

Combustion of Hydrogen-Oxygen Characteristics in a Sub-Millimeter Scale Catalytic Combustor

Qingrui Wu¹, Jianfeng Pan¹, Hong Xue², Ai kun Tang¹, Jun Zhou¹

¹Jiangsu University School of Energy and Power Engineering, Zhenjiang, 212013;

²California Polytechnic State University, America, CA91768

Email: mike@ujs.edu.cn

Abstract: Micro power generators have high power density. However, as the combustion chamber dimension decreases, the ratio of surface area to volume increases. In a micro-scaled combustion chamber, heat losses through the wall may take significant percentage of the total combustion heat generation within the chamber volume. In order to get higher stability and volumetric chemical reaction rate, we present experimental results in a catalytic microcombustor. The experimental results show that owing to the catalytic effect of platinum, the temperature along the wall of the catalytic microcombustor is higher than that of the non-catalytic microcombustor under the same testing conditions. Numerically simulations by using the FLUENT and detailed chemical reaction mechanisms. The combustion characteristics of different inlet velocity on surface catalytic combustion reaction were discussed, the results show that inlet velocity has important influence on catalytic combustion of hydrogen. This work are important design factors for the development of an effective micro power generators.

Keywords: Catalytic combustion; Micro combustor; Hydrogen; Platinum

亚毫米催化燃烧室内氢氧预混合燃烧的特性

吴庆瑞¹, 潘剑锋¹, 薛宏², 唐爱坤¹, 周俊¹

¹江苏大学 能源与动力工程学院, 江苏 镇江, 212013;

²美国加州州立工业大学, 加州 洛杉矶 CA91768

Email: mike@ujs.edu.cn

摘要: 由微尺度燃烧驱动的微动力系统具有很高的能量密度, 作为其核心部件的微燃烧室由于面容比很大相应的热损失也很大, 这导致了燃烧室内的预混气难以着火。为了增加燃烧的稳定性和充分性, 在原来的燃烧室内壁面负载了铂作为催化剂进行试验, 获得催化微燃烧室的外壁面温度分布, 并与无催化微燃烧室在相同的测试条件下测试结果进行了对比, 结果表明燃烧室外壁面温度催化较无催化高, 催化作用明显。在试验验证的基础上, 通过数值计算软件 FLUENT, 采用详细的空间气相和表面催化化学反应机理, 对燃烧室内部的燃烧过程进行了数值模拟, 并分析了在不同速度下表面催化燃烧反应各组分的变化, 为微动力系统燃烧室的优化设计提供了理论依据。

关键词: 催化燃烧; 微燃烧室; 氢气; 铂

1 引言

由于微动力机电系统相比传统的电池具有能量密度高、供能时间长^[1,2,3]等优点而备受研究者关注。国内外相继开展了微涡轮机、微转子发动机、微火箭发动机等。为了避免运动部件带来的密封和摩擦等问题, 基于热电技术和热光电技术的直接能量转换系统也相继被

国家自然科学基金资助项目(50706016); 江苏省基础研究计划资助项目(BK2008245); 江苏省高校自然科学基金资助项目(07KJB470015); 江苏省“青蓝工程”资助。

提出^[4]。

微燃烧室内部进行着能量转换的首要环节, 是微动力系统的核心部件。然而由于尺度的缩小, 面容比增大, 导致散热损失急剧升高, 微燃烧室内着火困难; 另外, 由于体积很小, 预混合气体的燃烧驻留时间不足, 燃烧难以充分^[5]。并且还有容易熄火, 壁面温度分布难以均匀等问题。而催化燃烧能有效克服上述困难, 是一种有效的解决途径。

国内外相继开展了一些微尺度下的催化燃烧研究。

Maruta^[6]等人计算模拟了管径为 1mm 的微管内负载铂的燃烧淬熄极限,Chen Guanbang^[7]等人数值模拟了管径为 1mm 的微管内氢气催化燃烧特性,钟北京^[8]等人模拟了管径为 1mm 的 U 型管道内甲烷催化燃烧特性,以上数值模拟结果表明在微尺度下催化燃烧改善了燃烧的稳定性,扩展了燃烧极限,提高了微尺度下的燃烧效率。但国内外学者很少对催化与无催化的燃烧强度进行试验研究,且采用的计算模型大多为二维计算模型不能很好的分析燃烧室内各组分的变化。本文结合微平板式热光电系统的要求,通过在碳化硅燃烧室内负载铂,研究了微尺度下的催化燃烧试验,并结合计算流体力学软件对催化燃烧的燃烧特性进行深入分析,探讨了微尺度下催化对燃烧的影响效果。

2 研究方法

2.1 试验装置

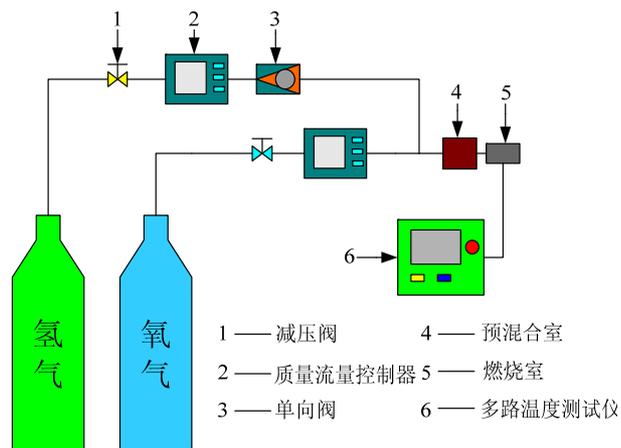


Fig 1. Schematic of the experimental apparatus.

图 1 试验装置图

试验装置见图 1, 氢气与氧气通过减压阀, 分别进入质量流量控制器。预混合之后通过回火防止器, 进入内表面负载有催化剂铂的碳化硅燃烧室。通过多路温度测试仪, 对燃烧室外壁面的温度分布进行了测定。

2.2 催化剂的制备

催化剂的制备采用浸渍法。把尺寸为 10mm × 10mm × 0.3mm 的碳化硅薄片的一面用 PARAFILM 包裹, 避免这一面负载铂。浸渍在六氯铂酸和丙酮配成的溶液中约六小时, 取出之后在 70 摄氏度下干燥。在制备过程中发现碳化硅薄片比较光滑, 反复的浸渍、

干燥直达到达预期的效果。在管式炉里通氢气高温还原, 得到碳化硅表面上的贵金属铂, 测量后碳化硅片增加了 0.00025g, 负载密度为 2.5 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$, 将同样材料的两片薄片平行放置, 并对中间形成的间隙边缘进行密封, 从而形成了耐高温的微燃烧室, 达到催化燃烧的目的。图 2 是经过 XRD 对浸渍后碳化硅表面的表征, 在 40 $^\circ$ 、48 $^\circ$ 、68 $^\circ$ 附近均有铂峰存在, 说明铂已经成功的负载到碳化硅表面。

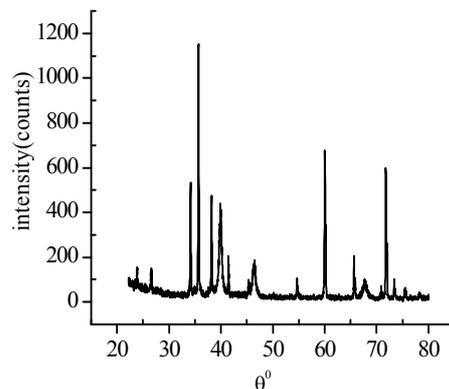


Fig 2. X-ray powder diffraction spectra of silicon carbide after impregnation

图 2 碳化硅浸渍后的 XRD 图

2.3 数值模拟

采用计算流体力学软件 Fluent 对氢气和氧气的预混合气体在亚毫米平板式燃烧室内的催化燃烧过程进行数值模拟, 深入探讨在微尺度下催化燃烧的燃烧特性。计算时燃料采用氢氧预混合气体, 混合比为反应的化学当量比, 基本控制方程包括质量守恒方程、动量平衡方程、化学组分平衡方程和能量平衡方程, 详见文献[9]。

计算模型如下: 混合气在微平板中的雷诺数较低, 所以采用层流模型; 考虑流动过程中燃气辐射的影响, 辐射模型采用 DO 模型; 控制方程采用有限容积法进行求解。边界条件中, 入口取为速度边界条件, 出口取为自由流动边界条件, 燃烧器外壁面采用综合热边界条件, 充分考虑壁面与大空间的对流辐射换热, 换热系数则根据壁面平均温度进行估算。氢氧预混合气体的空间气相燃烧机理包括十九步基元反应, 包括八种气体组分: H₂、H、O₂、O、OH、HO₂、H₂O₂、H₂O。表面催化反应采用 Deutschmann 等^[10]提出的氢气在 Pt 表面上的催化反应机理(如表 1 所示), 涉及 5 种表面相组分(H(s), O(s), OH(s), H₂O(s), Pt(s))。表面反应机制同样由 CHEMKIN 格式的表面反应动力学机制在

气相机制文件的补充下导入FLUENT进行计算。

Table 1. Surface reaction mechanism on platinum
表 1 氢气在 Pt 表面上的详细催化反应机理

反应	A	b	Ea(KJ/mol)
1. H ₂ +2PT(S) → 2H(S)	0.046	0.0	0
2. 2H(S) → H ₂ +2PT(S)	3.7E+21	0.0	67.4-6.0ΘH(s)
3. O ₂ +2PT(S) → 2O(S)	21	-1.0	0
4. 2O(S) → O ₂ +2PT(S)	3.7E+21	0.0	213.2-60ΘO(s)
5. H+PT → H(S)	1.00	0.0	0
6. O+PT → O(S)	1.00	0.0	0
7. OH+PT → OH	1.00	0.0	0
8. H ₂ O+PT → H ₂ O(S)	0.75	0.0	0
9. H+O =OH+PT(S)	3.7E+21	0.0	11.5
10. H+OH =H ₂ O+PT(S)	3.7E+21	0.0	17.4
11. 2OH =H ₂ O+O	3.7E+21	0.0	48.2
12. OH → OH+PT(S)	1.0E+13	0.0	192.8
13. H ₂ O → H ₂ O+PT(S)	1.0E+13	0.0	40.3

注: A 为指前因子; b 为温度因子; Ea 为活化能; Θ 为表面覆盖率。

3 结果与讨论

3.1 实验与模拟对比

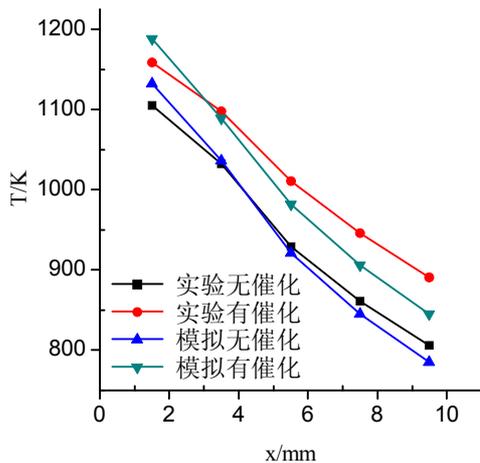


Fig 3. Temperature distribution along central line of the outer combustor surface

图 3 燃烧室外壁面中心线温度分布

采用燃烧室内部尺寸为 10mm×6mm×0.6mm 的燃烧室进行试验,取当量比 ϕ 为 1 流量 Q 为 600ml/min 进行实验,并与计算的结果进行对比。如图 3,催化燃烧室的外壁面温度分布明显优于碳化硅燃烧室的外壁面温度分布,平均温度相对于无催化的碳化硅燃烧室升高了 50K 左右。这表明催化剂铂的引入使燃烧室内壁发生了表面催化反应,提高了整体的燃烧效率。在相同的条件下与模拟进行对比,可以看出具有较好的一致性,验证了模拟的准确性。

3.2 模拟分析

为了更好的研究微尺度下的催化作用和燃烧特性,对比了燃烧室内腔高度为 $d=0.6\text{mm}$,中心喷口为 $r=0.3\text{mm}$,进气速度 $v=50\text{m/s}$ 的催化和无催化的对比。图 4 图 5 分别为微平板燃烧室外壁面温度分布和燃烧室内中心高度截面温度分布,由图 4 可以看出,催化燃烧室的外壁面温度明显高于无催化时的燃烧室外壁面温度,催化燃烧室的高温区域明显比无催化燃烧室大。经计算催化和无催化燃烧室的外壁面平均温度分别是 1277K、1224K,燃烧室外壁面平均温度催化比无催化高 53K。图 5 进一步可以说明催化剂铂的引入,使微尺度下燃烧的强度增强,催化燃烧室内的火焰核心明显比无催化时的大。这是由于微尺度下随着面容比的加大散热损失较大,不利于火焰的传播,而引入催化燃烧后,壁面催化反应释放的热量对空间气象反应有稳定性作用,使在微燃烧室内燃烧的强度增强。

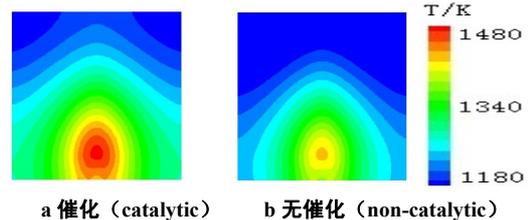


Fig 4. Temperature distribution of outer combustor surface

图 4 燃烧室外壁面温度分布

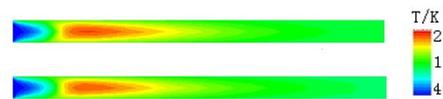


Fig 5. Temperature distribution of internal high center section

图 5 燃烧室内中心高度截面温度分布

OH 质量分数分布图能用来识别微平板燃烧室内是否发生燃烧反应,OH 自由基的集中分布区常用于表示火焰位置,高 OH 质量分数可以作为反应区域和高温区域的标志,由图 6 可以看出,OH 自由基的质量分布与燃烧室内温度分布(图 5)很好的吻合。为了更好的观察燃烧室内 OH 自由基的分布受壁面催化反应的影响,截取了靠近燃烧室内壁面只有 0.001mm 截面的 OH 质量分数分布如图 7。可以明显看出催化燃烧室近内壁面的 OH 质量分布较无催化燃烧室的少,这主要是由于在催化燃烧室内壁面吸附了 OH(S),减少了 OH 的质量分布。这表明表面催化反应对空间气象反应有抑制作用,但是表面催化反应所释放的热量对空间气象反应又有稳定性作用,表面催化反应与空间气象反应耦合进行时温度较高。



Fig 6. OH mass fraction distribution of the internal high center section

图 6 燃烧室内中心高度截面 oh 质量分数分布

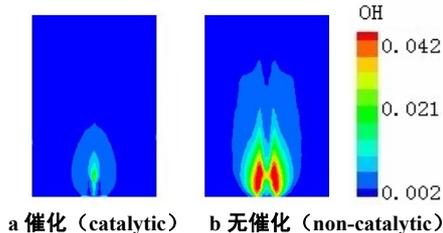


Fig 7. OH mass fraction distribution of near the internal combustor surface

图 7 燃烧室内近内壁面的 OH 质量分布

3.3 入口速度的影响

入口速度 v 是影响表面催化反应快慢的重要因素，模拟了速度 v 分别为 40、60、80、100、120m/s 时的催化燃烧情况。图 8 和图 9 分别是燃烧室内壁面中心线温度和燃烧室内中心轴线的温度分布。随着速度的增大火焰核心都向后移动，可以看出，在入口速度较小的情况下(40m/s)，温度沿着轴向快速升高，达到最高温度后缓慢下降。这是因为随着反应的进行，氢气浓度的减小导致反应剧烈程度减弱，反应所释放的热量减少，壁面温度降低。表面催化反应主要受表面的燃料浓度、扩散速度等因素控制，在入口速度较小时，预混合气体与催化表面的反应接触时间相对充分，但由于预混合气体体积较少，气相反应能够较充分地完 成，同时由于扩散速度较慢，只有很少的反应气体能接触催化表面。因此，在入口速度较小时，燃烧主要是空间气相反应过程。随着入口速度的增大 (60m/s、80m/s)，内壁面温度增长迅速，而中心轴线温度变化较为缓慢。这是由于随着入口速度的增大，燃料在燃烧室内壁面的浓度增加，扩散速度也加快，表面催化反应显著，内壁面中心线温度增加迅速。

图 10 是催化燃烧室内中心轴线氢气质量分数的变化图，随着速度的增大，氢气质量分数的变化向后端扩散，完全反应的难度增大。这是由于随着速度的增大，燃料在燃烧室内的驻留时间缩短，整体燃料利用率降低。图 11 是催化和无催化出口处氢气转化率的对比，可以看出，在入口速度较小时 (40m/s)，催化和无催化的氢气转换率大致相同,说明在速度较小时空间气象反应占主导优势。随着速度的增大，无催化

燃烧室的氢气转化率下降明显，而有催化的情况下下降相对缓慢。这是由于随着速度的增大，燃料向尾部端扩散增加，表面催化反应效果明显，使氢气的转化率相对无催化时提高。

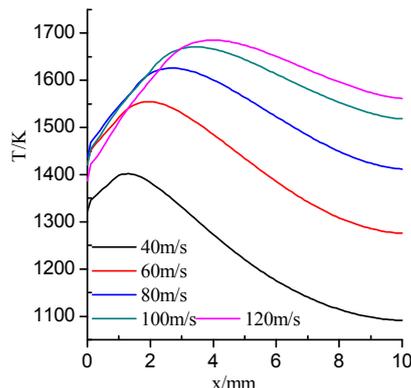


Fig 8. Temperature distribution along central line of the combustor internal surface for different inlet velocities

图 8 内壁面中心线轴向温度分布

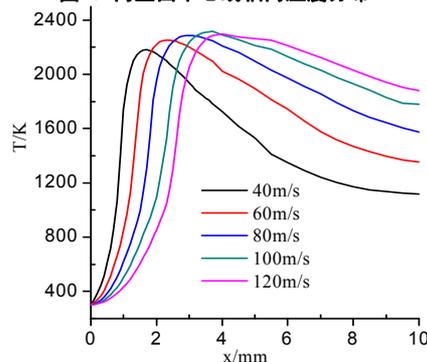


Fig 9. Temperature profile along the central axis for different inlet velocities

图 9 燃烧室内中心轴线温度分布

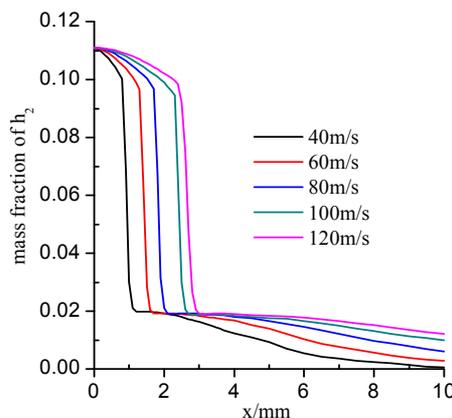


Fig 10. Hydrogen mass fraction profile along the central axis for different inlet velocities.

图 10 燃烧室内中心轴线氢气质量分数分布

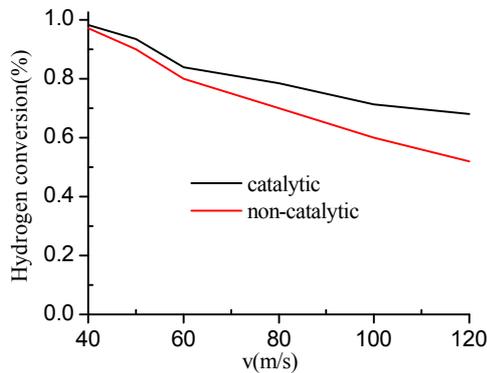


Fig 11. Hydrogen conversion ratio at the outlet for different inlet velocities.

图 11 不同速度下的出口氢气转换率

4 结论

通过对氢气和氧气的预混气体在微平板燃烧室内的催化和无催化的试验与计算模拟分析，并讨论了入口速度对催化燃烧的影响，得到如下结论：

(1) 微平板燃烧室内催化剂的引入提高了燃烧效率，对于内部尺寸为 $10\text{mm} \times 6\text{mm} \times 0.6\text{mm}$ 的微燃烧室，相同流量下催化燃烧室的外壁面温度均比无催化燃烧室的外壁面高。

(2) 表面催化反应对空间气象反应有抑制作用，但表面催化反应释放的热量又对空间气象反应有稳定性作用。在 $v=50\text{m/s}$ ，表面催化反应与空间气象反应耦合进行时温度较高。

(3) 入口速度是影响催化燃烧反应的重要因素，在入口速度较小时，燃烧过程主要为空间气相化学反应；随着入口速度的增大，表面催化反应的作用逐渐显著，氢气转换率较无催化提高。

References (参考文献)

- [1] Fernandez-Pello AC. Micro-power generation using combustion: issues and approaches. In: Twenty-ninth international symposium on combustion. Sapporo (Japan): The Combustion Institute; 2002. p. 1 - 45.
- [2] Jacobson SA, Epstein AH. An informal survey of power MEMS[C]. The international symposium on micro-mechanical engineering, 2003 December 1 - 3. Tsukuba, Japan; 2003.
- [3] Spadaccini CM, Mehra Amit A, Lee J. High power density silicon combustion system for micro gas turbine engines. Eng Gas Turb Power 2003;9:517 - 27.
- [4] Yang WM, Chou SK, Shu C, et al. Microscale combustion research for application to micro thermophotovoltaic systems. Energy Convers Manage 2003;44:2625 - 34.
- [5] Chia Loy Chuan, Feng Bo. The developmen of a micropower device. J Power Sources 2007;165:455 - 80.
- [6] K. Murata, K. Takeda, J. Ahn, K. Borer, L. Sitzki, P.D. Ronney, and O. Deutchman, Extinction Limits of Catalytic Combustion in Microchannels, Proceedings of the Combustion Institute, vol. 29, pp. 957-963, 2002.
- [7] Chen Guanbang, Chen Chihpeng, Wu Chihyung, et al. Effects of catalytic walls on hydrogen / air combustion inside a micro-tube [J]. Applied Catalysis, 2007, 332(9): 89 - 97.
- [8] Zhong Beijing, Hong Zekai. Numerical simulation of catalytic combustion of CH4 in a micro-burner[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2003, 18(6): 584-588. (in Chinese) 钟北京, 洪泽凯. 微燃烧器内甲烷催化燃烧的数值模拟[J]. 热能动力工程, 2003, 18(3): 584- 588.
- [9] Pan Jian-feng, Zhang Hui-feng, Li De-tao, et al. Numerical simulation on porous media combustor in micro-thermophotovoltaic systems [J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2009, 30(4): 374-378 (in Chinese). 潘剑锋, 张会峰, 李德桃, 等. 微 TPV 系统中多孔介质燃烧室的数值模拟[J]. 江苏大学学报(自然科学版) 2009, 30(4): 374-378.
- [10] Deutchmann O, Schmidt R, Behrendt F, et al. Numerical modeling of catalytic ignition[C]// Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, 1996: 1747-1754.