane over a 4% Rh/(-Al₂O₃ catalyst part I: kinetic study in annular reactor [J]. Journal of Catalysis, 2008, 255(2): 241-258.
- [19] Michael B C, Donazzi A, Schmidt D L, et al. Effects of H₂O and CO₂ addition in catalytic partial oxidation of methane on Rh [J]. Journal of Catalysis, 2009, 265: 117-120.