

文章编号:1000-582X(2010)04-060-05

## 超低浓度甲烷气体催化燃烧数值模拟

蒲 舸,李文俊,闫云飞

(重庆大学 动力工程学院,重庆 400044)

**摘 要:**使用 FLUENT 软件对超低浓度甲烷气体在壁面涂有 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的蜂窝型燃烧器微通道中的催化燃烧情况进行数值模拟,计算分析入口甲烷浓度,催化壁面温度以及燃料入口速度对甲烷转化率的影响。结果表明,随着入口甲烷浓度的增大,催化壁面温度的升高和燃料入口速度的降低,甲烷转化率会增大。当燃料入口流速为 0.1 m/s,甲烷体积浓度为 1%,壁面温度为 950 K 时,甲烷转化率可以达到 97.0%。

**关键词:**矿井通风瓦斯;催化燃烧;甲烷;转化率;数值模拟;浓度

中图分类号:TK16

文献标志码:A

### Numerical Simulation of Catalytic Combustion of Extremely Low Concentration CH<sub>4</sub>

PU Ge, LI Wen-jun, yan yun-fei

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

**Abstract:** This paper used FLUENT to simulate the Catalytic combustion characteristics of extremely low concentration methane in microchannel of honeycomb combustor which was coated with catalyst Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It analyzed the effect of inlet CH<sub>4</sub> concentration, temperature of catalyst wall and inlet fuel velocity on CH<sub>4</sub> conversion ratio. The results show that CH<sub>4</sub> conversion rate is increases with the increase of inlet CH<sub>4</sub> concentration and catalyst wall temperature and the decrease of inlet fuel velocity. When inlet fuel velocity is 0.1 m/s, CH<sub>4</sub> volume concentration is 1%, catalyst wall temperature is 950 K, the conversion ratio of CH<sub>4</sub> can achieve to 97.0%.

**Key words:** mine ventilation gas; catalytic combustion; CH<sub>4</sub>; conversion ratio; numerical simulation; concentration

矿井通风瓦斯是指煤矿为保证安全生产,由通风系统排出的矿井瓦斯,由于其中甲烷浓度通常在 1% 以下,一般直接排放到大气中,极少被回收利用,是排放到大气中的温室气体重要来源<sup>[1]</sup>。在全球变暖日益加剧,温室气体减排压力越来越大的形势下,开发直接利用矿井通风瓦斯的工业技术具有重要意义。

因为矿井通风瓦斯本身的甲烷浓度低,热值低,常规燃烧技术很难利用。采用催化燃烧技术,可以

降低燃料的起燃温度,从而降低反应温度,实现低温燃烧,提高甲烷转化率<sup>[2-7]</sup>。近年来,国外开发出几种直接利用矿井通风瓦斯的燃烧系统,其中整体式蜂窝型催化反应器具有大流量条件下压降低、高内比表面积、高机械强度、绝热损失小等优点<sup>[8-9]</sup>,在提高燃烧强度和燃烧稳定性方面的性能更为突出,更适用于利用低热值燃料的燃烧系统。

文中利用计算流体软件 FLUENT 中导入化学反应动力学软件 CHEMKIN 中的详细多步表面化学动力学机理文件的方法,对超低浓度甲烷在内壁涂

收稿日期:2009-12-16

基金项目:重庆市自然科学基金重点项目(CSTC,2009BA6067)

作者简介:蒲舸(1969-),男,重庆大学副教授,博士,主要研究方向为燃烧及环境保护,(E-mail)pujiayi@163.com。

有负载型催化剂 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的蜂窝型燃烧器中催化反应的过程进行了数值模拟,研究了入口燃料中甲烷浓度、燃烧器壁面温度以及燃料入口流速对甲烷转化率的影响,为直接利用矿井通风瓦斯工业技术的开发提供数据支持。

## 1 物理模型和数学模型

### 1.1 物理模型

文中采用的物理模型为蜂窝型燃烧器,孔隙密度为 120 cell/cm<sup>2</sup>,单孔直径为 0.8 mm,孔壁厚度为 0.1 mm,长度为 100 mm。忽略内表面催化剂涂层对体积的影响。由于各孔物理结构以及所处环境相同,故模拟时选取其中一孔,为二维轴对称圆柱体(如图 1 所示),采用 2D 解算模型,假定其特点如下:

1) 圆柱形燃烧室内,气体流动、火焰结构及热传递均为二维的,轴向各个参数相等。

2) 由于实际燃烧器体积较大,外表面积相对较小且保温良好,忽略燃烧室对外散热。

3) 由于是低雷诺数流动,所以忽略耗散作用,体积力和辐射。

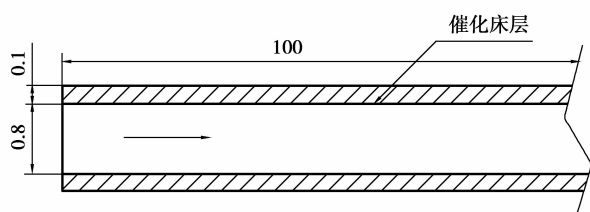


图 1 微通道结构示意图

### 1.2 数学模型

文中所涉及的控制方程如下<sup>[10-13]</sup>:

连续性方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left[ \rho \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) + u \frac{\partial \rho}{\partial x} + v \frac{\partial \rho}{\partial y} \right], \quad (1)$$

动量方程:

X 方向

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) = - \left[ \frac{\partial}{\partial x}(\rho u u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho u v) \right] - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y}, \quad (2)$$

Y 方向

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v) = - \left[ \frac{\partial}{\partial x}(\rho u v) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v v) \right] - \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y}, \quad (3)$$

组分方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_j) = - \left[ \frac{\partial}{\partial x}(\rho Y_j u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho Y_j v) \right] -$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial x}(\rho D_j \frac{\partial Y_j}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho D_j \frac{\partial Y_j}{\partial y}) \right] + R_j, \quad (4)$$

能量方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h_f) = \left[ \frac{\partial}{\partial x}(K_f \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(K_f \frac{\partial T}{\partial y}) \right] + \sum \left[ \frac{\partial}{\partial x}(h_i \rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(h_i \rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial y}) \right], \quad (5)$$

其中:  $P$  为压强;  $\rho$  为密度;  $t$  为时间;  $u, v$  分别为轴向和径向速度;  $h$  为焓;  $T$  为温度;  $\tau$  为切应力;  $Y$  为各组分的质量分数;  $D$  为扩散系数;  $R$  为各组分的耗散率。

文中流动模型为低压层流模型。燃烧模型选择了组分传输模型,化学反应速率遵循 Arrhenius 定律。详细的表面化学反应机理选择了比较权威的由 Deutschmann 等<sup>[14]</sup>提出的甲烷在 Pt 表面催化反应的机理,其中包含 7 个吸附反应,11 个表面反应,5 个解吸附反应,表 1 给出了具体的多步反应机理。通过编译成 CHEMKIN 软件的机理文件并导入 FLUENT 软件的形式,使其耦合以达到对表面反应的计算更为准确的效果。由于孔内空间极小,并且燃烧室内温度不高,燃料停留时间短,所以忽略空间反应<sup>[15]</sup>。

### 1.3 计算方法

由于物理模型为规则圆柱体,所以采用 MAP 形式的规则网格,并用 cooper 方法进行划分。

入口设定为速度边界条件,混合燃料的入口温度设定为 300 K,其传热系数、粘滞系数和导入系数根据各组分特性的质量加权平均来计算;出口设定为压力出口,出口表压设置为 1 个标准大气压;壁面边界条件设定为无滑移定壁温条件,燃烧室内壁面催化剂覆盖率定为  $2.707 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>。燃烧室内压力为常压。求解方法采用 SIMPLE 算法。

甲烷的转化率采用下述公式计算:

$$\eta = \frac{m_{in} - m_{out}}{m_{in}} \times 100\%, \quad (7)$$

其中,  $m_{in}$  为甲烷入口质量浓度;  $m_{out}$  为甲烷出口质量浓度。

## 2 计算结果分析

### 2.1 入口甲烷浓度的影响

在催化壁面温度分别为 850、900、950 K 的蜂窝型燃烧器内,混合燃料的入口流速定为 0.1 m,对入口甲烷体积浓度为 1%,0.8%,0.5% 和 0.2% 时的工况进行了数值模拟,图 2 给出了入口甲烷浓度对甲烷转化率的影响。

表 1 甲烷在 Pt 表面的催化反应机理

基元反应	A (cm·mole·sec)	S	$\beta$	$E_a$ (kJ·mole <sup>-1</sup> )
吸附反应:				
$O_2 + 2Pt(s) \Rightarrow 2O(s) + 2Pt$	—	0.003	0.0	0.00
$CH_4 + 2Pt(s) \Rightarrow CH_3(s) + H(s) + 2Pt$	—	0.150	0.0	27.00
$CH_4 + O(s) + Pt(s) \Rightarrow CH_3(s) + OH(s) + Pt$	—	0.430	0.0	59.20
$CO + Pt(s) \Rightarrow CO(s) + Pt$	—	0.840	0.0	0.00
$H_2 + 2Pt(s) \Rightarrow 2H(s) + 2Pt$	—	0.046	0.0	0.00
$OH + Pt(s) \Rightarrow OH(s) + Pt$	—	1.000	0.0	0.00
$H_2O + Pt(s) \Rightarrow H_2O(s) + Pt$	—	0.500	0.0	0.00
表面反应:				
$CH_3(s) + Pt(s) \Rightarrow CH_2(s) + H(s) + Pt$	$1.0 \cdot 10^{21}$	—	0.0	20.00
$CH_2(s) + Pt(s) \Rightarrow CH(s) + H(s) + Pt$	$1.0 \cdot 10^{21}$	—	0.0	20.00
$CH(s) + Pt(s) \Rightarrow C(s) + H(s) + Pt$	$1.0 \cdot 10^{21}$	—	0.0	20.00
$H(s) + O(s) + Pt \Rightarrow OH(s) + Pt(s)$	$1.0 \cdot 10^{20}$	—	0.0	10.50
$OH(s) + Pt(s) \Rightarrow H(s) + O(s) + Pt$	$1.0 \cdot 10^{12}$	—	0.0	20.80
$H(s) + OH(s) + Pt \Rightarrow H_2O(s) + Pt(s)$	$1.0 \cdot 10^{21}$	—	0.0	62.50
$2OH(s) \Rightarrow H_2O(s) + O(s)$	$1.0 \cdot 10^{20}$	—	0.0	51.25
$H_2O(s) + Pt(s) \Rightarrow OH(s) + H(s) + Pt$	$1.0 \cdot 10^{13}$	—	0.0	54.20
$C(s) + O(s) + Pt \Rightarrow CO(s) + Pt(s)$	$5.0 \cdot 10^{20}$	—	0.0	62.50
$CO(s) + Pt(s) \Rightarrow C(s) + O(s) + Pt$	$1.0 \cdot 10^{13}$	—	0.0	156.50
$CO(s) + O(s) + 2Pt \Rightarrow CO_2 + 2Pt(s)$	$4.0 \cdot 10^{20}$	—	0.0	49.14
解吸附反应:				
$2O(s) + 2Pt \Rightarrow O_2 + 2Pt(s)$	$1.0 \cdot 10^{21}$	—	0.0	216.00
$CO(s) + Pt \Rightarrow CO + Pt(s)$	$8.5 \cdot 10^{12}$	—	0.0	152.50
$2H(s) + Pt \Rightarrow H_2 + 2Pt(s)$	$5.0 \cdot 10^{20}$	—	0.0	67.40
$OH(s) + Pt \Rightarrow OH + Pt(s)$	$1.5 \cdot 10^{13}$	—	0.0	192.80
$H_2O(s) + Pt \Rightarrow H_2O + Pt(s)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	—	0.0	45.00

从图 1 中可以看出,随着甲烷入口浓度的增大,甲烷的转化率也增加。在壁面温度为 850 K,甲烷入口体积浓度为 1% 时,甲烷转化率为 36.4%;当入口甲烷体积浓度为 0.8% 时,甲烷转化率为 33.4%;而当入口甲烷体积浓度为 0.2% 时,甲烷转化率下降到 25.4%。而在壁面温度为 900 K 和 950 K 时,随着甲烷入口体积浓度的降低,甲烷转化率也有一定的下滑。这是因为甲烷分数的增加使吸附反应发生的密度增大,而在定壁温的条件下,下述反应发生的频率是决定催化反应速率的主要因素。因此,在

实际应用中,如果能使燃烧器的绝热损失减小到可以忽略不计的程度时,催化床层的温度将维持一定值甚至是逐渐升高,这时给矿井通风瓦斯中添加适当的辅助燃料以提高入口甲烷浓度可以使甲烷转化率得到较大的提高。



## 2.2 壁面温度的影响

选取入口甲烷体积分数为 1%,燃料入口速度为 0.1 m/s,催化壁面温度分别为 800、850、900、

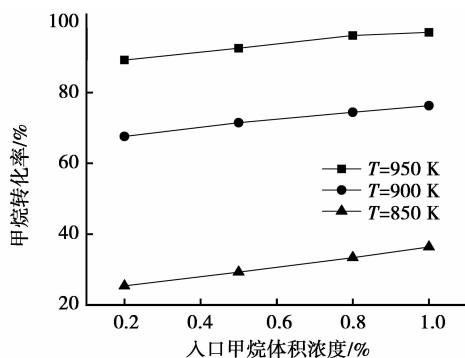


图2 入口甲烷体积浓度对甲烷转化率的影响

950、1 000 K 时的 5 种工况进行数值模拟,图 3 给出了壁面温度的变化对甲烷转化率的影响。从图 3 可以明显看出,壁面温度的升高能极大地提高催化反应的效率。在壁面温度为 850 K 时,甲烷转化率为 36.4%,而在 950 K 时,甲烷转化率达到 97.0%。图 4 给出了各种壁面温度沿燃烧器轴向的甲烷质量浓度分布,可以明显的看出,随着壁面温度的升高,表面催化反应的速率急速增大,壁面温度为 950 K 时,在距离出口 2 cm 位置时甲烷就已经基本反应完全,而在 900 K 和 850 K 时,表面催化反应一直持续到出口。尽管在燃烧器后半段,由于甲烷浓度的减少以及流速的增大,催化反应的速率有一定的减小,但是从图 3 和图 4 可以看出,和其他参数的影响相比,催化壁面温度对甲烷转化率的影响最为突出。因此,如何维持催化壁面温度的稳定是提高甲烷催化燃烧效率的最关键因素。

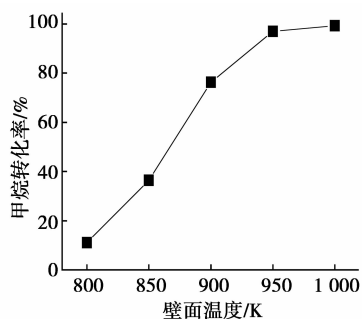


图3 催化壁温对甲烷转化率的影响图

### 2.3 入口流速的影响

选取了催化壁面温度分别为 850、900、950 K,入口甲烷体积分数为 1%,燃料入口速度分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 m/s 的工况进行数值模拟,图 5 给出了入口速度的变化对甲烷转化率的影响。从图 5 可以看出,随着入口速度的增大,甲烷转化率

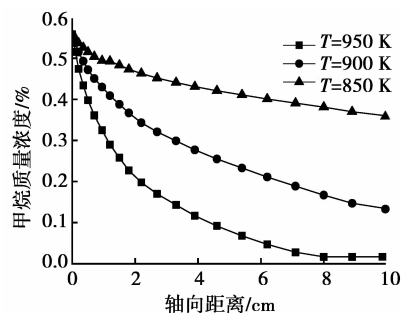


图4 沿燃烧器轴向的甲烷质量浓度分布

逐渐降低。这是因为,单位时间内催化床层表面通过的燃料体积越大,表面催化反应的时间越短,从而导致反应效率降低。这种现象在壁温为 900 K 时表现得尤其明显,当燃料入口流速为 0.1 m/s 时,甲烷转化率为 76.3%,而当入口流速增加到 0.5 m/s 时,甲烷转化率急剧下降到 31.9%。因为在这个温度下,入口流速为 0.1 m/s 的燃料通过燃烧器的时间与其完全反应的临界时间相差不多,而流速的增加,使许多  $\text{CH}_4$  分子完全没有参加表面反应。因此,在进行工业或者实验研究时,应当在满足矿井通风瓦斯处理量的条件下选择较低的入口流速。

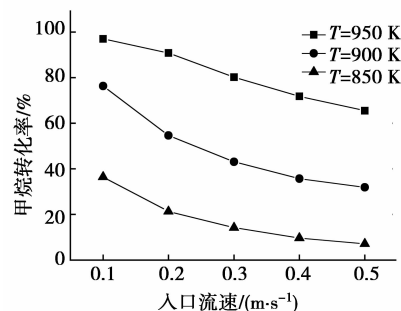


图5 入口流速对甲烷转化率的影响

## 3 结 论

通过对超低浓度甲烷气体在壁面涂有负载型催化剂  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的蜂窝型燃烧器微通道中的催化燃烧情况进行数值模拟,计算分析入口甲烷浓度,催化壁面温度以及燃料入口流速对甲烷转化率的影响。结果表明:

1) 入口甲烷浓度对甲烷转化率有一定的影响,随着甲烷浓度的降低,甲烷转化率逐渐降低。但总体而言,蜂窝型燃烧器的稳定性会比较好,可以适用于甲烷浓度波动较大的矿井通风瓦斯等超低热值燃料。

2) 催化壁面温度对甲烷转化率有重要的影响,

提高催化壁面温度可以大幅度提高甲烷转化率。当催化壁温稳定维持在 900 K 以上时,能高效利用矿井通风瓦斯。

3)燃料入口流速对甲烷转化率有比较大的影响,随着入口流速的增大,燃料在燃烧室内停留时间减短,甲烷转化率有比较大的下滑,因此在满足矿井通风瓦斯处理量的情况下选择较低的燃料入口流速有利于燃烧效率的提高。

#### 参考文献:

- [1] US EPA. Assessment of the worldwide market potential for oxidising coal mine ventilation air methane [R]. United States ;Environmental Protection Agency, EPA 430-R-03-002, 2003.
- [2] CERRI I, SARACCO G, SPECCHIA V. Methane combustion over low-emission catalytic foam burners [J]. *Catalysis Today*, 2000, 60(1): 21-32.
- [3] 钟北京,伍亨. 甲烷在逆流换热微燃烧器内催化燃烧的数值模拟[J]. *工程热物理学报*, 2005, 26(2): 351-353.  
ZHONG BEI-JING, WU HENG. Numerical simulation of methane catalytic combustion in micro-burner with conterflow heat exchanger[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2005, 26(2): 351-352.
- [4] 张文普,丰镇平. 微型燃气轮机环型燃烧室的设计研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2005, 25(5): 150-153.  
ZHANG WEN-PU, FENG ZHEN-PING. Design and study of annular combustor for micro turbine [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2005, 25(5): 150-153.
- [5] ERIKSSON S, WOLF M, SCHNEIDER A, et al. Fuel-rich catalytic combustion of methane in zero emissions power generation processes [J]. *Catalysis Today*, 2006, 117 (4): 447-453.
- [6] LITTO R, HAYES R E, SAPOUNDJIEV H, et al. Optimization of a flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures [J]. *Catalysis Today*, 2006, 117 (4) : 536-542.
- [7] DESHMUKH S R, VLACHOS D G. A reduced mechanism for methane and one-step rate expressions for fuel-lean catalytic combustion of small alkanes on noble metals [J]. *Combustion and Flame*, 2007, 149 (4): 366-383.
- [8] GOSIEWSKI K, MATROS Y, WARMUZINSKI K, et al. Homogeneous vs catalytic combustion of lean methane—air mixtures in reverse-flow reactors [J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63 (20): 5010 - 5019.
- [9] SU S, AGNEW J. Catalytic combustion of coal mine ventilation air methane [J]. *Fuel*, 2006, 85: 1201-1210.
- [10] 张力,邱贇,唐强,等. 微型预混腔内流体传质影响因素的数值模拟 [J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27 (11): 78-82.  
ZHANG LI, QIU YUN, TANG QIANG, et al. Numerical simulation research on the influence factors of mass transfer in micro-chamber [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(11): 78-82.
- [11] NEYERTZ C, VOLPE M, GIGOLA C. Methane combustion over Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-VOx/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. *Applied Catalysis*, 2004, 277 (1): 137-145.
- [12] 曾文,解茂昭,贾明. 催化燃烧对均质压燃发动机排放影响的数值模拟 [J]. *燃烧科学与技术*, 2007, 13 (1): 55-62.  
ZENG WEN, XIE MAO-ZHAO, JIA MING. Simulation of influences of catalytic combustion on the emissions of HCCI Engine [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2007, 13(1): 55-62.
- [13] MOALLEMI F, BATLEY G. Chemical modelling and measurements of the catalytic combustion of CH<sub>4</sub>/air mixtures on platinum and palladium catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1999, 47: 235-244.
- [14] DEUTSCHMANN O, SCHMIDT R, BEHRENDT F, et al. Numerical modeling of catalytic ignition. *Symposium (International) on Combustion*, 1996, 26 (1): 1747-1754.
- [15] 冉景煜,胡建红. 微细腔内甲烷湿空气预混催化重整产氢特性 [J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(7): 42-47.  
RAN JING-YU, HU JIAN-HONG. Characteristics of generating hydrogen from methane-wet air catalytic reforming reaction in the microcombustor [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(8): 42-48.

(编辑 陈移峰)