

文章编号:1000-582X(2009)10-1159-06

催化壁面对微型燃烧腔内甲烷燃烧影响的数值模拟

闫云飞,张 力,冉景煜

(重庆大学 动力工程学院,重庆 400030)

摘 要:为研究不同催化壁面对燃烧的影响,采用甲烷和空气预混催化燃烧方式,运用连续介质层流有限速率模型和二阶离散方法对微型燃烧腔内不同催化壁面对甲烷催化燃烧的影响进行了三维数值模拟。结果表明,壁面温度、甲烷与氧气摩尔比和甲烷质量流量变化时,下催化壁面对甲烷催化燃烧效率影响最大,侧面次之,上催化壁面最小。下催化壁面单位面积催化燃烧效率约是上催化壁面的 3 倍,其催化剂利用率也最高。涂敷催化剂时,下底面应适当多涂,侧面适量,上底面尽量少涂。得到了不同催化壁面对甲烷催化燃烧的影响规律和贡献率,提出了涂覆催化剂的优化策略,降低催化燃烧成本。

关键词:微型燃烧器;甲烷;燃烧;催化壁面;数值模拟

中图分类号:TK472

文献标志码:A

Numerical simulation of the influences of catalytic wall on methane combustion characteristics in micro-combustor

YAN Yun-fei, ZHANG Li, RAN Jing-yu

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China)

Abstract: In order to study the effects of different catalytic walls on combustion characteristics, the premixed catalytic combustion characteristics of methane/air in micro-combustor are studied. It lays the foundation for the combustion technology of hydrocarbon-fuel in micro-engine. Numerical simulation of flow and catalytic combustion in micro-combustor was done by using laminar finite-rate and second-order upwind discretization methods. The results show that when wall temperature, CH_4/O_2 mole ratio and methane mass flow rate change, the influence of lower catalytic wall on the methane catalytic combustion efficiency is biggest, followed by side catalytic wall, the smallest is upper catalytic wall. The methane catalytic combustion efficiency unit area of lower catalytic wall is about three times of that of upper catalytic wall. The utilization of catalyst on lower catalytic wall is maximal. Therefore, when coating catalyst, the quantity of katalyst on lower catalytic wall should be appropriate more, moderate on the side catalytic wall, as little as possible on the upper catalytic wall. The influence disciplinarian and contribution rate of different catalytic wall on methane combustion have been gained. The optimized strategy of catalyst coating was put forward and reduced the cost of catalytic combustion.

Key words: micro-combustor; methane; combustion; catalytic wall; computer simulation

收稿日期:2008-05-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50906103;20876118)

作者简介:闫云飞(1978-),男,重庆大学博士,主要从事燃烧、环保和微尺度催化燃烧等研究,

(E-mail)yunfeiyang@yahoo.com.cn.

甲烷因具有高能量密度、易获得、价格低廉等优点,将成为微型气体发动机的首选燃料。但微尺度燃烧器空间体积小,面容比大,热量损失严重,使常规空间反应无法稳定进行。而催化燃烧不受熄火极限尺寸限制,燃烧温度低,可有效地降低热量损失;且更适用于面容比大的微细尺度燃烧,因此对微细尺度内的燃烧多采用催化燃烧方式。对碳氢燃料的催化燃烧已有较多研究。Mehra^[1]研究得到在微细尺度空间氢比碳氢燃料更易实现稳定、高效燃烧,但氢气提取困难,碳氢燃料却很丰富。丁石^[2]对泡沫独石整体型 Rh 催化剂进行了甲烷催化部分氧化反应过程研究。焦健、钟北京等人^[3]对甲烷空气预混气体在圆柱型微直通道内催化燃烧的情况进行了数值模拟。也有不少文献^[4-9]对甲烷的燃烧特性进行了数值模拟和实验研究。目前的研究对象以简单物理模型居多,对复杂结构内碳氢燃料的催化燃烧研究较少,而对于催化剂在复杂结构内如何布置及其对催化反应的影响则更少。文中主要探讨具有复杂结构的微型燃烧器内不同催化壁面对甲烷催化燃烧的影响,研究各催化壁面对甲烷催化燃烧效率的影响及贡献,以期降低甲烷催化燃烧时催化剂的用量,降低催化成本。

1 物理模型及数学模型

微型燃烧器燃烧腔的结构见图 1。燃烧腔有预混气体进口、预热通道、燃烧室、点火孔和气体出口等部分组成。预混气体进口孔径为 1 mm,共 12 个,与微型燃烧器预混腔出口孔相对应。预热通道外径为 21 mm、内径 19 mm,高 2.5 mm。燃烧室外径为 18 mm、内径 8 mm,高 2.5 mm。点火孔孔径为 0.5 mm,气体出口孔径为 5 mm。经预混腔预混好的甲烷和空气预混气体从燃烧腔进口经预热通道进入燃烧腔,在燃烧腔进行催化燃烧。燃烧腔催化壁面涂有铂催化剂,负载密度 3.92×10^{-5} kgmol/m²。由于催化剂很薄,忽略表面催化剂对于燃烧腔体积的影响。

采用 Tet/Hybrid 方式划分网格。局部加密并经网格适应性分析,微型燃烧器的总网格数为 37 万时,计算结果已不随网格数量的增加而变化。燃烧腔内气流的雷诺数 $Re < 2000$,且通道特征尺度远大于分子的平均自由行程, $Kn < 10^{-3}$,为层流流动,壁面设定为无滑移边界条件。采用连续介质层流有限速率模型和二阶离散方法进行模拟,燃料和空气入口采用质量流量入口边界条件,燃气出口采用压力出口边界条件。假定燃烧腔在一恒温环境中进行,

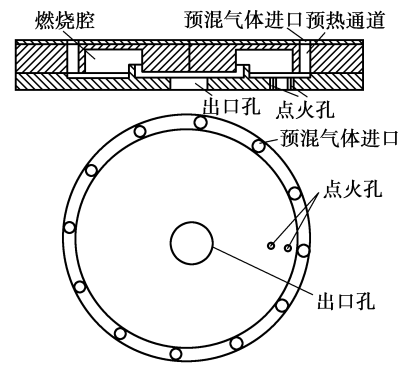


图 1 微型燃烧器燃烧腔结构

认为燃烧腔外壁为恒温,而催化壁面为非恒温壁面,表面催化反应放热可使催化表面加热升温。在计算中,忽略体积力、流动中耗散作用以及气体辐射等的影响。数学模型包括以下控制方程。

$$\text{连续方程: } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0, \quad (1)$$

$$\text{组分方程: } \frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho Y_i u) = -\nabla \cdot J_i + R_i, \quad (2)$$

在空间各点 $R_i = 0$,在催化表面上 R_i 满足方程

$$R_i M_i = -D_i \rho \left(\frac{\partial Y_i}{\partial n} \right) + Y_i \rho u_n,$$

$$\text{动量方程: } \frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j u_i) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right], \quad (3)$$

$$\text{能量方程: } \rho \frac{dh}{dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\sum_i D_i \rho \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} h_i \right) + q, \quad (4)$$

$$\text{其中: } h = \sum Y_i h_i, h_i = \int c_{p,i} dT + h_i^0$$

在空间各点 $q = 0$,在催化表面上满足方程

$$q = \sum_{s=N_g}^{N_g+N_s} H_s^0 R_s M_s, \quad (5)$$

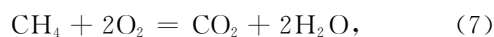
$$\text{理想气体状态方程: } p = \rho RT \sum \frac{Y_i}{M_i}. \quad (6)$$

式中: ρ 为密度; t 为时间; u 为速度; Y_i 为物质 i 的质量分数; μ 为动力粘性系数; J_i 为物质 i 的扩散通量,由浓度梯度产生,可记为: $J_i = -\rho D_i \nabla Y_i$,其中 D_i 为第 i 种物质的扩散系数; $N_g + N_s$ 为组分数; R_i 为化学反应的净产生或消耗速率; h 为焓, H_i^0 是第 i 种物质的标准生成焓; p 为压力; T 为温度; λ 为导热系数; q 为反应的热效应; R 为气体常数; M_i 是第 i 种物质的摩尔质量; u_n 为壁面附近垂直于壁面的 Stefan 流速度分量。

2 催化燃烧反应机理

燃烧腔的空间尺寸较小,常规燃烧很难进行,而表面反应对空间反应还有抑制作用^[10-11]。目前甲烷在铂表面催化燃烧的反应机理主要有详细和简单反应机理。笔者主要研究在不同催化壁面下,壁面温度、CH₄与O₂摩尔比,质量流量等因素对甲烷催化燃烧的影响。由于对具体反应过程中产生的中间产物并不关心,仅研究最终的反应产物,因此忽略了中间复杂的反应过程,选用简单的催化燃烧反应机理。在数值计算中,采用甲烷在铂表面催化燃烧的简单化学反应机理^[12],即燃烧重整机理,该机理认为CH₄先与O₂发生完全氧化反应,生成CO₂和H₂O。O₂不足时,剩余的CH₄再与CO₂和H₂O进行重整反应,生成CO和H₂。Song、V. Dupont等提出的甲烷在铂表面催化反应机理为^[13-14]:

表面燃烧完全反应:



$$W_1 = -1.3 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{1.35 \times 10^8}{RT}\right) C_{\text{CH}_4}^1 C_{\text{O}_2}^{0.5}, \quad (8)$$

CO₂催化重整反应: CH₄+CO₂=2CO+2H₂, (9)

$$W_2 = 2.159 \times 10^8 \exp\left(-\frac{1.747 \times 10^8}{RT}\right) C_{\text{CH}_4}^{0.99} C_{\text{CO}_2}^{0.5}, \quad (10)$$

H₂O催化重整反应: CH₄+H₂O=CO+3H₂, (11)

$$W_3 = 16.45 \times 10^5 \exp\left(-\frac{1.542 \times 10^8}{RT}\right) P_{\text{CH}_4}^{0.8}. \quad (12)$$

其中W_{*i*}为各反应的表面反应速率。活化能单位为J/kmol。

为了验证所采用的催化燃烧机理是否适用于微小尺度表面催化反应及其正确性,采用一个简单的、已知结果的对象进行检验。以钟北京等人^[15]采用23步详细反应机理对甲烷在催化剂Pt表面催化燃烧的数值研究结果为对比依据。在相同物理模型和研究工况下,两者的研究结果见图2。由图2可知,两者的变化趋势是一致的,且在误差允许范围内,整体吻合较好,说明采用简单反应机理模型的计算结果是正确合理的。

3 计算结果与分析

为了降低催化成本,在相同条件下,仅在燃烧腔的上、下底面和侧面中的一个面涂敷催化剂,研究各催化壁面对甲烷催化燃烧效率的影响及贡献。因燃烧放热对预混腔气体的预热作用,设进入燃烧腔混合气的初温为450 K。微型燃烧器内甲烷的催化燃烧效率可由参加反应的甲烷完全燃烧放热,减去由

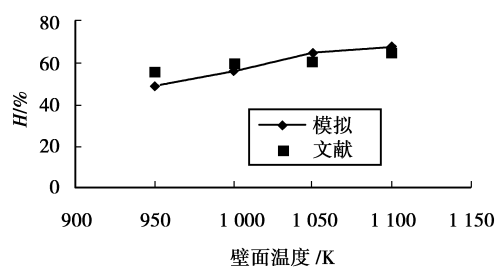


图2 壁面温度对甲烷催化转换效率的影响

于生成CO而造成的不完全燃烧热损失得到,其计算公式为

$$H = \frac{Q_{\text{CH}_4} \times (m_{\text{in}}^{\text{CH}_4} - m_{\text{out}}^{\text{CH}_4}) / 16 - Q_{\text{CO}} \times m_{\text{out}}^{\text{CO}} / 28}{Q_{\text{CH}_4} \times m_{\text{in}}^{\text{CH}_4} / 16} \times 100\%, \quad (13)$$

其中, m_{in}^x 为进入燃烧器物质 x 的质量流量; m_{out}^x 为流出燃烧器物质 x 的质量流量。甲烷燃烧反应热值 Q_{CH_4} 为889.5 kJ/mol,一氧化碳燃烧反应热值 Q_{CO} 为283 kJ/mol。

3.1 壁面温度对燃烧的影响

图3给出了甲烷质量流量为3 g/h,甲烷与氧气摩尔比 $n_{\text{CH}_4}/\text{O}_2=1.0$ 时,在不同催化壁面作用下,壁面温度对甲烷催化燃烧效率的影响。图3可以看出,随着壁面温度的升高,不同催化壁面作用下甲烷催化燃烧效率均增大。下催化壁面作用时,甲烷催化燃烧效率最高,侧面次之,上催化壁面最小。且下催化壁面作用时,甲烷催化燃烧效率几乎是上催化壁面作用时的3倍。但3面同时作用时的甲烷催化燃烧效率要比3面单独作用时的之和要小。

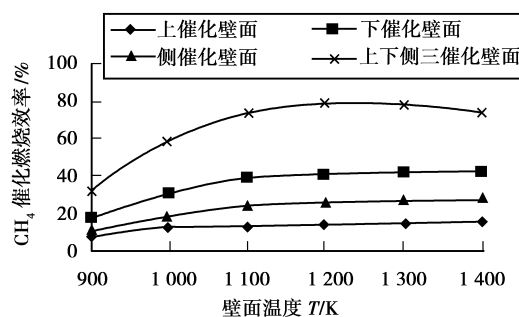


图3 不同壁面作用下温度对甲烷燃烧效率的影响

3.2 CH₄/O₂ 摩尔比对燃烧的影响

图4给出了甲烷质量流量为3 g/h,壁面温度 T 为1100 K时,在不同催化壁面作用下,甲烷与氧气摩尔比 $n_{\text{CH}_4}/\text{O}_2$ 对甲烷催化燃烧效率的影响。图4可以看出,随着甲烷与氧气摩尔比的增大,各种催化壁面作用下甲烷催化燃烧效率均增大。甲烷与氧气摩尔比较小时甲烷催化燃烧效率增加稍快,摩尔

比较大时,甲烷催化燃烧效率变化不大。

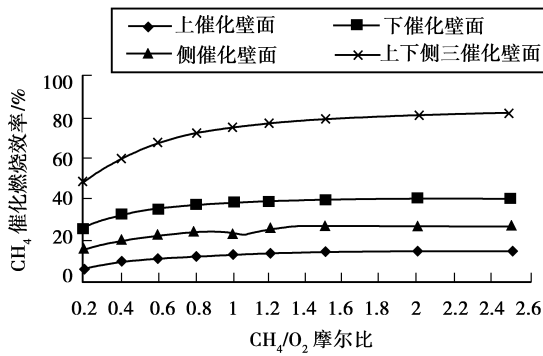


图 4 不同壁面作用下 CH₄/O₂ 摩尔比对甲烷燃烧效率的影响

3.3 入口质量流量对燃烧的影响

图 5 给出了甲烷与氧气摩尔比 $n\text{CH}_4/\text{O}_2$ 为 1.0, 壁面温度 T 为 1 100 K 时, 在不同催化壁面作用下, 甲烷质量流量为对甲烷催化燃烧效率的影响。由图 5 可知, 随着甲烷质量流量的增大, 各催化壁面作用下甲烷催化燃烧效率均减小。质量流量较小时甲烷催化燃烧效率减小较快, 质量流量较大时, 甲烷催化燃烧效率的减小不是很明显。

从图 3~5 均可以看出, 在文中特定燃烧腔结构

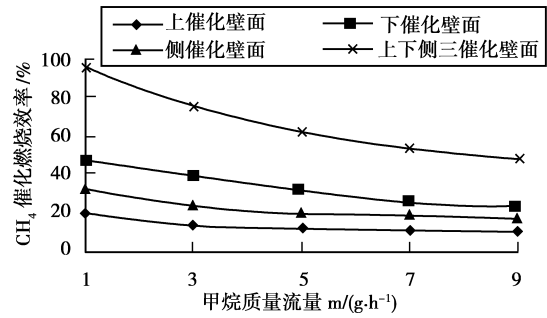


图 5 不同催化壁面作用下质量流量对甲烷催化燃烧效率的影响

下, 下催化壁面对甲烷催化燃烧效率的影响最大, 侧面次之, 上催化壁面最小。且下催化壁面作用时, 甲烷催化燃烧效率几乎是上催化壁面作用时的 3 倍, 但 3 面同时作用时的甲烷催化燃烧效率要比 3 面单独作用时的之和要小。由此可推断, 甲烷在微燃烧腔内的催化燃烧主要发生在下底面, 侧面有一部分催化反应发生, 上壁面发生的催化反应最少。

为了更准确的了解各催化壁面在催化燃烧中的作用, 表 1 列出了甲烷质量流量为 3 g/h, 甲烷与氧气摩尔比 $n\text{CH}_4/\text{O}_2$ 为 1.0, 壁面温度 $T=1\ 100\ \text{K}$ 时各催化壁面单位面积的催化燃烧效率。

表 1 各催化壁面单位面积的催化燃烧效率

催化壁面	各催化壁面总燃烧效率/%	各催化壁面面积/cm ²	单位面积催化燃烧效率/(%/cm ²)
上催化壁面	13.3	2.0	6.52
下催化壁面	38.6	2.3	16.45
侧催化壁面	23.4	2.0	11.46
上、下、侧催化壁面	74.6	6.4	11.60

进一步表明了在下壁面作用时催化燃烧的反应效率最高, 侧面次之, 上催化壁面最低。上、下、侧 3 面同时作用时, 单位面积的催化燃烧效率仅比侧面稍高。下壁面单位面积的催化燃烧效率也几乎是上壁面作用时的 3 倍。表明燃烧反应主要发生在下催化壁面, 下壁面催化剂的利用率最高。

各催化壁面的燃烧催化效率不同, 主要是由燃料气在内部的流动情况(流场)决定的。由于燃烧器结构决定了内部的流动情况, 不同催化壁面处的流速不同造成了局部燃料浓度不同, 使不同催化壁面的催化反应速率不同, 最终导致催化效率有所差异。

为了取得更好的催化燃烧效率和节约催化成本, 在燃烧腔涂敷催化剂时, 下底面应适当多涂敷些催化剂, 侧面适量涂敷, 上底面尽量少涂敷(催化效

率提高很少时, 甚至可以不涂敷)。

3.4 微燃烧腔内流场及各组分的分布

图 6~图 9, 工况均为甲烷质量流量为 3 g/h, 甲烷与氧气摩尔比 $n\text{CH}_4/\text{O}_2$ 为 1.0, 壁面温度 T 为 1 100 K。图 6 为微燃烧腔内流速等值线分布图。在燃烧腔的下底面及上底面附近的流速较低。近壁附近较低的流速也有助于延长气体与催化剂的接触时间。在燃烧腔底面增加的环形勒板, 使燃烧腔内产生一回流区, 有效地加强了气体的扰动, 延长了燃气在燃烧腔内的停留时间, 从而可提高催化燃烧效率。

图 7 为不同催化壁面作用下甲烷质量分数分布。图 7 表明在上、下或侧催化壁面分别作用时, 甲烷的质量分数仅在相应催化壁面附近有所减小, 其

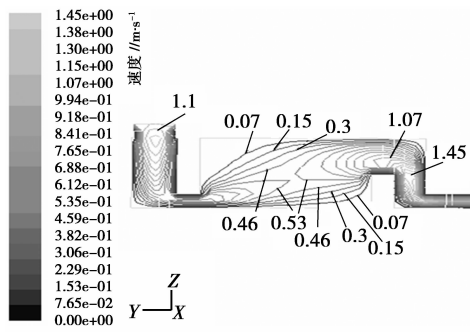


图 6 燃烧腔内流速等值线分布图

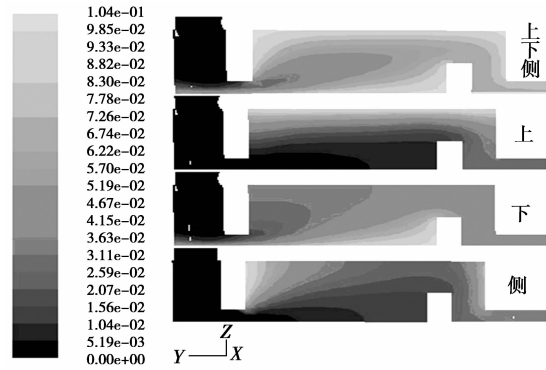


图 9 一氧化碳质量分数分布

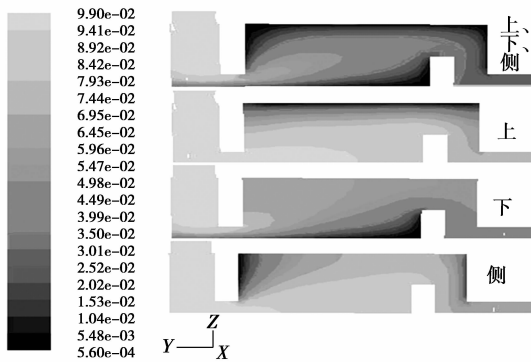


图 7 甲烷质量分数分布

他区域仍然较高。表明甲烷的催化反应仅发生在催化壁面,甲烷在燃烧腔内的分布为浓度梯度扩散分布,分布十分不均匀。不能充分利用燃烧器内的催化壁面,大部分甲烷没有发生反应就流出了燃烧器,甲烷催化燃烧效率较低。而上、下及侧壁面同时催化作用时,甲烷的质量分数分布呈现中间区域高,壁面区域低的分布特征。因进口处气体温度较低,催化反应速率较慢,故此处甲烷质量分数较高,且甲烷的高质量分数区域并不在燃烧腔中心,而是向进口处偏移。但甲烷质量分数分布整体上较单一催化壁面作用时均匀得多。

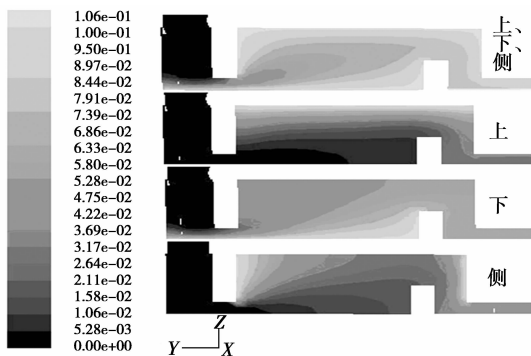


图 8 二氧化碳质量分数分布

图 8~图 9 为不同催化壁面作用下 CO_2 (CO) 的质量分数浓度分布。图 8~9 表明在仅有上、下或侧催化壁面作用时, CO_2 (CO) 质量分数在相应催化壁面附近较高,其他区域的 CO_2 (CO) 质量分数很小。表明只有在催化壁面发生催化反应时才有 CO_2 (CO) 生成, CO_2 (CO) 在燃烧腔内的分布不均匀。而上、下及侧壁面同时催化作用时, CO_2 (CO) 的质量分数分布呈现中间区域低,壁面区域高的分布特征。 CO_2 及 CO 的质量分数越大,表明甲烷的催化燃烧效率越高。 CO_2 的质量分数越大,表明甲烷的不完全燃烧热损失越小,燃烧的越完全,甲烷热值利用率越高。而 CO 的质量分数越大,表明甲烷的不完全燃烧热损失越大,燃烧的越不完全,甲烷热值利用率越低。

4 结 论

- 1) 在文中特定燃烧腔结构下,壁面温度、甲烷与氧气摩尔比和甲烷质量流量变化时,下催化壁面对甲烷催化燃烧效率的影响最大,侧面次之,上催化壁面最小。
- 2) 甲烷的催化反应仅发生在催化壁面,主要发生在燃烧腔的下底面,侧面有一部分催化反应发生,上表面发生的催化反应最少。下催化壁面的单位面积的催化燃烧效率几乎是上催化壁面作用时的 3 倍,下催化壁面的催化剂利用率最高。在燃烧腔涂敷催化剂时,下底面应适当多涂敷催化剂,侧面适量涂敷,上底面尽量少涂敷(甚至不涂敷)。
- 3) 燃烧腔底面的环形勒板,使燃烧腔内产生一回流区,加强了气体的扰动,延长了燃气的停留时间,从而提高了催化燃烧效率。
- 4) 单一催化壁面作用时,反应物和生成物在燃烧腔内的分布极不均匀。而三催化壁面同时作用时,反应物和生成物的分布要均匀些。

参考文献:

- [1] MEHRA, XIN ZHANG. A Six-Wafer Combustion System for a Silicon Micro Gas Turbine Engine[J]. Journal of micro electromechanical systems, 2000, 9(4):517-527.
- [2] 丁石,胡蓉蓉,阳宜洋,等. Rh 负载的整体型催化剂甲烷催化部分氧化过程[J]. 化工学报, 2007, 58(9): 2255-2258.
DING SHI, HU RONG-RONG, YANG YI-YANG, et al. Catalytic partial oxidation of methane over rhodium coated foam monolith[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(9):2255-2258.
- [3] 焦健,钟北京. 甲烷微通道内催化燃烧有关转化率的讨论[J]. 工程热物理学报, 2007, 28(3):357-359.
JIAO JIAN, ZHONG BEI-JING. Discussion on CH₄ Conversion Ratio of Catalytic Combustion in Microtubes [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2007, 28(3):357-359.
- [4] HUA JINSONG, WU MENG, KURICHI K. Numerical simulation of the combustion of hydrogen-air mixture in micro-scaled chambers Part I: Fundamental study[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(13): 3497-3506.
- [5] WIDODO WAHYU PUWANTO, YUSWAN MUHARAM. Microreactor for the Catalytic Partial Oxidation of Methane [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2006, (15)9: 271-274.
- [6] MIN CHEN, LIPING FAN, XIAOMING ZHENG. Effect of Novel Supporter on Catalytic Combustion of Methane[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(8): 447-450.
- [7] YONGSHENG ZHANG, JUNHU ZHOU, WEIJUAN YANG, et al. Effects of hydrogen addition on methane catalytic combustion in a microtube [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(6): 1286-1293.
- [8] SYMEON KARAGIANNIDIS, JOHN MANTZARAS, GREGORY JACKSON, et al. Hetero-/homogeneous combustion and stability maps in methane-fueled catalytic microreactors [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007, 31(1): 3309-3317.
- [9] SHAHAMIRI A, WIERZBA I. Modeling catalytic oxidation of lean mixtures of methane-air in a packed-bed reactor [J]. chemical Engineering Journal, 2008, 10:1-8.
- [10] CHOI C W, JU Y. Observation of flame dynamics in meso-scale channel [C]. Chicago, USA: Proceedings of the Third Joint Meeting of the U. S. Sections of The Combustion Institute, 2003.
- [11] 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, 2005, 45(5):670-672, 676.
WU HENG, ZHONG BEI-JING. Influence of the gas-phase reaction and the inlet velocity on the catalytic reaction of CH₄ [J]. Journal of Tsinghua University, 2005, 45(5):670-672, 676.
- [12] DUPONT V, ZHANG S H, WILLIAMS A. Experiments and simulations of methane oxidation on a platinum surface [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(8):2659-2670.
- [13] SONG X, WILLIAMS W R, SCHMIDT L D. Bifurcation behavior in homogeneous-heterogeneous combustion Part II: Computations for stagnation-point flow [J]. Combustion and Flame, 1991, 84(3-4): 292-311.
- [14] DUPONT V, ZHANG S H, BENTLEY R, et al. Experimental and modelling studies of the catalytic combustion of methane [J]. Fuel, 2002, 81(6): 799-810.
- [15] 钟北京, 洪泽恺. 甲烷微尺度催化燃烧的数值模拟[J]. 工程热物理学报, 2003, 24(1):173-176.
ZHONG BEI-JING, HONG ZE-KAI. Numerical Simulation catalytic combustion of CH₄ in micro-scale [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24(1):173-176.

(编辑 陈移峰)