C₁–C₄在Pt催化剂上的多相反应机理

熊鹏飞 钟北京* 杨帆

(清华大学航天航空学院, 北京 100084)

摘要: 提出并构建了H₂和C₁–C₄碳氢燃料在Pt表面上的详细催化反应机理, 对所构建的机理分别用CH₄、C₂H₆、C₃H₈以及C₄H₁₀等碳氢燃料进行了数值模拟; 并用文献中给定的部分碳氢燃料(如CH₄、C₂H₆加H₂与不加H₂, C₃H₈加H₂与不加H₂, 以及C₄H₁₀加H₂)的催化着火与燃烧的实验结果与数值模拟结果进行了对比, 对比结果表明H₂会对C₃H₈以及C₄H₁₀的催化起燃以及C₂H₆的催化燃烧起促进作用, 但所起作用的动力学过程并不是相同的. 此机理能够有效地反映上述燃料的主要催化着火以及催化燃烧特征, 并可以对着火与燃烧整个过程进行动力学分析, 用其来描述C₁–C₄碳氢燃料的催化着火与燃烧具有一定的合理性.

关键词: 催化燃烧; H₂和C₁–C₄催化反应机理; 实验对比验证; H₂辅助催化起燃; Pt催化剂

中图分类号: O643

Heterogeneous Mechanism of C₁–C₄ on a Platinum Catalyst

XIONG Peng-Fei ZHONG Bei-Jing* YANG Fan

(School of Aerospace, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

Abstract: We developed a H₂ and C₁–C₄ heterogeneous mechanism to describe their catalytic reaction on a platinum catalyst. To verify the mechanism we carried out simulations with methane, ethane, propane, and *n*-butane and compared the results to the reported experimental data. The ignition and combustion (ignition or combustion of CH₄, C₂H₆ with or without adding H₂, C₃H₈ with or without adding H₂, C₄H₁₀ with adding H₂) was of interest. Good agreement was obtained and we found that H₂ improved the ignition of propane and *n*-butane, and the combustion of ethane. However, their kinetic processes are different. Therefore, the H₂ and C₁–C₄ heterogeneous mechanism determined in this work is reasonable with some certainty and could be used to describe the characteristics of ignition and combustion, which can be used to analyze the kinetic process.

Key Words: Catalytic combustion; H₂ and C₁–C₄ heterogeneous mechanism; Validation with experimental data; Hydrogen-assisted catalytic ignition; Pt catalyst

1 引言

催化燃烧由于其具有许多空间燃烧所不具备的优越性而获得了广泛的应用, 尤其是对于基于燃烧的微机电系统(MEMS)来说, 催化燃烧是非常重要的.^[1] 近十年来, 基于微尺度燃烧的动力系统得到了广泛的关注.^[2–4] 由于微燃烧器具有较大的比表面积/体积比,^[5] 导致大量的热损失, 所以要实现并维持

低温燃烧比较困难. 一种有效的办法就是在微燃烧器中采用催化燃烧. 由于催化燃烧可以扩展燃料在微燃烧器内的可燃极限, 降低反应的活化能, 因此容易实现低温燃烧.^[6–8] 在研究催化燃烧过程中, 必须对表面反应过程的细节有比较正确的认识, 尤其应当弄清楚在催化着火及燃烧过程中哪些基团和反应途径起关键作用. 当同时存在空间反应和表面催

Received: May 16, 2011; Revised: July 7, 2011; Published on Web: July 19, 2011.

*Corresponding author. Email: zhongbj@tsinghua.edu.cn; Tel: +86-10-62772928.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50976056, 50721140648).

国家自然科学基金(50976056, 50721140648)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

化反应时, 需要确定哪类反应占主导地位, 这样才能找到影响整个反应过程的主要因素, 从而从本质上去了解碳氢燃料低温催化着火及其燃烧的特性, 并指导燃烧装置的优化设计. 要解决上述问题, 并深入理解催化燃烧过程, 有必要对催化反应动力学进行系统的研究.

对于不同燃料在不同催化剂表面上的反应机理, 已有一些学者进行了研究. Boyarko 等⁹研究了氢气和氧气在Pt表面的催化燃烧, 发现表面反应的引入将促进微燃烧器的燃烧, 他们对表面反应和气相反应进行了数值计算, 发现在富燃情况下, 先是被表面吸附的H(S)主要覆盖了整个表面, 直到开始产生放热反应, 随着温度的升高, H₂和O₂将被消耗, Pt(S)将主要覆盖整个表面, 从而对实验提供了深入的研究. Volchko 等¹⁰对富燃情况下的甲烷与氧气混合物在Pt表面上的催化燃烧进行了实验与数值研究, 结果表明即使气相反应不起作用时, 催化燃烧也可以维持混合物在微尺度下的燃烧; 他们采用甲烷的催化机理对实验现象在动力学上进行了深入的研究, 发现甲烷和氧气的催化燃烧有个特征温度, 只要超过那个温度, 起燃将发生, 这个特征温度只与化学计量比($ER = (n_{\text{fuel}}/n_{\text{air}})_{\text{real}} / (n_{\text{fuel}}/n_{\text{air}})_{\text{theoretic}}$)和入口压力有关; 他们也发现起燃前壁面组分主要是O(S), 起燃后主要是Pt(S), CH₄和O₂消耗生成了H₂, H₂O和CO.

对于碳氢燃料的催化反应机理, Deutschmann 等¹¹⁻¹⁴对其进行了比较深入的研究. 1996年 Deutschmann 等¹¹利用数值方法研究了CH₄、CO和H₂在Pt和Pd表面的催化点火特性, 结果表明CH₄的催化点火温度随着CH₄/O₂摩尔比的增加而下降, 而H₂和CO的点火温度会随着燃料/氧气摩尔比的增加而增加. 他们给出了在Pt表面上的详细壁面反应机理. 2000年 Deutschmann 等¹²利用实验与数值模拟研究了蜂窝体陶瓷(每平方英寸200个孔)铂表面甲烷的氢气辅助催化起燃情况. 结果表明, 甲烷的氢气辅助起燃主要取决于催化剂温度. 氢气体积百分比需要至少3%来点燃CH₄/air混合物(贫燃), 甲烷的起燃温度依赖于甲烷浓度, 甲烷浓度的提高将有助于起燃, 数值模拟同样采用了甲烷的详细催化反应机理. 2000年 Deutschmann 等¹³再次对乙烷在Pt催化剂表面上的部分氧化反应进行了深入的研究, 作者构建了乙烷在Pt催化剂表面上的详细表面反应机理, 同时模拟也采用了详细的空间反应机理, 结果

表明气相反应和壁面反应对乙烷的部分氧化反应都起到了作用, 哪种反应起主要作用取决于反应器的操作条件, 通过验证对比以往文献的实验值, 作者给出了乙烷在Pt催化剂上的详细表面反应机理, 但作者认为机理并不是唯一的机理. 2001年 Deutschmann 等¹⁴研究了在三种催化剂上丙烯的详细表面机理, 作者通过实验对比给出了丙烯在Pt和Rh两种催化剂上的详细壁面反应机理.

考虑到典型液态碳氢燃料具有能量密度高(如辛烷的能量密度为45 MJ·kg⁻¹, 正丁烷的能量密度高达48.96 MJ·kg⁻¹)⁴, 且在微机电系统的应用中便于携带、安全性高等特点, 因此有必要对液体燃料的催化反应动力学、催化着火和燃烧特性进行深入的研究. 虽然对有限的碳氢燃料(如甲烷、乙烷、丙烯)的详细催化反应机理有少量的研究¹¹⁻¹⁴, 但对液体碳氢燃料(如最常用的丙烷和丁烷)的详细表面反应机理至今未在文献中提及过. 因此, 本文主要的目标是首先提出并构建C₄在Pt表面上的详细表面反应机理; 然后使用文献中不同燃料在Pt催化剂上的有关着火和燃烧的实验结果对该机理进行验证对比; 最后得到一个可以描述H₂和C₁-C₄碳氢燃料在Pt催化剂上的催化着火和燃烧的详细表面反应机理.

2 Pt表面上C₄催化反应详细机理

催化反应主要包括三个重要反应过程: (1) 吸附过程, 首先催化反应发生的前提是空间气相组分通过扩散作用吸附到含有催化剂的壁面上, 而对于多种气相组分同时吸附时, 各种组分的吸附会根据吸附系数的大小以及分压的大小存在相互竞争作用; (2) 表面反应过程, 吸附到壁面上的气相组分变成吸附质状态存在于壁面上, 而壁面上的这些吸附态组分会相互在壁面上发生表面反应形成新的吸附态组分; (3) 解吸附过程, 在壁面上形成的产物同样会通过扩散作用解吸附到空间中形成空间气相组分.

Deutschmann 等¹¹⁻¹⁴描述了甲烷、乙烷和丙烯在Pt催化剂上的详细催化反应机理, 所以本文主要以这几种燃料的详细催化反应机理为基础, 通过描述催化反应的三个重要反应过程的基元反应构建了C₄到C₃过程的在Pt催化剂表面上的表面反应机理, 再把其加到C₃及以下的表面反应机理中, 从而形成了详细的C₁-C₄表面反应机理.

在吸附与解吸附反应中, Xu¹⁵和Roke¹⁶等研究了在Pt催化剂存在的情况下正丁烷的吸附和解吸

附特性, 结果表明吸附和解吸附是一对可逆反应, 在 Pt 催化剂表面上的吸附过程表明, 起始吸附因子 $S_0 \geq 0.95$, 活化能大概是 $45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 解吸附的指前因子约为 $1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, 活化能与吸附反应一样, 约为 $45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此本文认为丁烷吸附到 Pt 活性位上的吸附系数为 0.95, 活化能为 $45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 而丁烷解吸附时指前因子为 $1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, 活化能也为 $45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 而 Weaver 等¹⁷运用分子平衡技术研究了乙烷、丙烷、正丁烷等燃料在 Pt 催化剂表面上的裂解吸附反应, 结果表明直链的碳氢燃料是 C—H 键断裂, 空间效应更容易使 1° C—H 键断裂, 而且当活化能达到 $56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 正丁烷的 1° C—H 键开始断裂, 其起始吸附系数为 0.05, 所以丁烷还可能存在着空间断键吸附: $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{Pt}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9(1\text{S}) + \text{H}(\text{S})$ (S 表示活性位上的物质, 1S 表示相同化学式的同分异构体), 其吸附系数为 0.05, 活化能为 $56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 对于 C_4H_9 、 C_3H_7 , 由于其与 C_2H_5 分子结构类似且都是正烷烃脱了一个 H 原子情况下的基团, 所以我们认为其吸附与解吸附的动力学参数与 C_2H_5 的相差不大. 而同样 C_3H_8 与 C_2H_6 , C_4H_8 与 C_2H_4 , C_4H_6 与 C_2H_2 吸附与解吸附的动力学参数相似.

在表面反应中, Pirngruber¹⁸ 与 Jackson¹⁹ 等认为丁烷在 Pt 催化剂上先是断裂 C—H 键, Pirngruber 等¹⁸ 给出了正丁烷在 Pt-ZSM5 催化剂上脱氢的能量图, $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{S})$ 断一个 C—H 键形成 $\text{C}_4\text{H}_9(\text{S})$ 时的活化能是 $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右, 而 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{S})$ 断裂一个 C—H 键形成 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{S})$ 的活化能为 $57.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以我们认为正丁烷在表面反应中是先脱一个 C—H 键形成 $\text{C}_4\text{H}_9(\text{S})$, 其动力学参数与 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{S})$ 断裂一个 C—H 键形成 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{S})$ 的相似. 同样 $\text{C}_4\text{H}_9(\text{S})$ 断裂 C—H 键形成 $\text{C}_4\text{H}_8(\text{S})$ 的动力学参数与 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{S})$ 断裂 C—H 键形成 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{S})$ 的相似. 而对于吸附态的组分 C—C 键的断裂, Jackson 等¹⁹ 给出了正丁烷在 Pt 催化剂上的加氢裂解的动力学参数, 并给出了表面反应的动力学模型: (i) $\text{H}_2 + 2^* \rightleftharpoons 2\text{H}^*$ (这里 2^* 代表催化表面上的两个活性位, 而 H^* 代表催化剂表面的吸附质, 下同); (ii) 烷烃的脱氢吸附 $\text{C}_m\text{H}_n + (n+1-x)^* \rightleftharpoons \text{C}_m\text{H}_x^* + (n-x)\text{H}^*$; (iii) 加氢裂解产物, $\text{C}_m\text{H}_x^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_p\text{H}_y^* + \text{C}_{m-p}\text{H}_{x-y+1}^*$; (iv) 重新加氢的产物以及解吸附, $\text{C}_p\text{H}_y^* + (2p-2-y)\text{H}^* \rightarrow \text{C}_p\text{H}_{2p+2} + (2p+3-y)^*$. Lee 和 Zaera²⁰ 提出了 C_4 在 Pt 催化剂上的反应路径, 同样 Duane²¹ 和 Katano²² 等也指出了正丁烷在 Pt 和 Pd 催化剂表面上的反应过程. 所以 $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{S})$ 与 $\text{C}_4\text{H}_8(\text{S})$ 会断裂 C—C 键, 分别形

成 $\text{C}_3\text{H}_7(\text{S})$ 和 $\text{CH}_3(\text{S})$ 以及 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{S})$ 和 $\text{CH}_3(\text{S})$, 其指前因子取为 $1.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, 活化能取为 $87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\text{C}_3\text{H}_7(\text{S})$ 断 C—H 键会形成 $\text{C}_3\text{H}_6(\text{S})$, 其动力学参数与 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{S})$ 断裂 C—H 键形成 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{S})$ 的相似.

这样即可衔接上 C_3H_6 在 Pt 表面上的催化反应机理, 根据以上的文献以及一些动力学数据, 最后我们构建了一个包含 49 个表面组分, 171 个表面反应的 C_4 在 Pt 表面上的详细反应机理. 详细机理以及动力学参数见表 S1 (见 Supporting Information).

3 C_4 催化反应机理的验证

3.1 数值模拟系统

上述催化反应机理的验证是通过使用该机理对某些催化着火及燃烧过程的数值模拟与相应实验结果的对比完成的. 由于下面用于对比的实验中采用的都是单通道或者是多孔陶瓷, 所以数值模拟系统均采用单管流模型 (如果是多孔陶瓷则取中间的单通道), 单管的边界条件取为绝热条件, 初始条件的设定与实验系统一致.

为了更好地反映实际的燃烧过程, 在数值模拟中同时采用正丁烷的详细空间反应机理与本文所构建的 C_4 在 Pt 表面上的详细表面反应机理. 详细空间反应机理包括 155 个气相组分, 689 步基元反应.²³ 描述物理模型的控制方程为,²⁴

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

式中 ρ 为组分密度, u_j 表示各 j 方向的速度, t 表示时间, x_j 表示 j 方向位移.

$$\text{组分方程: } \rho \frac{\partial Y_s}{\partial t} + \rho u_j \frac{\partial Y_s}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} (D \rho \frac{\partial Y_s}{\partial x_j}) + R_s \quad (2)$$

式中 Y_s 表示组分 s 的浓度, D 表示扩散系数.

能量方程:

$$\rho \frac{Dh}{Dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_j} (\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\sum_s D \rho \frac{\partial Y_s}{\partial x_j} h_s) + q \quad (3)$$

其中 h 表示总焓, h_s 表示某组分的焓值, q 表示热流量, p 表示压力项, λ 表示导热系数, T 表示温度.

$$\text{理想气体状态方程: } p = \rho RT \sum_s \frac{Y_s}{M_s} \quad (4)$$

式中 R 为气体常数, M_s 为组分摩尔质量.

方程(2)中 R_s 为反应组分生成或消耗源项, 由下式计算:

$$R_s = \sum_{k=1}^{K_s} \nu_{rs} k_r \prod_{j=1}^{N_g+N_s} [x_j]^{\nu_{rj}} \quad (i=1, 2, \dots, N_g+N_s) \quad (5)$$

式中 $[x_i]$ 是 i 组分浓度, K_s 为 i 组分参加的基元反应的数量, N_g 为参加 k 反应的气相组分数, N_s 为壁面组分数, v_{rs} 和 v_{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:

$$k_r = A_r T^{\beta_r} \exp\left(-\frac{E_{ar}}{RT}\right) \prod_{s=1}^{N_s} \Theta_s^{\mu_{rs}} \exp\left(\frac{\varepsilon_{rs} \Theta_s}{RT}\right) \quad (6)$$

式中 A_r 表示指前因子, β_r 表示温度项的指数系数, E_{ar} 表示活化能, Θ_s 是组分 s 的表面覆盖率, μ_{rs} 和 ε_{rs} 为覆盖参数, 而对于吸附反应

$$k_{rs} = \left(\frac{2S_{0,s}}{2-S_{0,s}}\right) \frac{1}{\Gamma^\tau} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (7)$$

式中 $S_{0,s}$ 为吸附组分 s 的吸附系数, Γ 为催化剂负载密度, 计算中取 $2.72 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$, τ 为吸附组分 s 被吸附时所占据的活性中心个数, M 为组分 s 的摩尔质量。

3.2 甲烷在Pt催化剂表面的催化起燃

图1和图2分别给出了不同CH₄:O₂摩尔比下的起燃温度和稳态下甲烷、氧气消耗率的实验²⁵与数值模拟结果的对比。

图1 不同CH₄与O₂摩尔比下的起燃温度

Fig.1 Ignition temperature versus $n_{\text{CH}_4}:n_{\text{O}_2}$

—: simulation results; ■: experimental data²⁵

图2 稳态下甲烷和氧气随摩尔比变化的消耗率

Fig.2 Consumption of CH₄ and O₂ versus their mole ratio in steady state

simulation results: — O₂, --- CH₄; experimental data: ²⁵ ▲ CH₄, ▼ O₂

值模拟结果的对比。Deutschmann等²⁵通过实验与数值模拟研究了蜂窝体陶瓷铂表面甲烷和氧气在Ar稀释剂下的催化起燃与催化燃烧的情况。实验反应器是由含量3%(质量分数)Al合金和金属Pt的催化剂组分的多孔陶瓷。多孔陶瓷长10 mm, 直径为24 mm。总的入口流速为 $41.6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 压力为常压, 用加热炉来给多孔陶瓷加热升温, 温度开始突然升高时以及组分突然变化时认为燃料已起燃, 通过热电偶测量了壁面温度和起燃温度, 并在稳态时测得了不同组分的浓度, 改变甲烷的浓度, 得到了不同摩尔比下的起燃温度与组分浓度。针对Deutschmann等的实验, 我们采用了管流模型来模拟蜂窝陶瓷器中单管内的表面催化反应过程。物理模型的管径与实验的蜂窝陶瓷单管一致, 取直径 $D=0.05 \text{ cm}$, 初始条件与实验所给一致, 边界条件采用绝热条件。

从图1和图2可以看出, 对于起燃温度的数值计算的结果与实验数据相差不多, 误差范围约为1%—4%, 对于稳态下甲烷和氧气随摩尔比的消耗率的数值计算结果与实验数据基本吻合。说明用此机理来模拟计算甲烷的催化燃烧是可行的。

图3和图S1(见 Supporting Information)分别为CH₄:O₂摩尔比为0.05情况下数值模拟得到的气相组分图与壁面组分图, 可以看出O₂由于吸附系数较大, 一开始就往壁面吸附, 先是在壁面上形成CO(S), 在0.4 cm左右处开始着火, 着火后壁面CO(S)继续和O(S)形成CO₂(S), 然后解吸附到空间形成CO₂。

3.3 乙烷在Pt催化剂表面的部分氧化反应

图4为不同的C₂H₆:O₂摩尔比下乙烷的消耗率和乙烯的生成率的数值模拟值与实验值²⁶的对比,

图3 CH₄:O₂摩尔比为0.05时气相组分与温度分布

Fig.3 Distribution of gas species and temperature at

$n_{\text{CH}_4}:n_{\text{O}_2}=0.05$

图4 不同 $C_2H_6:O_2$ 摩尔比下乙烷消耗率和乙烯生成率Fig.4 Consumption of C_2H_6 or production of C_2H_4 versus $n_{C_2H_6}:n_{O_2}$ simulation results: — consumption of C_2H_6 , ---- production of C_2H_4 ;
experimental data:²⁶ ■ C_2H_6 , ▲ C_2H_4

图5为不同 $C_2H_6:O_2$ 摩尔比下一氧化碳的数值模拟值与实验值²⁶的对比以及甲烷和二氧化碳的数值模拟值与用 C_2 详细机理算出的数值模拟值的对比。¹³

Bodke 等²⁶对乙烷在Pt催化剂上部分催化氧化反应进行了实验研究,反应器为附有铝合金(92% Al_2O_3 , 8% SiO_2)和Pt金属的多孔陶瓷, Pt催化剂质量分数大约为1%。在不通入氢气的情况下,气体混合物为乙烷、氧气和氮气稀释剂。总流量为 $83\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$, 压力为 $1.2\times 10^5\text{ Pa}$, 氮气的摩尔分数始终保持30%, 温度加热到大概 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 稳定燃烧, 通过改变甲烷与氧气的摩尔比(1.5–2.1), 测得了最后的产物组分浓度。

数值模拟部分本文同样采用了管流模型来进行数值模拟蜂窝陶瓷器中的单管, 管流直径与单管一致, $D=0.05\text{ cm}$, 总流速大概取为 $32\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 其他初始条件与实验所给一致, 边界条件采用绝热条件。

图5 不同 $C_2H_6:O_2$ 摩尔比下其他产物的生成率Fig.5 Other productions versus $n_{C_2H_6}:n_{O_2}$ simulation results: — CO, ---- CH_4 , ... CO_2 ; experimental data:²⁶
■ CO; simulation with C_2 mechanism: ---- CH_4 , ... CO_2

图6和图7分别为通入氢气情况下不同 $H_2:O_2$ 的摩尔比(随着 H_2 的增多)时乙烷的消耗率与乙烯、甲烷、一氧化碳、二氧化碳的生成率的数值模拟值与实验值²⁷的对比情况。

Bodke 等²⁷发现乙烷在Pt催化剂上, 当通入氢气时, 其他条件不变, 增加氢气的摩尔分数, 相应地减少氮气, 乙烷与氧气的摩尔比保持2:1。温度加热到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 左右使其稳定燃烧, 同样测量出口组分的浓度。

从图4–7可以看出数值计算结果基本能与实验数据相符, 在不加入氢气的情况下, 乙烷的消耗率以及乙烯的生成率的计算结果与实验结果基本一致, 误差范围在4%–9%之间, 而对于其他产物组分, 一氧化碳的误差大一点, 误差范围在10%–30%之间, 由于是非主要产物, 所以误差可能会大一点, 但对于反应机理还需要进一步进行验证与改进。在加

图6 不同 $H_2:O_2$ 摩尔比下乙烷的消耗率以及乙烯的生成率Fig.6 Consumption of C_2H_6 or production of C_2H_4 versus $n_{H_2}:n_{O_2}$ simulation results: — consumption of C_2H_6 , ---- production of C_2H_4 ;
experimental data:²⁷ ■ C_2H_6 , ▲ C_2H_4 图7 不同 $H_2:O_2$ 摩尔比下其他产物的生成率Fig.7 Other production versus $n_{H_2}:n_{O_2}$ simulation results: — CO, ---- CH_4 , ... CO_2 ;
experimental data:²⁷ ■ CO, ● CH_4 , ▲ CO_2

图8 气相组分与温度的轴向分布

Fig.8 Distribution of gas species and temperature

入氢气情况下,乙烷的消耗率以及乙烯的生成率的计算结果与实验结果基本一致,误差范围在5%–12%之间,而对于其他产物,曲线趋势基本一致,除了少数几个点误差稍微大一点,其他点基本相符。

给定氢气与氧气的摩尔比为1,从图8看出,由于氢气与氧气基本在常温就可以发生催化反应,且由表S1可知他们的吸附系数(氢气为0.046,氧气为0.07)远大于乙烷的吸附系数(0.015),所以氢气是和氧气发生催化自燃反应放热:氢气和氧气在Pt催化表面上生成水。当然在1200–1400 K范围内乙烷也与氧气同时发生部分催化氧化以及空间裂解反应,¹³在催化壁面上,乙烷通过催化氧化反应主要生成了乙烯、一氧化碳、水以及少量的二氧化碳。而在空间反应中,由于氢气的加入使氢气与氧气催化反应放出热量,而放出的热可以使乙烷的空间裂解反应更易发生,所以这时乙烷在空间上主要裂解生成乙烯,此时乙烯的生成率得到了提高。

3.4 丙烷在Pt表面上的部分催化氧化

Beretta等²⁸对丙烷在Pt催化剂上的部分催化氧化反应进行了实验研究,而Norton等²⁹对丙烷加 H_2 在Pt催化剂上的部分催化氧化反应进行了实验研究。同样本文用构建的 C_4 详细表面机理分别进行了数值模拟。

图9与图10分别为不同反应器温度下丙烷和氧气消耗率与产物生成率的数值模拟值与实验值²⁸的对比。在Beretta等²⁸的不加氢气的催化反应实验中,采用了环管反应器,长60 cm,直径为0.9 cm,中间插入了陶瓷单管,单管里有一段是附有Pt/ γ - Al_2O_3 催化剂,单管直径为0.475 cm,催化段长度为1.3 cm。总流量为 $130\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $n_{C_3H_8}:n_{N_2}:n_{O_2}=1:4:1$ 。通过加热炉来加热反应器,通过改变加热炉的温度来测得各组分以及产物的浓度分布。数值模拟模型同样

图9 不同温度下 C_3H_8 和 O_2 的消耗率Fig.9 Consumption of C_3H_8 and O_2 versus reactor temperature

simulation results: — consumption of O_2 , --- consumption of C_3H_8 ;
experimental data:²⁸ ■ O_2 , ● C_3H_8

图10 不同温度下产物的生成率

Fig.10 Production versus reactor temperature

simulation results: — CO_2 , --- CO , ... C_3H_6 ;
experimental data:²⁸ ■ CO_2 , ● CO , ▲ C_3H_6

也是采用了附有催化剂的单管模型,边界给定绝热条件,初始温度为实验中给定的几个反应器的温度,长度同样取为1.3 cm,其他初始条件与实验一样。

其中丙烷和氧气的消耗率相符得比较好,而产物的生成率有一定的误差,说明此机理包含的二氧化碳以及一氧化碳的基元反应机理其动力学参数可能还存在一点不匹配,可以通过灵敏度分析方法对机理进行进一步的调整。但总体来说还是比较合理的。

在Norton等²⁹完成的添加氢气的丙烷常温催化自燃的实验中,反应器为圆柱形,中间有个附有催化剂的矩形通道,矩形通道宽1 cm,长5 cm。进口为氢气、丙烷和空气,总流量固定为 $13.3\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。常温常压下启动。在一定 C_3H_8 :air化学计量比下逐渐通入 H_2 ,在一定量的 H_2 下, C_3H_8 开始得到催化起燃。改变 C_3H_8 :air化学计量比,得到不同化学计量比下所需的

图 11 起燃温度与最小氢气量随化学计量比的变化
Fig.11 Light-off temperature and the required minimum hydrogen versus equivalence ratio

最小氢气量以及起燃温度. 数值模拟还是采用单管模型, 当量直径取为 0.8 cm, 边界条件取为绝热, 常温常压, 给定每个化学计量比下的最小 H_2 体积分数, 流量与实验值一样. 图 11 给出了不同 C_3H_8 :air 化学计量比下起燃温度的数值模拟值与实验值²⁹的对比, 起燃温度基本相符.

我们详细分析了通入氢气的情况化学计量比为 0.6 的丙烷/空气混合物的着火过程. 从图 12 我们可以看到氢气和氧气先在催化剂壁面上发生催化自燃, $H(S) + O(S) \rightarrow OH(S)$, $OH(S) + H(S) \rightarrow H_2O(S)$, $H_2O(S) \rightarrow H_2O + Pt(S)$, 主要产物生成了 H_2O , 在 3 cm 左右丙烷开始发生着火反应, 丙烷完全消耗掉, 生成了 CO_2 和 H_2O . 图 13 给出了空间 OH 自由基的浓度, 可以看出在 3 cm 左右处 OH 基浓度突然增加, 主要是由于壁面上的 $OH(S)$ 基释放到了空间中形成了空间活性 OH 基: $OH(S) \rightarrow OH + Pt(S)$. 由于丙烷的空间反应速率要比催化反应速率大得多 (图 S2), 说明丙烷着火主要是由空间反应支配, 我们认为是因为空间中的 OH 活性基增多, 与丙烷发生了空间反应

图 12 计算的气相组分与温度的轴向分布
Fig.12 Calculated gas species and temperature distribution

图 13 计算的空间 OH 浓度的轴向分布
Fig.13 Calculated OH distribution along axis

$C_3H_8 + OH \rightarrow C_3H_7 + H_2O$, 进而发生链反应开始着火, 生成了 CO_2 和 H_2O .

3.5 正丁烷氢气辅助催化着火

Zhong 等³⁰通过实验得到了 H_2 催化辅助下不同化学计量比(ER)、以及不同雷诺数(Re)下正丁烷在 Pt 催化剂上的催化着火温度以及最小氢气流量. 雷诺数 Re 的定义为:

$$Re = \frac{u_0 d_0}{\nu} \quad (8)$$

方程(8)中 u_0 为混合物流速, d_0 为特征直径, ν 为混合物动力粘性系数.

实验主要是在一定化学计量比或一定雷诺数下缓慢通入 H_2 直到正丁烷着火, 记录下燃烧器反应出口的温度以及此时通入的最小氢气量. 实验中燃烧器是附着 Pt 催化剂的多孔陶瓷, 在数值模拟中, 我们同样取中间单通道为研究对象, 其通道长度取 10 cm, 直径取 0.05 cm, 分别模拟一定 Re 下不同 ER 情况下正丁烷 H_2 催化辅助的着火温度与一定 ER 下不同 Re 情况下正丁烷 H_2 催化辅助的着火温度.

图 14 不同雷诺数下的起燃温度和最小氢气量
Fig.14 Ignition temperature and the required minimum hydrogen versus Re numbers
— calculated ignition temperature, • experimental exit temperature,³⁰
◆ required minimum hydrogen³⁰

图15 不同化学计量比下的起燃温度和最小氢气流
Fig.15 Ignition temperature and the required minimum hydrogen versus equivalence ratio

— calculated ignition temperature, • experimental exit temperature,³⁰
▲ required minimum hydrogen³⁰

图14和图15分别描述了不同雷诺数和不同化学计量比下数值模拟与实验中得到的催化起燃温度,³⁰以及实验中所需要的最少氢气流。³⁰从图14和图15可以看出,数值模拟得到的结果基本与实验结果相符合,从而说明了本文所构建的机理在一定程度上能对丁烷在Pt表面上的催化反应进行很好的描述。但模拟的正丁烷起燃温度要比实验值高100 K左右,这主要是在实验中,由于热电偶位于出口位置,并不是真正的起燃点,以及实验中不可避免的热电偶接触点热损失以及少量的散热损失,导致了实验结果的温度比数值模拟的结果要低。

4 结论

本文根据C₁–C₃的碳氢燃料在Pt催化剂表面的详细反应机理,构建了C₄在Pt催化剂表面上的详细反应机理,通过数值模拟分别得到了加氢气和不加氢气情况时甲烷、乙烷、丙烷以及丁烷(C₁–C₄)的催化着火或催化燃烧过程,并与文献中的实验数据进行了验证对比,数值模拟结果与实验结果基本相符。本文得到了以下几个结论:

(1) 甲烷的催化燃烧主要是在着火之前先在壁面上形成CO(S),当甲烷催化着火后,CO(S)减少,主要发生CO(S)+O(S)→CO₂(S),然后CO₂(S)解吸吸附形成气相CO₂。

(2) 在加入氢气情况下,乙烷催化燃烧主要是先发生氢气和氧气的催化自燃反应,反应放出的热量会使乙烷的空间裂解反应得到加强,使乙烷裂解成乙烯的产率得到提高,此时主要的热效应起了提高产率的作用。

(3) 加入氢气时丙烷催化反应也是氢气和氧气先在催化剂壁面上发生催化自燃,但在壁面上形成的OH(S)基会释放到空间中形成空间活性OH基:OH(S)→OH+Pt(S)。空间活性OH基的增多促进了丙烷的空间链反应的发生,使丙烷开始发生着火,温度急剧上升。

Supporting Information Available: Heterogeneous reaction mechanism for C₁–C₄ on platinum, distribution of surface species at $n_{\text{CH}_4}:n_{\text{O}_2}=0.05$, and gas and surface reaction rates of propane have been included. This information is available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) Epstein, A. H.; Senturia, S. D. *Science* **1997**, 276, 1211.
- (2) Fernandez-Pello, A. C. *Proc. Combust. Inst.* **2002**, 29, 883.
- (3) Chigier, N.; Gemci, T. Electrohydrodynamic Atomization for MEMS Combustion Engines. In *American Institute of Aeronautics and Astronautics*. 41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Jan 6–9, 2003, Reno, Nevada. AIAA-2003-675, 2003.
- (4) Dunn-Rankin, D.; Leal, E. M.; Walther, D. C. *Progress in Energy and Combustion Science* **2005**, 31, 422.
- (5) Maruta, K. *Proc. Combust. Inst.* **2011**, 33, 125.
- (6) Chao, Y. C.; Chen, G. B.; Hsu, C. J.; Leu, T. S.; Wu, C. Y.; Cheng, T. S. *Combust. Sci. Tech.* **2004**, 176, 1755.
- (7) Veser, G. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 1265.
- (8) Norton, D. G.; Wetzel, E. D.; Vlachos, D. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 4833.
- (9) Boyarko, G. A.; Sung, C. J.; Schneider, S. J. *Proc. Combust. Inst.* **2005**, 30, 2481.
- (10) Volchko, S. J.; Sung, C. J.; Huang, Y.; Schneider, S. J. *J. Propul. Power* **2006**, 22, 684.
- (11) Deutschmann, O.; Schmidt, R.; Behrendt, F.; Warnatz, J. *Proc. Combust. Inst.* **1996**, 26, 1747.
- (12) Deutschmann, O.; Maier, L. I.; Riedel, U.; Stroemman, A. H.; Dibble, R. W. *Catal. Today* **2000**, 59, 141.
- (13) Zerkle, D. K.; Allendorf, M. D.; Wolf, M.; Deutschmann, O. *J. Catal.* **2000**, 196, 18.
- (14) Chatterjee, D.; Deutschmann, O.; Warnatz, J. *Faraday Discuss.* **2001**, 119, 371.
- (15) Xu, C.; Koel, B. E.; Paffett, M. T. *Langmuir* **1994**, 10, 166.
- (16) Roke, S.; Coquel, J. M.; Kleyn, A. W. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 323, 201.
- (17) Weaver, J. F.; Krzyzowski, M. A.; Robert, J. M. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 396.
- (18) Pirngruber, G. D.; Seshan, K.; Lercher, J. A. *J. Catal.* **2000**, 190, 338.
- (19) Jackson, S. D.; Kelly, G. J.; Webb, G. J. *Catal.* **1998**, 176, 225.

-
- (20) Lee, I.; Zaera, F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2745.
- (21) Duane, A. G.; Schmidt, L. D. *Science* **1996**, *271*, 1560.
- (22) Katano, S.; Kato, H. S.; Kawai, M.; Domen, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17219.
- (23) Marinov, N. M.; Pitz, W. J.; Westbrook, C. K.; Vincitore, A. M.; Castaldi, M. J.; Senkan, S. M.; Melius, C. F. *Combust. Flame* **1998**, *114*, 192.
- (24) Zhong, B. J.; Hong, Z. K. *Heat and Power Engineering* **2003**, *18*, 584. [钟北京, 洪泽恺. 热能动力工程, **2003**, *18*, 584.]
- (25) Schwiedernoch, R.; Tischer, S.; Deutschmann, O.; Warnatz, J. *Proc. Combust. Inst.* **2002**, *29*, 1005.
- (26) Bodke, A. S.; Bharadwaj, S. S.; Schmidt, L. D. *J. Catal.* **1998**, *179*, 138.
- (27) Bodke, A. S.; Henning, D.; Schmidt, L. D.; Bharadwaj, S. S.; Maj, J. J.; Siddall, J. J. *J. Catal.* **2000**, *191*, 62.
- (28) Beretta, A.; Piovesan, L.; Forzatti, P. *J. Catal.* **1999**, *184*, 455.
- (29) Norton, D. G.; Vlachos, D. G. *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 2473.
- (30) Zhong, B. J.; Yang, Q. T.; Yang, F. *Combust. Flame* **2010**, *157*, 2005.