

# 蜂窝体催化燃烧反应器中流动特性的数值模拟

焦国凤 刘 辉 杨立英 李成岳

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室,北京 100029)

**摘 要:** 研究了伴有反应条件下蜂窝体催化反应器的流动性能。建立了包括流动、传热和传质的反应器模型,使用有限体积法求解模型方程组,基于模拟结果分析了进口浓度、进口温度、进口流速、反应活性等操作参数对流动性能的影响,结果表明通道内速度分布仍为抛物线型;对压降的模拟结果与哈根-泊谟叶方程的计算结果的比较表明,后者用于反应器压降设计偏差较大,文中分析了产生偏差的主要原因。

**关键词:** 蜂窝体催化燃烧剂;催化燃烧反应器;流动特性;反应流

**中图分类号:** TQ018

## 引 言

蜂窝体催化反应器是一种新型的结构化反应器,主要用于汽车尾气净化、烃类催化燃烧的补燃器、降低燃烧产物中  $\text{NO}_x$  含量的选择氧化等场合<sup>[1]</sup>。与传统的固定填充床相比,这种整体式催化剂由于阻力小,传递性能好,在有强吸热或强放热催化反应发生的场合也有广泛应用<sup>[2]</sup>。

蜂窝体催化反应器采用整体陶瓷体或金属体基体,基体由许多彼此隔离且与流动方向平行的细长通道构成,催化活性组分涂敷在基体表面,反应发生在反应器管壁面薄的涂层上<sup>[1]</sup>。对于此类反应器中的传热和传质特性,文献中已有实验和模型研究的报道,包括一维非均相<sup>[3]</sup>或二维(考虑径向梯度)模型<sup>[4-5]</sup>,稳态<sup>[4-5]</sup>和非稳态模型<sup>[3]</sup>,不考虑涂层扩散<sup>[4-5]</sup>和考虑涂层扩散的模型<sup>[3]</sup>等。已有研究大多侧重于对整体式反应器中热、质传递系数值的大小、变化规律、熄火行为以及温度前锋的传播等特征的考察,但是对于化学流对流动的影响规律、报导和认识较少,例如近期文献<sup>[6-7]</sup>对此类反应器压降的计算仍推荐采用传统方法。这一问题的重要性在于,对流动的解析往往是认识反应器内传质和反应性能的基础,压降作为基本的流动参数,其与工艺条件(如空速、上游设备出口条件和气体的分布等)的

选取直接相关。

本文采用数值实验方法,以二维轴对称模型模拟了蜂窝体催化燃烧反应器内的传递和反应性能,重点考察了伴有化学反应条件下催化剂流道中的流动特性和压降,以期为该反应器的设计提供基础依据。

## 1 理论模型

考虑在蜂窝体反应器中发生强放热催化燃烧反应,通道壁表面上涂有薄的催化燃烧剂层,反应为一级且只发生在管壁上(在本文所研究的温度范围内可忽略均相反应);通道近似为直圆柱形,通道截面很小,因而其中的流动可以认为是稳态层流;假定反应器径向绝热,且来流在径向上均匀分布,因而每一个通道的流动特性是一样的,故可以通过对一条通道的状态变量分布来了解整个反应器的情况。如果使用一维模型,程序简单,所需计算机时少,但是热、质传递系数在反应情况下并没有好的关联式。将一个蜂窝体中的单通道近似为一个半径为  $R$  的直圆柱形管式反应器,可以用二维轴对称模型来模拟其反应器行为<sup>[8]</sup>。

### 1.1 反应器模型

用二维轴对称模型来描述反应器单通道内传递和反应性能。反应器模型包括动量、能量和质量守恒方程,有如下的定常态的模型方程。

连续性方程

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_r) + \frac{\partial}{\partial z} (v_z) = 0 \quad (1)$$

轴向和径向动量方程

收稿日期: 2003-09-16

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20136010); 中国石油化工股份有限公司科技开发项目(X502219)

第一作者: 女, 1972年生, 硕士生

E-mail: lhx2001peking@sina.com.cn

$$\left( v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial r} + \mu \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_r) \right) + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right] \quad (2)$$

$$\left( v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_z) \right) + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] \quad (3)$$

上述方程的边界条件:进口处可以认为速度是均匀分布,壁面处无滑移;中心处为轴对称;在出口处充分发展(法向应力为零)。

组分 A 的稳态质平衡方程

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( rDC \frac{\partial y_A}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( DC \frac{\partial y_A}{\partial z} \right) = C \left( v_r \frac{\partial y_A}{\partial r} + v_z \frac{\partial y_A}{\partial z} \right) \quad (4)$$

相应的边界条件为

进口处  $y_A = y_{A_0}$  (5)

中心处  $\frac{\partial y_A}{\partial r} = 0$  (6)

边壁处  $-DC \frac{\partial y_A}{\partial r} = (-R_A)$  (7)

出口处  $\frac{\partial y_A}{\partial z} = 0$  (8)

忽略黏度耗散的能量平衡方程为

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( rk \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) = C_p \left( v_r \frac{\partial T}{\partial r} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (9)$$

假定所有反应热全部由通道内流体带走,蜂窝与环境在径向上无热交换,即绝热操作。相应的边界条件为

在进口处  $T = T_0$  (10)

在中心处  $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$  (11)

在边壁处  $-k \frac{\partial T}{\partial r} = (-R_A) (-H)$  (12)

在出口处  $\frac{\partial T}{\partial z} = 0$  (13)

### 1.2 附加关系

考虑甲烷催化燃烧反应,作为例子,采用文献记载的反应速率表达式<sup>[5]</sup>

$$-R_A = 3 \times 10^5 \exp \left( - \frac{100000}{R_g T} \right) c_A \quad (14)$$

本文中没考虑涂层催化剂内的扩散,甲烷在空气中燃烧的扩散系数采用 Fuller 关联式<sup>[5]</sup>

$$D = 9.99 \times 10^{-5} \frac{T^{1.75}}{p} \quad (15)$$

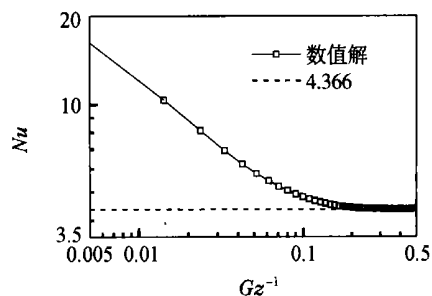
导热系数和粘性系数的计算式<sup>[5]</sup>

$$k = 1.679 \times 10^{-2} + 5.073 \times 10^{-5} T \quad (16)$$

$$\mu = 7.701 \times 10^{-6} + 4.166 \times 10^{-8} T - 7.531 \times 10^{-12} T^2 \quad (17)$$

### 1.3 模型求解和验证

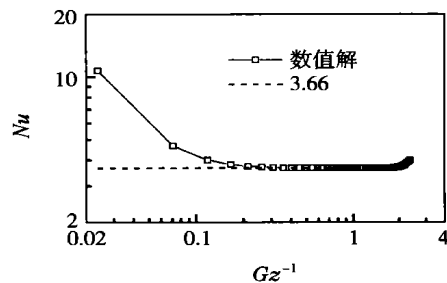
根据模型方程组的定解条件(5)~(8),(10)~(13)式用有限体积法<sup>[9]</sup>求解,由式(1),(2),(3),(4)和(9)组成的耦合的偏微分方程组,可得到流道内的浓度、温度、流速和压力等的分布。为验证本文的数值解过程的正确性,首先求解了经典的传热问题,即 Graetz 问题<sup>[10]</sup>。在稳态层流圆形管内,不考虑流体物性随温度的变化,在充分发展段,当管壁边界条件为恒热流时,  $Nu$  数的解析解为常数 4.36,当管壁边界条件为恒温时,  $Nu$  数的解析解为常数 3.66。对 Graetz 问题条件的求解结果如图 1,图 2



(圆形管长 0.02 m,管径 0.002 m,流动介质为空气,管壁热通量为 500 W/m<sup>2</sup>)

图 1 管壁恒热流时数值解同解析解的比较

Fig. 1 Comparison of numeric with analytical solution with constant wall flux



(圆形管长 0.1 m,管径 0.002 m,流动介质为空气,管壁温度为 700 K)

图 2 管壁恒温时数值解与解析解的比较

Fig. 2 Comparison of numeric with analytical solution with constant wall temperature

所示,图中  $Gz$  数的定义式为  $Gz = \frac{2R}{z} (RePr)$ 。由图 1,2 可见,两种条件下,在充分发展段,  $Nu$  数的

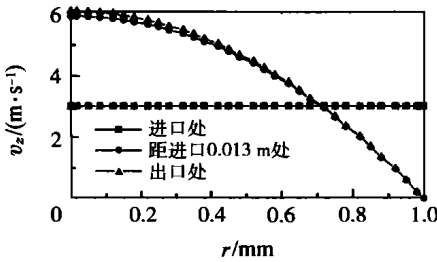
数值解渐进地趋近理论值 4.36 和 3.66, 这表明本文的数值求解过程是可靠的。

## 2 结果分析和讨论

### 2.1 速度和压力场分布

取管道几何尺寸为实际应用中蜂窝体催化燃烧器的尺寸:管长为 0.1 m, 管径为 0.002 m。用上述数值模拟方法, 考察了流道内轴向上不同截面的径向速度分布以及在不同操作条件下的压强梯度变化情况。

图 3 给出了沿流动方向速度的径向分布, 由图 3 可见, 沿流动方向速度的径向分布逐渐发展为抛物线型, 经过一定管长之后, 抛物线的形状不再改变, 近似达到充分发展, 这些特征与圆管内非反应条件下层流流动充分发展段速度分布趋势是一致的。

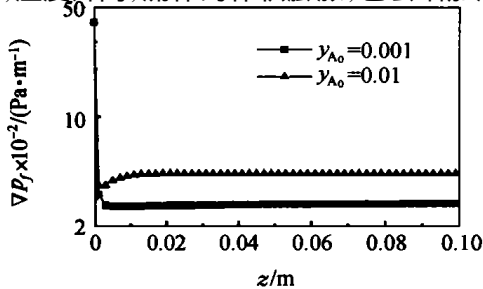


( $y_{A_0} = 0.001$ ,  $v_{z0} = 3 \text{ m/s}$ ,  $T_0 = 700 \text{ K}$ , 进口速度均布, 管长 0.1 m, 管径 0.002 m)

图 3 轴向不同横截面的径向速度分布

Fig. 3 Radial velocity profile at various positions along the reactor

图 4 表示不同甲烷进口浓度对压强梯度的影响。由图中两条曲线可见, 进口浓度增大, 压强梯度明显增大。浓度增大, 反应速率也会增大, 热效应增强, 体系温度升高, 气体黏度增大, 压降也增大; 另一方面, 温度升高, 流体的体积膨胀, 也会增加流动阻



( $T_0 = 700 \text{ K}$ ,  $v_{z0} = 1 \text{ m/s}$ , 进口速度均匀分布)

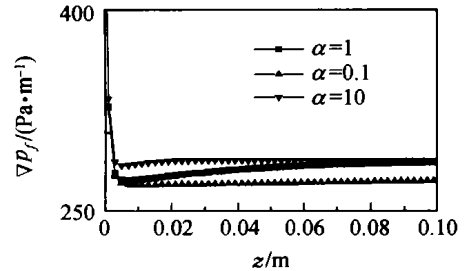
图 4 不同进口浓度时压强梯度沿轴向长度的变化

Fig. 4 Effect of inlet concentration on pressure drop gradient along the reactor

力。可见在伴有反应发生的情形下, 反应对流动本身的影响是较大的。将反应速率方程表示为

$$-R_A = 3 \times 10^5 \exp\left(-\frac{100,000}{RT}\right) c_A \quad (18)$$

其中  $\alpha$  表示催化剂活性因子, 从图 5 中看到活性因子增大, 压强梯度也会有所增大。因为活性体现在指前因子中, 进一步证实了反应对压强梯度的影响不可忽略。进口浓度和活性因子对压降的影响规律并不相同, 实际上, 浓度对反应速率的影响是体现在反应浓度上, 不完全是初始浓度, 而反应浓度和反应温度是非线性关系, 情形较复杂, 不象活性因子对速率造成的影响那样, 只是一个简单的线性关系。因而相应地, 这两条件对温度以及压降的影响程度和规律也不同。

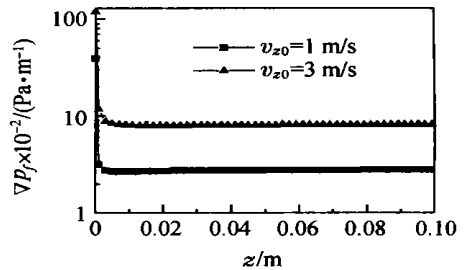


( $y_{A_0} = 0.001$ ,  $T_0 = 700 \text{ K}$ ,  $v_{z0} = 1 \text{ m/s}$ , 进口速度均匀分布)

图 5 不同催化剂活性时压强梯度沿轴向长度的变化

Fig. 5 Effect of catalyst activity on pressure drop gradient along the reactor

图 6 表示进口速度对压强梯度的影响, 可见进



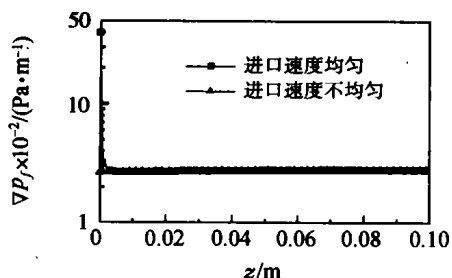
( $y_{A_0} = 0.001$ ,  $T_0 = 700 \text{ K}$ , 进口速度分布均匀)

图 6 不同进口速度时压强梯度沿轴向长度的变化

Fig. 6 Effect of inlet velocity on pressure drop gradient along the reactor

口速度的大小是影响压强梯度的主要因素, 这与  $p_f \propto u_b^2$  的结论是相一致的。图 7 显示进口速度分布对压强梯度的影响, 可见无论入口分布是均匀的还是抛物线型, 对压强梯度的影响不大。

图 8 表示进口温度变化时压强梯度分布的改

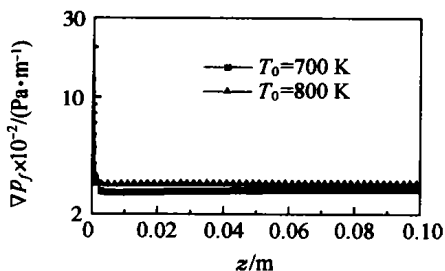


( $y_{A_0} = 0.001, T_0 = 700 \text{ K}, v_{z0} = 1 \text{ m/s}$ )

图 7 不同进口速度分布时压强梯度沿轴向长度的变化情况

Fig. 7 Effect of inlet velocity profile on pressure drop gradient along the reactor

变。可见,进口温度升高,压强梯度也会增大,其原因同于前边提到的有关温度的影响情况。



( $y_{A_0} = 0.001, v_{z0} = 1 \text{ m/s}$ , 进口速度分布均匀)

图 8 不同进口温度时压强梯度沿轴向长度的变化

Fig. 8 Effect of inlet temperature on pressure drop gradient along the reactor

## 2.2 反应条件下压降的计算

据压力场的数值解结果,可以获得通道内的进出口压降,即

$$P_f = P_{out} - P_{in} \quad (19)$$

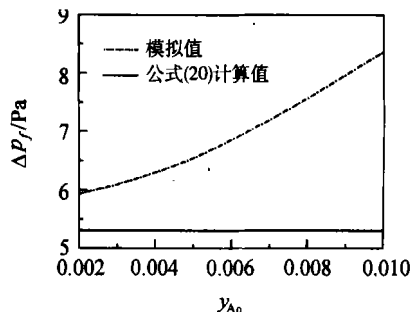
如果使用传统直管层流压降计算公式

$$P_f = \frac{L}{2R} \frac{u_b^2}{2} \quad (20)$$

以进口温度作为基准温度按此公式计算通过直管的压降,并与数值模拟结果相比较,如图 9~12 所示。图 9~12 中通道的几何条件是管长  $L = 0.02 \text{ m}$ , 半径  $R = 0.001 \text{ mm}$ , 计算结果中通道内的压降的绝对值较小,但本文关注的主要是模拟值和由公式(20)的计算值之间的相对偏差。

图 9 表示不同进口浓度下由式(20)所得计算值与模拟值的偏差,可见,浓度越大,相对偏差越大,在进口摩尔分数为 0.01 时相对偏差达 57.6%;图 10 显示活性因子  $\alpha$  改变时的偏差情况,从图 10 可以看到,活性因子  $\alpha$  增大相对偏差也会增大,由 1 变

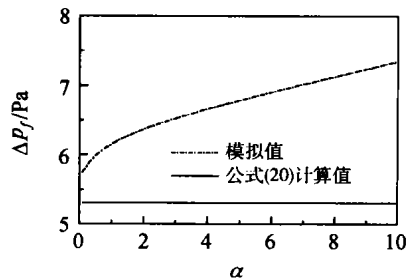
为 10,偏差由 19.8% 增到 38.4%。上述偏差产生的原因均可归结到反应速率的影响,反应速率快慢与热效应相关,热效应又影响到近壁处速度梯度,从而对压降产生影响。图 11 表示了不同进口速度时,模拟结果与计算值的比较。进口速度较小时,两种情形影响规律相似,这与层流压降计算公式中范宁



( $T_0 = 700 \text{ K}, v_{z0} = 1 \text{ m/s}$ )

图 9 不同进口浓度时压降模拟值和计算值的比较

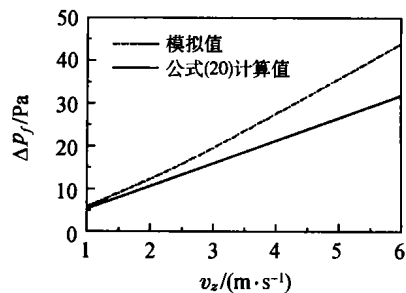
Fig. 9 Comparison of model prediction with evaluated value of pressure drop with various inlet concentrations



( $T_0 = 700 \text{ K}, y_{A_0} = 0.005, v_{z0} = 1 \text{ m/s}$ )

图 10 不同活性因子时压降模拟值和计算值的比较

Fig. 10 Comparison of model prediction with evaluated value of pressure drop with various catalyst activities



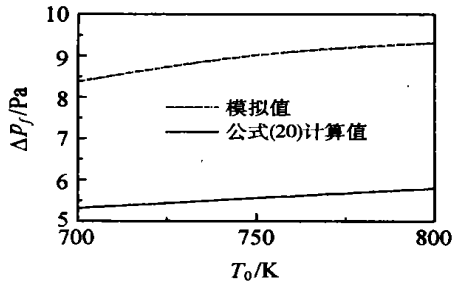
( $y_{A_0} = 0.001, T_0 = 700 \text{ K}$ )

图 11 不同进口速度时压降模拟值和计算值的比较

Fig. 11 Comparison of model prediction with evaluated value of pressure drop with various inlet velocities

摩擦因子  $f \propto Re^{-1}$  ( $f = 4$ ) 的规律相符,当速度越大,压降的增长速率更快,即  $f \propto Re^{-n}$  ( $n < 1$ )。图

12 表示不同进口温度下模拟值与计算值的比较。可见,在该图所示的操作条件下,不同进口温度时,压降的相对偏差均在 50 %左右,以进口温度作为基准温度导致很大偏差。



( $y_{A_0} = 0.01$ ,  $v_{z0} = 1$  m/s)

图 12 不同进口温度时压降模拟值和计算值的比较

Fig. 12 Comparison of model prediction with evaluated value of pressure drop with various inlet temperatures

### 3 结 论

1) 在伴有化学反应发生的圆形通道内,流体做层流流动时,如在催化燃烧蜂窝催化剂内所发生的那样,速度分布在通道内的发展情形与无反应发生时的情形相似,为抛物线型分布;

2) 在伴有反应发生时,进口浓度,催化剂活性,进口速度及其分布,进口温度都是影响流道内压降的主要因素;

3) 如果在压降计算中以进口温度作为基准温度,不能计算反应对流动的影响,这将导致预测结果有很大的偏差。但是,反应器内的反应状况并不能用简便的方法(如常规的摩擦因子)先验地加以预测,因此,目前在蜂窝体催化燃烧器设计中,可靠的办法是采用本文的数值实验方法。另外,如何计及反应对流动的影响以获得简便的压降计算方法是值得进一步研究的课题。

### 符 号 说 明

A —— 甲烷  
 $c$  —— 气体的浓度, mol/m<sup>3</sup>  
 $c_A$  —— 组分 A 的浓度, mol/m<sup>3</sup>  
 $C_p$  —— 恒容比热容, J/mol·K  
 $D$  —— 分子扩散系数, m<sup>2</sup>/s  
 $f$  —— 范宁摩擦因子  
 $G_z$  —— 格雷茨数  
 $k$  —— 气体的导热系数, W/m·K  
 $L$  —— 反应器的长度, m

$Nu$  —— 努塞尔数  
 $p$  —— 气体的压力, Pa  
 $Pr$  —— 普兰特数  
 $r$  —— 径向坐标, m  
 $R$  —— 通道的半径, m  
 $R_A$  —— 反应速率, mol/m<sup>2</sup>·s  
 $Re$  —— 雷诺数  
 $R_g$  —— 气体常数, J/mol·K  
 $T$  —— 温度, K  
 $u_b$  —— 截面平均速度, m/s  
 $v_r$  —— 径向速度, m/s  
 $v_z$  —— 轴向速度, m/s  
 $y_A$  —— 组分 A 的摩尔分数  
 $z$  —— 轴向坐标, m  
 $\gamma$  —— 活性因子  
 $H$  —— 反应的焓变, J/mol  
 $p_f$  —— 压降, Pa  
 $\nabla p_f$  —— 单位长度的压降, Pa/m  
 $\mu$  —— 气体的黏度, Pa·s  
 $\nu$  —— 摩擦因子  
 $\rho$  —— 气体的质量密度, kg/m<sup>3</sup>  
 上、下标  
 0 —— 初始值  
 out —— 出口  
 in —— 进口

### 参 考 文 献

- [1] Jiang Z D, Chung K-Suk, Kim Gurr-Rac, *et al.* Mass transfer characteristics of wire mesh honey-comb reactors [J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(7): 1103 - 1111
- [2] Stankiewicz A I, Moulijn J A. Process intensification transforming chemical engineering [J]. *Chemical Engineering Progress*, 2000(1): 22 - 34
- [3] Karthik Ramanathan, Vemuri Balakotaiah David H. West light-off criterion and transient analysis of catalytic monoliths [J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(8): 1381 - 1405
- [4] Hayes R E, Kolaczkowski S T. Mass and heat transfer effects in catalytic monolith reactors [J]. *Chemical Engineering Science*, 1994, 49(21): 3587 - 3599
- [5] Hayes R E, Kolaczkowski S T. A Study of nusselt and sherwood numbers in a monolith reactor [J]. *Catalysis Today*, 1999, 47: 295 - 303
- [6] Williams J L. Monolith Structures, Materials, Properties and uses [J]. *Catalysis Today*, 2001, 69: 3 - 9

(下转第 8 页)

results show a promising prospect to reduce the cost in industrial production of zeolite MCM-22.

### References

- [1] Xu W Y, Dong J X, Li J P, *et al.* A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5[J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1990(10): 755 - 756
- [2] Matsukata M, Nishiyama N, Ueyama K, *et al.* Crystallization of FER and MFI zeolite by a vapor-phase transport method[J]. *Microporous Mater*, 1996, 7(2 - 3): 109 - 117
- [3] Matsukata M, Osaki T, Ogura M, *et al.* Crystallization behavior of zeolite beta during steam-assisted crystallization of dry gel[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2002, 56(1): 1 - 10
- [4] Dong J X, Dong P, Liu G H, *et al.* Synthesis of zeolites in water vapour phase and their properties[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1997, 25(1): 7 - 10
- [5] Inagaki S, Hoshino M, Kikuchi E, *et al.* Synthesis of MCM-22 zeolite by the vapor-phase transport method[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 2002, 142: 53
- [6] Fung, Anthony S, Lawton, *et al.* Synthetic layered MCM-56 its synthesis and use [P]. USA, 5362697. 1994

## 汽相转移法合成不同硅源的 MCM-22 分子筛

穆致君<sup>1</sup> 李英霞<sup>1</sup> 陈标华<sup>1</sup> 李成岳<sup>1</sup> 曹 钢<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029; 2. 燕山石油化工公司, 北京 102500)

**摘要:** 采用汽相转移(VPT)法合成出结晶度较高的纯 MCM-22 分子筛, 并首次将硅酸钠应用于 VPT 法合成 MCM-22 分子筛; 合成过程模板剂和 Na<sup>+</sup> 用量与水热合成法相比明显减少。用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜及 BET 比表面测定对产物作了表征, 并重点对不同硅源对结晶产物的影响作了讨论。

**关键词:** 汽相转移; MCM-22 分子筛; 合成; 硅源

(责任编辑 曾宪玉)

(上接第 5 页)

- [7] Heck M R, Gulati S, Farrauto R J. The application of monoliths of gas phase catalytic reactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2001, 82: 149 - 156
- [8] Hayes R E, Kolaczowski S T, Thomas W J. Finite element model for a catalytic monolith reactor[J]. *Computers Chemical Engineering*, 1992, 16(7): 645
- [9] 陶文铨. 数值传热学[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1988
- [10] 夏光榕, 冯权莉. 传递现象相似[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997

## Simulation of catalytic combustion flows in honeycomb reactors

Jiao Guo-feng Liu Hui Yang Li-ying Li Cheng-yue

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Reactive flow characteristics of a honeycomb catalytic reactor were studied under reaction conditions with the catalytic combustion of methane as the model reaction. A two-dimensional reactor model including the balance equations of mass, heat and momentum transport is solved by utilizing a CFD method. Based on the simulation results, the effects of the process parameters such as feed composition, inlet velocity and inlet temperature on the reactive flows were investigated. The results show that under the simulated conditions, the velocity profiles in channels are parabolic as in the case of laminar flows. Comparison of the model prediction with evaluated values of the conventional Hagen-Poiseuille equation shows that the Hagen-Poiseuille equation under-estimates values of pressure drop in all simulated cases, while the relative deviation, around 40% in most cases, is highly related to the conversion degree and rate of reactions of interest.

**Key words:** honeycomb catalysts for combustion; catalytic combustor; flow characteristics; reacting flow

(责任编辑 云志学)