

微燃烧器内甲烷催化燃烧的数值模拟

钟北京, 洪泽恺

(清华大学 工程力学系, 北京 100084)

摘 要: 联合使用 CFD 软件、FLUENT 和化学反应动力学软件 DETCHEM 对甲烷—空气混合物在有逆流换热的微燃烧器内的催化燃烧进行了数值模拟。计算中只考虑了甲烷在催化表面上的反应。燃料—空气混合物的当量比为 0.4。燃烧器外壁面分别采用等温边界条件和与环境的对流换热边界条件, 并比较了这两种边界条件对可燃混合气燃烧的影响。计算结果表明, 催化燃烧可以实现常规方法无法实现的甲烷低温、高效转变。

关 键 词: 微燃烧器; 催化燃烧; 数值模拟

中图分类号: O643 文献标识码: A

1 引 言

随着微机电系统 (MEMS)、便携式计算机、移动通信、隐身飞行器、微小卫星、微型火箭、微型飞机、以及其它必需的移动设备等高技术的发展, 越来越迫切地需要重量轻、储能大、寿命长的新型高性能微型电源。目前, 便携式动力源基本上只能依赖于化学电池, 但是, 化学电池的单位质量储能很小。与化学电池相比, 基于燃烧的微发电系统无论在单位质

量的能量储备, 还是在能量转换与利用效率上都明显地优于传统的化学电池。例如, 碳氢燃料提供的储能密度约为 40~50 MJ/kg, 而目前普遍使用的、性能最好的锂离子电池只有 0.4~0.5 MJ/kg。因此, 即使燃料的化学能只有 10% 转变为电能, 碳氢燃料提供的储能密度也超过电池 10 倍以上。正是由于碳氢燃料的廉价和高储能密度的优点, 微型发电系统和微型推进系统的研究已经成为最近几年美国国防和能源高技术研究的重点投资之一。麻省理工学院、加州大学伯克利分校、普林斯顿大学以及南加州大学等分别在美国 NASA、国防部 (DOD) 和能源部 (DOE) 的支持下进行了微型火箭, 微型透平机和以燃烧方式直接发电等动力微机电系统 (Power MEMS) 的研究, 并取得了初步的成果。日本也把动力 MEMS 的研究列入新能源开发机构 (NEDO) 的研究计划之中。

基于燃烧的动力 MEMS 中, 如何实现微尺度条件下燃料的持续稳定燃烧是制约系统成败的关键因素之一。在微尺度燃烧中, 由于燃烧器尺度的减小,

收稿日期: 2003-05-30

基金项目: 教育部博士点基金资助项目 (20010003067)

作者简介: 钟北京 (1963-) 男, 江西瑞金人, 清华大学副教授, 博士。

吸收受颗粒大小、颗粒密实程度等多种因素的影响, 要实现煤质的在线分析, 还有大量工作要做。

参考文献:

- [1] 吴曙笛. 近红外煤质自动分析装置的开发[J]. 国外电力选译, 2001, 4(65): 29-34.
- [2] 陆婉珍, 袁洪福. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [3] WILLIAMS P, NORRIS K. Near Infrared technology in the agricultural and food industries[J]. American Association of cereal chemists Inc

St Pual 1987. 90-131.

- [4] STUART A FYSH, DOM A J SWINKELS, PETER M FREDERICKS. Near infrared diffuse reflectance spectroscopy of coal[J]. *Applied Spectroscopy*, 1985, 39(2): 354-357.
- [5] 许丽珍. 德国煤质在线分析仪的技术考察[J]. 中国电力, 1995(2): 66-69.
- [6] 吴曙笛. 火电厂燃煤在输送带上高精度水分连续监测新方法[J]. 西北电力技术, 2002(1): 38-40.
- [7] 曹长武. 锅炉运行中监测煤质可行性研究[J]. 山东电力技术, 1996(2): 53-58.

(渠 源 编辑)

散热表面积与体积的比值变得很大, 即散热速率与放热速率的比值很大, 从而导致火焰传播速度减小, 甚至灭火。因此, 微尺度条件下, 燃料燃烧所需要的化学反应特征时间并不随着尺度的变小而减小, 反而会由于微型化所造成的散热面积增大而增大。因此, 微尺度燃烧条件下, 必须采取一些特殊措施, 如提高反应混合物的初始温度, 或使用表面催化燃烧等, 以保证得到稳定的火焰。但是, 在常规燃烧条件下, 当燃料-空气混合物的当量比超出火焰传播的浓度极限时, 火焰是不可能传播的。在这种情况下, 表面催化燃烧就几乎成为惟一的选择。

本文的目的是通过数值模拟, 研究微燃烧器内甲烷-空气混合物在催化表面上的燃烧过程, 同时探讨微燃烧器外壁与环境换热条件对甲烷-空气混合物催化燃烧的影响。

2 物理模型和数学模型

计算中采用的物理模型是一个二维的有逆流换热的 U 形通道反应器, 计算中采用均匀网络(见图 1)。反应器长度为 10 mm, 通道宽度为 2 mm, 催化表面为外径 2 mm 的外圆柱面, 其上镀上一层 Pt 催化剂。催化表面置于燃气和烟气通道的交汇处, 燃气在催化表面着火燃烧。本文联合使用 FLUENT^[1] 和 DETCHEM^[2] 数值模拟了甲烷/空气混合物在通道宽度为 2 mm、长为 10 mm、布置不同催化剂表面微燃烧器的燃烧过程。

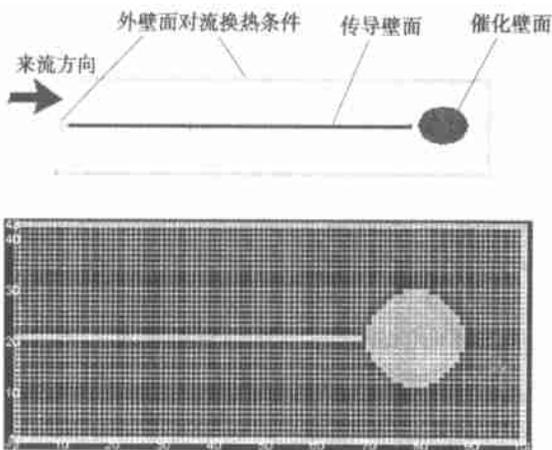


图 1 计算物理模型及所使用的计算网络

由于本文模拟是微尺度下的催化燃烧, 燃烧器

的空间尺度较小, 可燃混合物的流动速度很低, 且甲烷浓度和反应温度相对较低, 因而忽略了甲烷的气相反应, 只考虑催化表面上的反应。此外, 我们还忽略了体积力, 流动中的耗散作用和气体辐射。因此, 描述上述物理模型的数学模型包括以下控制方程: 连续方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j) = 0 \quad (1)$$

组分方程:

$$\rho \frac{\partial Y_s}{\partial t} + \rho u_j \frac{\partial Y_s}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} (D^0 \frac{\partial Y_s}{\partial x_j} + R_s) \quad (2)$$

其中: R_s 为组分 s 的生成或消耗速率, 在空间各点 $R_s = 0$, 在催化表面上 R_s 满足以下方程:

$$R_s M_s = -D^0 \left(\frac{\partial Y_s}{\partial n} \right) + Y_s \omega \rho_w u_n \quad (3)$$

式中: M_s 为组分 s 的摩尔质量; u_n 指在壁面附近垂直于壁面的 Stefan 流速度分量; R_s 可以根据下式来确定:

$$R_s = \sum_{k=1}^{K_s} \nu_{rs} k_r \prod_{j=1}^{N_g+N_s} [x_j]^{\nu'_{jr}} \quad (i = 1, \dots, N_g + N_s) \quad (4)$$

式中: x_j 是 j 组分浓度, 当它为被表面吸附的组分时, 它的单位是 mol/m^2 ; K_s 为表面基元反应的数量; $N_g + N_s$ 为组分数; ν_{rs} 和 ν'_{jr} 为化学当量系数; k_r 是第 r 个反应的反应速率常数, 由下式确定:

$$k_r = A_r T^{\beta_r} \exp\left(-\frac{E_{ar}}{RT}\right) \prod_{s=1}^{N_s} \Theta_s^{\mu_s} \exp\left(\frac{\epsilon_{rs} \Theta_s}{RT}\right) \quad (5)$$

式中: Θ_s 是组分 s 的表面覆盖率; μ_s 和 ϵ_{rs} 为覆盖参数。

动量方程:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j u_i) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] \quad (6)$$

能量方程:

$$\rho \frac{Dh}{Dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\sum_s D^0 \frac{\partial Y_s}{\partial x_j} h_s \right) + q \quad (7)$$

其中: $h = \sum Y_s h_s$ 和 $h_s = \int c_{p,s} dT + h_{0s}$; q 表示反应的热效应, 在空间各点, $q = 0$, 在催化表面上满足以下方程:

$$q = \sum_{s=N_g+1}^{N_g+N_s} H^0 R_s M_s \quad (8)$$

其中： H_s^0 是组分 s 的标准生成焓。此外，计算中采用理想气体状态方程：

$$p = \rho RT \sum \frac{Y_s}{M_s} \quad (9)$$

3 表面反应机理

如上所述，本文只考虑甲烷在催化表面上的反应。甲烷表面催化燃烧的反应机理在文献[3 ~ 5] 中有报导，本文使用的甲烷在催化剂 Pt 表面的详细反应机理如表 1 所示^[6]。它包括了 7 个反应物在表面的吸附反应，11 个吸附在催化表面上的反应物之间的反应和 5 个反应产物的解吸反应。所有反应涉及的组分包括： CH_3 、 CH_2 、 CH 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 C 、 H 、 O 和 OH 。

表 1 甲烷在催化剂 Pt 表面的催化反应机理

反 应	A	S	β	E_a
吸附:				
A1 $O_2 + 2Pt(S) \rightleftharpoons 2O(S) + 2Pt(B)$		0.00B	0	0
A2 $CH_4 + 2Pt(S) \rightleftharpoons CH_3(S) + H(S) + 2Pt(B)$		0.15D	0	27.00
A3 $CH_4 + O(S) + Pt(S) \rightleftharpoons CH_3(S) + OH(S) + Pt(B)$		0.43D	0	59.20
A4 $CO + Pt(S) \rightleftharpoons CO(S) + Pt(B)$		0.84D	0	0
A5 $H_2 + 2Pt(S) \rightleftharpoons H(S) + H(S) + 2Pt(B)$		0.04E	0	0
A6 $OH + Pt(S) \rightleftharpoons OH(S) + Pt(B)$		1.00D	0	0
A7 $H_2O + Pt(S) \rightleftharpoons H_2O(S) + Pt(B)$		0.50D	0	0
表面反应:				
S1 $CH_3(S) + Pt(S) \rightleftharpoons CH_2(S) + H(S) + Pt(B)$	1.0E+2I		0	20.00
S2 $CH_2(S) + Pt(S) \rightleftharpoons CH(S) + H(S) + Pt(B)$	1.0E+2I		0	20.00
S3 $CH(S) + Pt(S) \rightleftharpoons C(S) + H(S) + Pt(B)$	1.0E+2I		0	20.00
S4 $H(S) + O(S) + Pt(B) \rightleftharpoons OH(S) + Pt(S)$	1.0E+2D		0	10.50
S5 $OH(S) + Pt(S) \rightleftharpoons H(S) + O(S) + Pt(B)$	1.0E+I2		0	20.80
S6 $H(S) + OH(S) + Pt(B) \rightleftharpoons H_2O(S) + Pt(S)$	1.0E+2I		0	62.50
S7 $2OH(S) \rightleftharpoons H_2O(S) + O(S)$	1.0E+2D		0	51.25
S8 $H_2O(S) + Pt(S) \rightleftharpoons OH(S) + H(S) + Pt(B)$	1.8E+I3		0	54.20
S9 $C(S) + O(S) + Pt(B) \rightleftharpoons CO(S) + Pt(S)$	5.0E+2D		0	62.50
S10 $CO(S) + Pt(S) \rightleftharpoons C(S) + O(S) + Pt(B)$	1.0E+I3		0	156.50
S11 $CO(S) + O(S) + 2Pt(B) \rightleftharpoons CO_2 + 2Pt(S)$	4.0E+2D		0	49.14
解吸:				
D1 $2O(S) + 2Pt(B) \rightleftharpoons O_2 + 2Pt(S)$	1.0E+2I		0	216.00
D2 $CO(S) + Pt(B) \rightleftharpoons C(S) + Pt(S)$	8.5E+I2		0	152.50
D3 $2H(S) + 2Pt(B) \rightleftharpoons H_2 + 2Pt(S)$	5.0E+2D		0	67.40
D4 $OH(S) + Pt(B) \rightleftharpoons OH + Pt(S)$	1.5E+I3		0	192.80
D5 $H_2O(S) + Pt(B) \rightleftharpoons H_2O + Pt(S)$	1.0E+I3		0	45.00

4 计算结果与讨论

本文计算了当量比为 0.4 的甲烷和空气混合物，入口 CH_4 初始质量浓度为 2.077%，初始温度为 298 K，流速为 16 cm/s，对应的 $Re=10$ 。图 2 给出了

等燃烧器壁面温度下甲烷和 CO_2 的浓度分布。对应不同的等壁面温度条件，初始条件相同的甲烷经过催化壁面后，其转变率有一定的差异。如燃烧器壁面温度 $t_b=950$ K 条件下，甲烷的最低质量浓度为 0.466%，出口处的甲烷质量浓度约为 0.923%，转变率为 55.56%。随着燃烧器壁面温度的升高，甲烷的转变率也逐渐增大。当燃烧器壁面温度升高到 1100 K 时，甲烷的最低质量浓度为 0.190%，甲烷转变率为 65.77%。对应于催化表面附近的最低 CH_4 质量浓度， CO_2 的质量浓度达到最大值。

由以上结果可以看到，在等壁面温度条件下，虽然壁温从 950 K ~ 1100 K 升高了 150 K，但 CH_4 的转变率没有实质性的提高（约 10% 左右）。原因是由于采用等壁温条件所造成的。由图 3 的温度分布和等值线可以看到，甲烷在催化壁面反应后，放出的热量首先加热催化表面，使其温度升高。同时通过传热作用使燃气温度也升高，但由于等壁温条件的限制，在微尺度燃烧空间内，燃气温度升高的幅度有限，而大部分热量通过外壁面散失到环境。因此，逆向换热的思路没有得到实施。

在图 3 给出的温度分布中，燃烧器内的最高温度均出现在催化壁面的前驻点，并随壁面温度的升高而增大（从壁面温度 950 K 的 1159 K 增大到壁面温度 1100 K 的 1222 K）。

为了比较不同边界条件对甲烷催化转化的影响，本文还计算了燃烧器与环境对流散热条件下，甲烷在同一燃烧器内的燃烧过程。图 4 给出了环境温度 900 K、甲烷—空气混合气入口温度为 600 K、散热损失为 10 W/($m^2 \cdot K$) 条件下， CH_4 浓度分布和温度分布。

从图 4 中可以清楚看到反应后的高温产物气体在流出反应区的过程中，温度逐渐降低。这主要是我们假定壁面和环境之间是通过对流来交换热量的，这样的边界条件使得热量的散失不像等壁温条件那样剧烈。从而，高温的反应产物能通过传导壁面来预热来流。比较图 4 和图 3 的温度分布可以发现，在对流换热条件下，可燃混合气在到达催化壁面的时候已经达到较高的温度水平，远远高于等壁温条件下的可燃气体预热温度。可燃气体高的预热温度促进了 CH_4 的催化转化，提高了催化表面的温度（高达大约 1500 K），增大 CH_4 的转变率。图 4 的结果表明，在对流换热条件下甲烷的最小质量浓度仅为 0.027%，甲烷的转变率达到 90% 左右，表明催化反

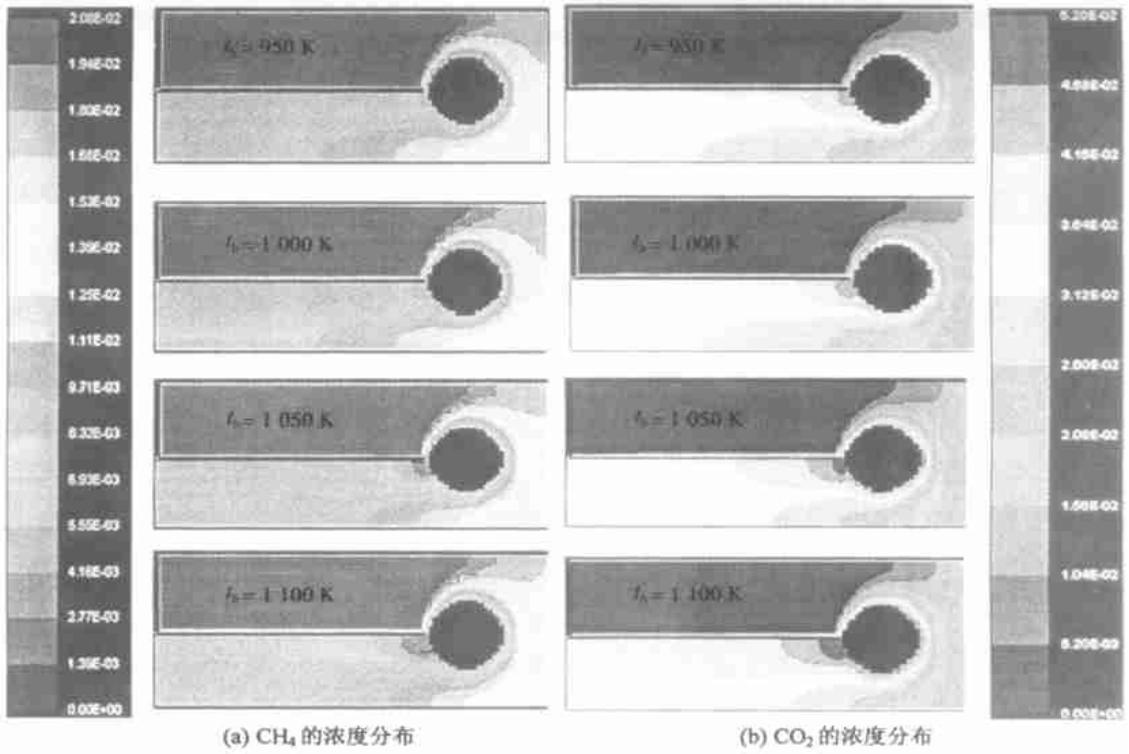


图 2 CH₄ 和 CO₂ 浓度分布(入口甲烷质量浓度为 2.077%)

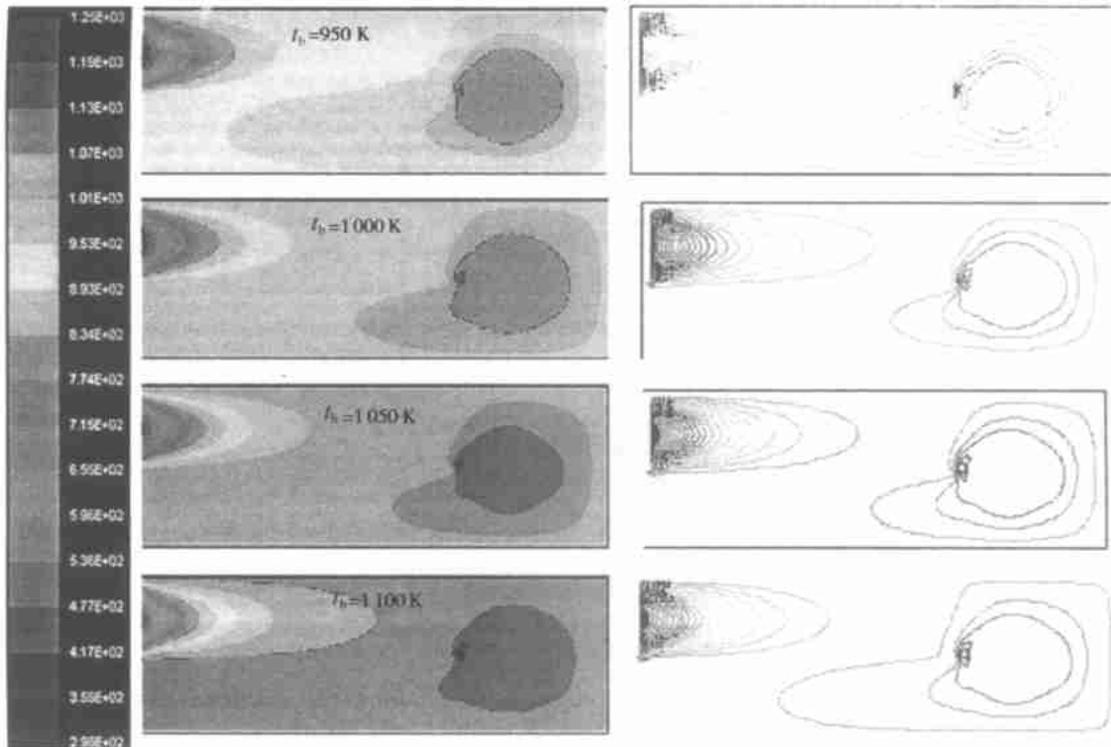


图 3 温度分布及其对应的等值线

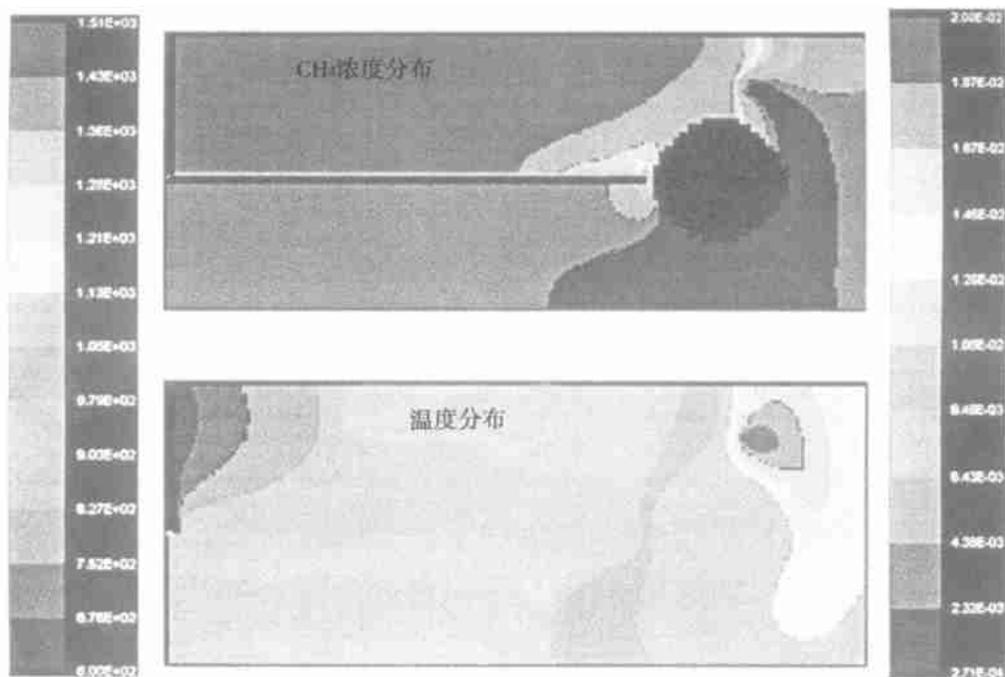


图 4 对流换热条件下 CH₄ 浓度分布和温度分布
(环境温度 900 K, 燃料混合气入口温度 600 K)

应进行得相当完全。由此可以看到,在这种情况下,由于有效地减少了壁面造成的散热影响,反应中放出热量的很大一部分被用来加热进入反应区的低温预混气,从而实现了部分逆流换热的效果。

5 结 论

由不同边界条件下 CH₄ 在微尺度燃烧器燃烧的初步数值计算结果可以看到,当量比为 0.4 的甲烷-空气混合物在有催化表面的微尺度燃烧器内,可以实现持续、稳定的转变。它突破了甲烷常规燃烧的火焰传播极限。计算结果表明,在等壁温度条件下,壁温越高,CH₄ 的转变率越大,即燃烧越完全。但是,比较等壁温边界条件和等散热量边界条件下的计算结果,发现在等散热量边界条件下,由于实现了逆流换热,使可燃预混气在到达催化剂表面温度升高,从而有利于甲烷的转变。由此可以看到,在

微尺度燃烧条件下实现逆流换热对火焰的稳定、以及提高燃烧效率都具有非常重要的意义。

参考文献:

- [1] FLUENT4. 5. 6 User' s Guide[Z], Fluent Inc Lebanon, NH 1998.
- [2] Deuschmann DETCHEM 1. 4 USER Manual. Steinbeis-Transferzentrum-Simulation reaktiver Strömungen[Z], Heidelberg Gemay.
- [3] HICKMAN D A, SCHMIT L D. Steps in CH₄ oxidation on Pt and Rh surface: High-temperature reactor simulations[J]. **AIChE Journal**, 1993, **39**: 1164— 1177.
- [4] DEUTSCHMANN O, BEHRENDT F, WARNATZ J. Modeling and simulation of heterogeneous oxidation of methane on platinum foil[J]. **Catalysis Today**, 1994, **21**: 461— 470.
- [5] BEHRENDT F, DEUTSCHMANN O, MASS U, *et al.* Simulation and sensitivity analysis of the heterogeneous oxidation of methane on a platinum foil[J]. **Journal of Vacuum Sci Tech**, 1995, **A13**: 1373— 1377.
- [6] CHOU C P. Methane catalytic combustion modeling [EB/OL]. [http:// firebrand. me. berkeley. edu/](http://firebrand.me.berkeley.edu/).

(渠 源 编 辑)

calibration standard difference of the model is 1.41. **Key words:** near infrared spectrum, coal rank, on-line monitoring, volatile content

微燃烧器内甲烷催化燃烧的数值模拟 = **Numerical Simulation of Catalytic Combustion of CH₄ in a Micro-burner** [刊, 汉] / ZHONG Bei-jing, HONG Ze-kai (Engineering Mechanics Department, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(6). — 584 ~ 588

By making use of software CHD FLUENT and chemical reaction dynamics software DETCHEM a numerical simulation was conducted of the catalytic combustion of a mixture of CH₄ and air in a micro-burner featuring counter-flow heat exchange. During the calculations only the reaction of CH₄ on a catalytic surface has been taken into account. The stoichiometric ratio of fuel-air mixture is 0.4. Isothermal boundary condition and ambient convection heat-exchange boundary condition have been adopted for the burner outer wall surface. The impact of these two kinds of boundary condition on the burning of combustible fuel-air mixture was compared. Calculation results show that catalytic combustion has made it possible to realize the low-temperature and high-efficiency conversion of CH₄, which cannot be carried out by a conventional method.

Key words: micro-burner, catalytic combustion, numerical simulation

油页岩流化床燃烧 N₂O 生成特性 = **Experimental Investigation on N₂O Emission Characteristics during the Operation of an Oil Shale-fired Fluidized Bed Boiler** [刊, 汉] / DING Nai-jin, JIANG Xiu-min, WU Shao-hua (School of Energy Sources under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(6). — 589 ~ 591

On a small-sized (diameter 20mm and height 450mm) thermal-state fluidized bed combustion test rig an experimental investigation was carried out to ascertain the impact of different operating parameters on N₂O emission characteristics during the operation of a oil shale-fired fluidized bed boiler. The investigation results indicate that an increase in combustion temperature and circulation ratio, a decrease in excess air factor and the desulfurization of in-boiler limestone, etc can be conducive to decreasing N₂O generation quantity. The above finding has provided essential basic data for the design and operation of oil shale-fired circulating fluidized bed boilers. **Key words:** oil shale, N₂O, fluidized bed combustion

鼓泡式烟气脱硫原理性试验台气体流动冷模试验 = **Cold Model Tests of Gas-liquid Flows in a Wet Bubbling Flue-gas Desulfurization Test Rig** [刊, 汉] / ZHONG Zhao-ping, JIN Bao-sheng, LAN Ji-xiang, et al (Education Ministry Key Laboratory of Clean Coal Power Generation and Combustion Technology under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(6). — 592 ~ 596

Cold model tests and test results are described of gas-liquid flows in a wet bubbling flue-gas desulfurization test rig. Through the tests it is found that with regard to tube-outside jets the variation of injection pipe bubbling layer height and pressure drop at a bottom seal in three kinds of test tubes is very stable. As for tube-inside jets the injector pressure drop fluctuates dramatically with the change of injection speed and insertion depth of the jet pipe, thus being regarded as very unstable. In view of the above it is recommended to employ tube-outside jets for engineering applications. Measurements were taken of the jet velocity field of jet pipe tube-outside injection at a bottom seal with the use of a PIV (particle imaging velocimetry) instrument. It was discovered that in a gas-liquid fully mixed zone the motion trajectory of the gas bubbles are very complicated with a large quantity of vortex groups being formed accompanied by an intensive perturbation of gas-liquid. When the speed is in excess of 16 m/s, the vortex groups mainly appear in the neighborhood of tube walls and the intermediate gas-liquid assumes the form of surge waves, which is very unfavorable for gas-liquid contact. **Key words:** bubbling, flue gas desulfurization, gas-liquid flow, cold model test, particle imaging velocimetry

船用汽轮机冷态启动过程中热膨胀的研究 = **A Study of Thermal Expansion in the Cold-state Startup Process of a Marine Steam Turbine** [刊, 汉] / LIU Shu-yi, LI Jian-zhao (Harbin No. 703 Research Institute, Harbin, China,