

Cu-Ce-Zr 基催化剂上甲苯自持燃烧贫燃极限研究

赵晨晨, 郝庆兰, 闫宁娜, 杨德宇, 黄亚飞, 豆宝娟¹

(天津科技大学, 天津 300457)

摘要: 在内径 4 mm 的微型反应器内对两种活性不同 Cu-Ce-Zr 基催化剂进行甲苯自持燃烧的贫燃极限研究和热量计算。研究表明, 活性高的 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x\text{-BC}$ 催化剂的贫燃极限小于活性低的 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}/\text{TiO}_2$ 催化剂的贫燃极限, 当流量为 200 mL/min 时, 其当量比 ϕ 值最小, 为 0.024。混合气在催化剂表面的停留时间随混合气流量的增大而减小, 使得催化自持燃烧的壁温高温区向催化剂床层后端移动, 且壁温高温区的温度随催化剂的活性的增高而降低。在散热率高达 91.9% 的情况下, 甲苯仍可维持稳定的自持燃烧状态。同时结合微管反应实验结果和理论计算, 在有效降低飞温上限对反应器和催化剂的影响下实现了甲苯在固定床反应器中的自持燃烧。

关键词: 自持燃烧; Cu-Ce-Zr 基催化剂; 甲苯; 贫燃极限; 传热; 微尺寸; 固定床

中图分类号: TQ 032.41

文献标志码: A

Study on lean-combustion limit of toluene self-sustained combustion over Cu-Ce-Zr-based catalysts

ZHAO Chencheng, HAO Qinglan, YAN Ningna, YANG Deyu, HUANG Yafei, DOU Baojuan

(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The self-sustained combustion of toluene over the Cu-Ce-Zr based catalyst with different activity has been carried out in a micro-tube with inner diameter of 4 mm. In the tests, it was shown that the lean-combustion limits over $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x\text{-BC}$ catalyst with the higher activity were less than that over $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}/\text{TiO}_2$ catalyst at the same flow rate, and the minimum of equivalence ratio (ϕ) was 0.024 under the flow rate of 200 mL/min. The residence time of the mixed gas on the catalyst surface declined with the increasing of flow rate, making the highest surface wall-temperature range shift to the back of catalyst bed. Toluene could maintain self-sustained combustion even when the heat loss was as high as 91.9 %. Combined with the theoretical model, the heat transport of toluene self-sustained combustion in micro-tube was calculated. The self-sustained combustion in a fixed-bed reactor was realized with reducing the upper limit of temperature runaway's impacts for the reactor and catalysts.

Keywords: Self-sustained combustion; Cu-Ce-Zr based catalyst; Toluene; Lean-combustion limit; Heat transfer; Microscale; Fixed-bed

收稿日期: 2019-02-20 修回日期: 2019-05-16

通信作者: 豆宝娟 (1982—), 女, 博士, 副教授, bjdou@tust.edu.cn

第一作者: 赵晨晨 (1994—), 女, 硕士研究生, 847558718@qq.com

基金项目: 中国博士后科学基金面上资助 (2017M623284)

引 言

含碳化合物催化自持燃烧是指催化氧化反应放出的热量使催化剂床层换热条件失衡而产生局部热点,从而导致催化剂床层表面出现热化学飞温后又迅速达到热平衡而实现稳定燃烧的现象[1, 2]。这一过程仅需给反应系统提供产生局部热点的能量,即提供催化燃烧达到点火温度的能量就可以使含碳化合物维持自身的稳定燃烧,完全转化为 CO_2 和 H_2O , 而不再需要输入其他的能量。

催化自持燃烧的飞温现象强化了反应过程中的传热和传质速率,使得反应速率比传统的大尺度反应系统更快[3-7],但飞温容易造成催化剂的烧结甚至反应器的烧毁,从而限制了该技术在固定床反应器中的应用。若能控制飞温时的温度上限,利用自持燃烧技术实现尾气中没有回收价值的中低浓度的挥发性有机化合物(VOCs)的高效降解处理,以满足日益严格的环保排放要求[8, 9],对含 VOCs 的废气治理具有非常重要的意义。

甲烷、丙烷和正丁烷等低碳数直链烷烃在 Pt、Pd 和 Ru 贵金属催化剂作用下的微管自持燃烧已有文献报道[10-15]。在微通道反应器周围增设热回流系统,通过甲烷燃烧产生的高温尾气经过换热器弥补反应器散热引起的部分热损失,可实现甲烷在贵金属催化剂上的自持燃烧[11-13]。但仅通过含碳化合物在催化剂上产生的热量就能实现 VOCs 在较少能源消耗下的自持燃烧还少有文献报道。

本研究在课题组 CO 自持燃烧的研究基础上[16-18],在微管反应器中考察了甲苯在 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}/\text{TiO}_2$ 和 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 两种降解活性不同催化剂上的自持燃烧过程,确定甲苯催化自持的贫燃极限和反应时壁温分布。拟通过对甲苯自持燃烧热量的理论计算,实现甲苯在固定床反应器中的自持燃烧,为开发高效的催化剂实现对中低浓度 VOCs 的节能高效处理提供实验数据和理论支撑。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ -BC 复合氧化物催化剂的制备 采用溶胶凝胶法制备 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ 复合氧化物催化剂。将一定量 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR) 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR) 按比例溶解于去离子水中,加热至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在搅拌状态下将固液比为 3% 的细菌纤维素(BC) [19] 加入到上述溶液中,继续加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 至形成凝胶。上述凝胶放置于室温下老化 48 h,在烘箱中于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h,最后在马弗炉中于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h,即得实验用 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ (CuCZ-BC) 催化剂。

1.1.2 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}/\text{TiO}_2$ 负载催化剂的制备 采用等体积浸渍法制备 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}/\text{TiO}_2$ 负载型催化剂。将与上述催化剂相同计量比的铜、铈、锆硝酸盐溶解在去离子水中,然后将上述溶液缓慢均匀滴加于纳米 TiO_2 上(Evonik 公司)。负载了硝酸盐溶液的 TiO_2 在室温下老化 48 h,在烘箱中 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 后再在马弗炉中于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h 即得实验所用的 $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}/\text{TiO}_2$ (CuCZ/T) 催化剂,其中 CuO 含量为 4%, TiO_2 含量为 88.4%。

制备的催化剂经压片后均筛分为 20~30 目的颗粒备用。

1.2 实验装置和实验方法

1.2.1 催化自持燃烧微管实验装置 研究中选择甲苯为含碳化合物目标物。甲苯催化自持燃烧预实验在石英微管反应装置中进行，如图 1 所示，由反应系统和数据采集系统构成。反应系统主要由石英玻璃（ $\varnothing=6\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ ， $L=200\text{ mm}$ ）制成的微管反应器、甲苯发生器和供气系统构成，其中，燃烧管内催化剂的填充量为 200 mg （ 40 mm ）。数据采集系统主要通过气相色谱（GC 2014，岛津）检测尾气中的甲苯和 CO_2 浓度，通过热像仪（T640，FLIR，USA）测量燃烧管的外壁面温度，测量精度为 $\pm 2\%$ ，K 型热电偶固定在燃烧管出气口处，对催化剂床层温度进行校对。调节玻璃的发射率为 0.87 ，温度误差在 1% 以内。

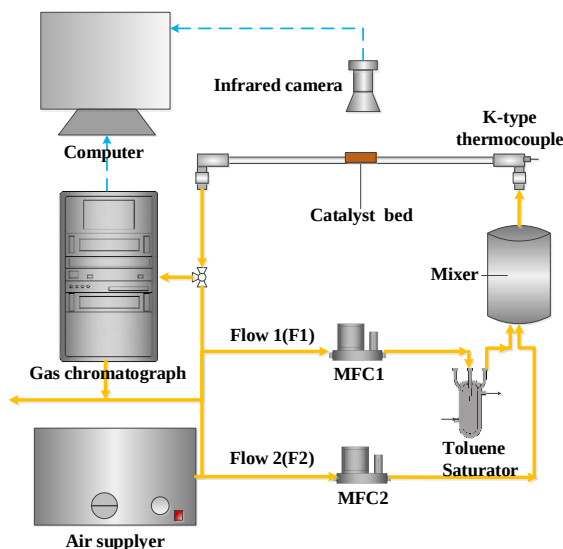


图 1 甲苯催化自持燃烧微管反应实验装置图

Fig.1 Schematic of the experimental set-up for toluene self-sustained combustion in micro-tube

1.2.2 催化自持燃烧贫燃极限的确定 实验用 CuCZ-BC 和 CuCZ/T 催化剂完全降解甲苯的温度 T_{100} 分别为 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ [19]和 $258\text{ }^{\circ}\text{C}$ [20],甲苯催化自持燃烧的贫燃极限是指甲苯在催化剂上能够实现自持燃烧的最低浓度。

实验中通过调节图 1 中的 MFC1（空气夹带甲苯气路）和 MFC2（空气气路）质量流量计示数控制甲苯的进口浓度和混合气流量，甲苯与空气混合气的总流量控制在 $150\text{ mL/min}\sim 350\text{ mL/min}$ （空速为： $6800\text{ h}^{-1}\sim 16000\text{ h}^{-1}$ ），对应的混合气体积通量为 $120\sim 280\text{ L}/(\text{m}^2\text{ min})$ 。在保持稳定进气的条件下采用程序升温将微管反应器壁温预热至略高于实验用催化剂完全降解甲苯的温度后停止加热，然后用热像仪软件（FLIR R & D Software）实时记录燃烧管外壁面温度。燃烧管壁温在 10 min 内变化不超过 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 且高于室温则认为甲苯成功实现了自持燃烧[21]。

图 2 给出了以 CuCZ/T 催化剂为例的自持燃烧贫燃极限的确定过程。如图 2 所示，不同流量下甲苯催化自持燃烧的贫燃极限实验均从 F1 的流量为 20 mL/min 开始，若能成功实现自持燃烧，则减小 F1 气路的流量直至找到甲苯自持燃烧的临界点，获得 ϕ 值，反之亦然。文中用当量比 ϕ （ ϕ =实际燃空比与理论燃空比的比值）表示甲苯自持燃烧的贫燃极限。

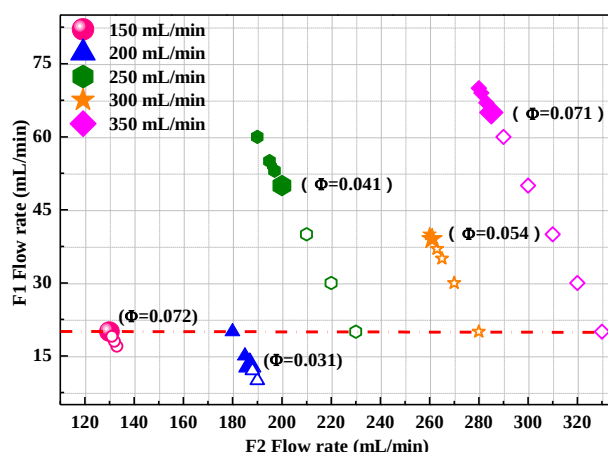


图2 CuCZ/T 催化剂上甲苯自持燃烧贫燃极限实验过程图
(实心符号代表自持燃烧, 空心符号代表未实现自持燃烧)

Fig. 2 Experiment process of lean-combustion limits for toluene self-sustained combustion over CuCZ/T catalyst. (The filled/open symbols illustrate the successful/failed self-sustained combustion.)

1.2.3 催化自持燃烧固定床反应装置 采用预实验获得的甲苯在 CuCZ-BC 和 CuCZ/T 催化剂上的 ϕ 值, 在常规的固定床反应器中[20]考察催化剂的自持燃烧性能。固定床反应器的材质为 304 不锈钢, 规格为 $\varnothing=14$ mm $\times$ 3 mm, L=500 mm。实验条件为: 催化剂填充量为 800 mg, 空速为 12000 h⁻¹, 甲苯进气浓度为 2700 ppm。实验中采用 GC2014 气相色谱仪(日本岛津)在线分析尾气中甲苯和 CO₂ 的浓度。

固定床反应器经程序升温达到催化剂完全降解甲苯的温度后停止加热, 让固定床处于自然冷却状态, 但连续检测尾气中的甲苯和 CO₂ 的浓度。若催化剂在反应器降温至室温的过程中仍能维持甲苯 100% 的转化率, 即认为催化剂实现了甲苯的自持燃烧。

2 结果与讨论

2.1 微管反应器中甲苯催化自持燃烧

2.1.1 不同催化剂上混合气流量对自持燃烧贫燃极限的影响 一般废气中含碳化合物的浓度超过 5000 ppm 应采用回收处理技术, 所以混合气流量太低, 会导致自持燃烧需要的甲苯浓度超过催化氧化处理废气的浓度范围; 流量太高会造成废气带走能量太多而发生热淬灭现象, 所以本研究在微管反应器内确定的实验混合气流量为 150~350 mL/min (空速为 6800 h⁻¹~16000 h⁻¹)。

甲苯在 CuCZ-BC 和 CuCZ/T 催化剂上的自持燃烧贫燃极限如图 3 所示。从图 3 可以看出, 混合气流量相同时, CuCZ-BC 催化剂的贫燃极限均小于 CuCZ/T 催化剂, 这主要与催化剂的活性有关。在自持燃烧的点火阶段, 反应过程与催化氧化反应类似, 反应物在催化剂表面的解离吸附是催化燃烧的速控步[22, 23], 所以在相同的流量下, 活性高的 CuCZ-BC 催化剂促进了甲苯在其表面的解离吸附, 反应速率增加有利于甲苯在较低的 ϕ 值下快速起燃。

从图 3 还可知, 甲苯在 CuCZ/T 和 CuCZ-BC 催化剂上的 ϕ 值均随混合气总流量的增大呈现先减小后增加的趋势, 在流量为 200 mL/min 处均出现最小值, 分别为 0.031 和 0.024。以 CuCZ-BC 催化剂为例, 当

混合气流量从 150 mL/min 增加到 200 mL/min 时, 混合气中甲苯的绝对含量较大, 使得反应放热增加量大于热损失的增加, 所以甲苯自持燃烧的 ϕ 值从 0.061 降低到 0.024。当混合气流量大于 200 mL/min 时, 随着流量的增大, ϕ 值增加, 这是因为催化自持燃烧时, 气相氧和甲苯在催化剂表面存在着竞争吸附关系[24]。随着流量的增大, 混合气中 O_2 分压增加幅度大, 导致甲苯在活性位上的吸附受到阻碍, 这使得甲苯须在更高的分压下才能稳定燃烧; 此外, 随混合气流量的增大, 热损失增加, 所以需要较高浓度的甲苯提供反应热以弥补热量损失而实现自持燃烧。

CuCZ-BC 和 CuCZ/T 催化剂上甲苯自持燃烧的 ϕ 值在 0.02~0.08 之间, 远小于甲烷和正丁烷等低碳数化合物在贵金属 Pt 催化剂的 ϕ 值 ($\phi_{\text{甲烷},\min}=1.0$, $\phi_{\text{正丁烷},\min}=0.4$) [21], 这主要是由于甲苯的燃烧热 ($\Delta H=3905 \text{ kJ mol}^{-1}$) 大于甲烷 ($\Delta H=890.31 \text{ kJ mol}^{-1}$) 和正丁烷 ($\Delta H=2877.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) 的燃烧热。含碳化合物的燃烧热越大, 反应放出的热量也就越多, 能克服相同条件下更多的热量损失。所以含碳化合物的贫燃极限既与催化剂的活性有关, 也与含碳化合物自身的热值有关, 开发低 ϕ 值的催化剂对催化自持燃烧处理含碳化合物废气具有重要的理论和实践意义。

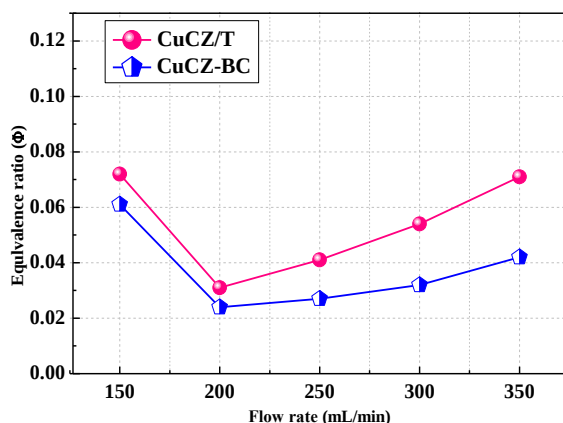


图 3 CuCZ-BC 和 CuCZ/T 催化剂在不同流量下的甲苯催化自持燃烧贫燃极限

Fig.3 Lean-combustion limits of toluene catalytic self-sustaining combustion over CuCZ-BC and CuCZ/T catalysts

2.1.2 壁温分布 为防止自持燃烧实验中飞温导致的催化剂烧结和固定床反应器的烧毁, 实验中用热像仪实时监测石英管壁面的温度分布, 如图 4a 所示。从图 4a 可以看出, 壁温的高温区主要位于距离反应管进气口的 25~65 mm 处, 与催化剂床层所在位置相对应。当混合气流量增大时, 微管反应器的壁温高温区均向反应管后端移动且跨度变宽, 这主要是因为流速的增加, 混合气在催化剂床层表面的停留时间减少, 需要足够的催化剂床层长度以保证反应的进行[25]。

活性低的 CuCZ/T 催化剂壁温高温区受流量影响较大, 壁温的最高点从距离反应管进气口的 31 mm (150 mL/min) 后移至 49 mm (350 mL/min) 处。这与催化剂提供参与反应的活性位点数目有关[19]。CuCZ/T 催化剂活性低, 需要在更长的催化剂床层积累热量以满足点火温度的需求。相比之下, CuCZ-BC 催化剂的活性高, 反应速率快, 从而释放大量的热量以维持自持燃烧状态, 所以受气体流量的影响较小。

从图 4a 还可以看出, 反应器壁温高温区的温度与催化剂的活性有关, 催化剂的活性高, 相应的 ϕ 值就低, 导致壁温高温区的温度低。这一实验结果对在固定床反应器中实现 VOCs 的催化自持燃烧具有重要

的应用价值。

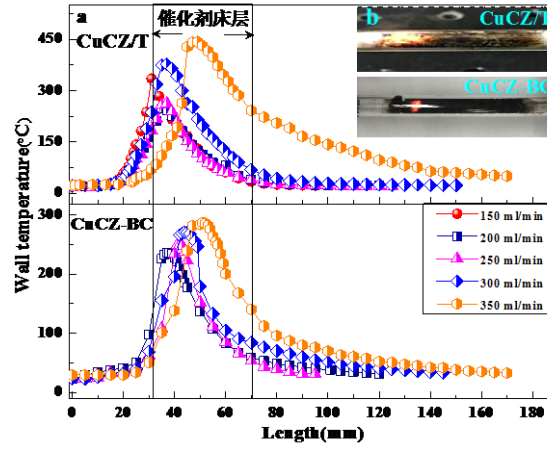


图 4 不同气体流量下的甲苯自持燃烧壁温分布图(a)和反应实况图(b)

Fig. 4 The wall temperature distributions of toluene self-sustained combustion with different flow rates (a) and the diagram of real-time reaction(b)

图 4b 给出了 CuCZ-BC 和 CuCZ/T 催化剂在混合气流量为 300 ml/min 下的自持燃烧实况图(相机拍摄)。从图中可以看出, 自持燃烧时的催化剂表面出现了红色的亮光, 且红色亮光的位置与红外测得的壁温高温区位置相对应。CuCZ/T 催化剂的光亮程度明显高于 CuCZ-BC 催化剂, 这与燃烧管壁温有关。壁温越高, 使得自持燃烧时辐射散热较大, 该现象与 2.1.3 热量衡算的计算结果一致。

2.1.3 热量衡算 稳定的催化自持燃烧与过程的热平衡相关。本研究的散热率 (η) 定义为热损失量 (Q_l) 与总产热量 (Q) 之比, 计算式如式 (1) 所示:

$$\eta = \frac{Q_l}{Q} \times 100 \% \quad (1)$$

其中, Q 的计算公式如式 (2) 所示:

$$Q = \frac{V_{in}}{22.4 \times 60} \times \Delta H \times \frac{T_{\infty}}{T_0} \quad (2)$$

Q_l 为水平放置的微型反应管壁面与环境之间自然对流传热量 (Q_c) 和辐射传热量 (Q_r) 之和。反应达到自持燃烧平衡时, 壁面通过自然对流的方式与外界环境交换的热量可根据牛顿冷却定律计算[26], 计算式如式 (3) 所示:

$$Q_c = \iint \alpha(T_w - T_{\infty})dA = \alpha\pi D \int_0^L (T_w - T_{\infty})dx = \alpha\pi D(T_w - T_{\infty})L \quad (3)$$

对流传热系数 α 可用大空间中流体作自然对流时的特征数关联计算, 在 $10^4 < GrPr < 10^9$ 范围内可用公式 (4) 表示[27]:

$$Nu = 0.53(Gr \cdot Pr)^{0.25} \quad (4a)$$

$$\alpha = Nu \frac{\lambda}{L} \quad (4b)$$

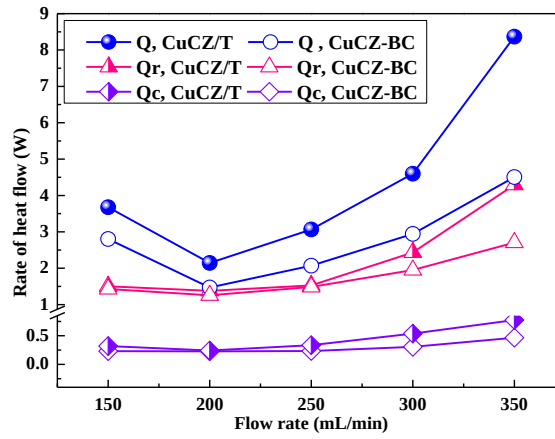
其中, 计算式中的物性参数均取定性温度为膜温下参数。

反应达到自持燃烧平衡时, 壁面的辐射传热可视为黑体辐射传热, 其与外界环境传递的热量可根据玻

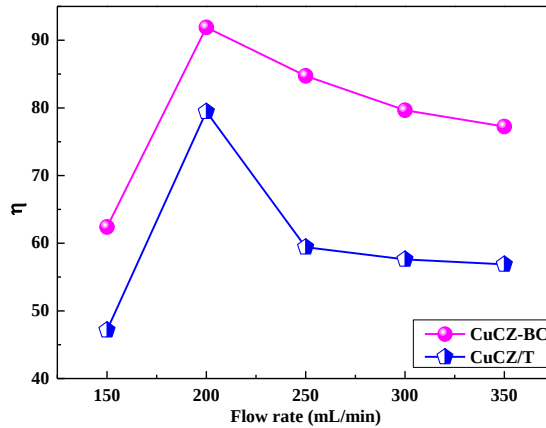
尔兹曼方程计算 Q_r [26]:

$$Q_r = \iint \varepsilon C (T_w^4 - T_\infty^4) dA = \varepsilon C \pi D \int_0^L (T_w^4 - T_\infty^4) dx = \varepsilon C \pi D (T_w^4 - T_\infty^4) L \quad (5)$$

经上述理论计算得到的自持燃烧过程的产热量、反应管壁面与环境之间的传热量随流量的变化规律以及过程的散热率如图 5a 和图 5b 所示。从图 5a 中可以看出，在相同的混合气流量下，CuCZ-BC 催化剂的活性高，相对应的产热量 Q 值也大。催化剂相同时，反应的产热量 Q 与甲苯催化剂自持燃烧时 ϕ 值有关。 ϕ 值越大，反应产生的热量越多。在混合气流量低于 250 mL/min 时，两种催化剂自持燃烧时的自然对流传热量 Q_c 和辐射散热量 Q_r 几乎没有变化，当混合气流量大于 250 mL/min 时， Q_c 和 Q_r 随流量增大而增加，尤其是辐射传热量增加的幅度更为明显。这与催化自持燃烧时燃烧管壁温有关，辐射传热量 Q_r 与 T_w^4 成正比，自然对流传热量 Q_c 与 T_w 成正比。所以壁面温度越高，传热的推动力越大，从而与环境的换热量也就越大。实验时的平均壁温见表 1。



(a) 产热与热损失计算结果



(b) 散热率

图 5 不同混合气流量下甲苯催化自持燃烧的热量衡算

Fig.5 Heat balance of toluene catalytic self-sustained combustion under different flow rate

由图 5b 的散热率 η 与流量的变化规律可以看出，随着流量增大， η 值先增大后减小，这主要是由于当

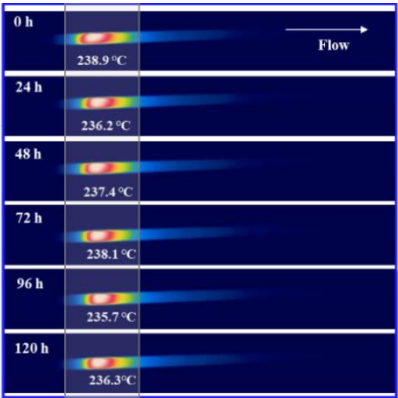
混合气流量小于 250 mL/min 时，热损失基本趋于稳定，此时的 η 值与产热量 Q 成反比关系；随着混合气流量继续增大， Q 增大的幅度大于 Q_1 增大的幅度，使得 η 值逐渐减小。

表 1 不同混合气流量下甲苯催化自持燃烧时的微管反应器的平均壁温

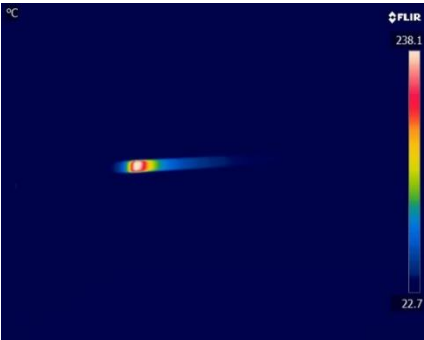
Table 1 Mean wall temperature of micro-tube for toluene catalytic self-sustained combustion under different flow rate

流量(mL/min) 平均壁温(K) 催化剂					
	150	200	250	300	350
CuCZ-BC	406.9	397.3	409.8	432.2	462.4
CuCZ/T	410.8	409.4	412.0	486.8	511.6

微管反应器的比表面积与体积比约为 500 m⁻¹，比传统的燃烧室大 2 个数量级，从而加快了热量散失的速率[26]。由图 5b 的散热率结果可知，CuCZ-BC 催化剂在混合气流量为 200 mL/min 时的散热率高达 91.9%。如此高的散热率，在传统大尺度反应器中要想维持甲苯的燃烧状态，必须要有外界热量的补充。而微管反应器中之所以能维持稳定的自持燃烧，是因为催化剂的存在提高了甲苯燃烧的产热速率，使得其在热损失高出传统大尺度反应器很多倍的情况下仍能稳定自持燃烧[18,28]。



(a) 壁温分布图



(b) 红外壁温全景图(72 h)

图 6 甲苯催化自持燃烧稳定性实验

Fig.6 Stability experiment for toluene self-sustained combustion

2.1.4 甲苯催化自持燃烧的稳定性研究 在微管反应器内对活性较高的 CuCZ-BC 催化剂进行了 120 h 的甲苯催化自持燃烧稳定性实验，气相色谱检测结果证明甲苯转化率在 120 h 内一直保持在 100 %，并未出现催化剂失活现象。实验过程中壁温随时间的变化关系如图 6a 所示，图 6b 给出了实验在 72 h 时的红外壁温全景图。从图 6a 中可以看出，微管反应器的壁面温度在 120 h 的稳定性实验过程中，一直保持在 237 ± 2 °C 之间。稳定性实验说明本研究的催化剂能够维持甲苯自持燃烧的稳定性，若能将微管反应器的催化自持燃烧推广应用到传统大尺度反应器，对实现尾气中低浓度 VOCs 的节能高效处理具有非常重要的意义。

2.2 固定床反应器中甲苯催化自持燃烧

微管反应器的实验结果证明，催化剂的活性越高，甲苯自持燃烧的贫燃极限越低，反应能很快达到一个剧烈反应放热的状态，在较低温度时即可实现自持燃烧。在微管反应的基础上，在固定床反应器中对 CuCZ/T 和 CuCZ-BC 催化剂作用下的甲苯自持燃烧进行了研究，实验结果 ($\phi=0.031$) 如图 7 所示。当甲苯转化率为 100 % 时对应的温度定义为完全燃烧温度 (T_{co})。从图 7 可明显看出，CuCZ/T 及 CuCZ-BC 催化剂的 T_{co} 分别为 240 °C 和 210 °C。值得注意的是，在冷却过程中，即使固定床反应器温度降至 50 °C 以下，甲苯转化率仍保持在 100 %，证明甲苯在此条件下能够依靠自身反应释放的热量维持燃烧。

VOCs 催化自持燃烧过程可分为三步，第一步为诱导阶段（甲苯转化率低于 10 %），催化剂表面处于低温状态下的催化燃烧状态，所消耗的反应物能够很快的通过内扩散得到补充[29]；随着 VOCs 转化率的进一步增加，反应产生的热量大于反应过程中释放的热量，热量累积促使温度和反应速率随之增加，即进入第二步起燃阶段（甲苯转化率为 10 %~50 %），VOCs 在较高表面温度下燃烧，转化率上升较快，所消耗的反应物不能够完全通过内扩散得到补充，在该阶段完成了甲苯自持燃烧的点火过程；随后产生飞温，反应进入第三阶段（自持催化燃烧阶段），燃烧反应速率几乎不随温度变化而变化，而取决于 VOCs 和 O_2 向催化剂表面扩散的速率[30]。VOCs 催化氧化反应只要维持在自持催化燃烧阶段，即可仅依靠反应本身放出的热量维持燃烧，不再需要外界提供热量。

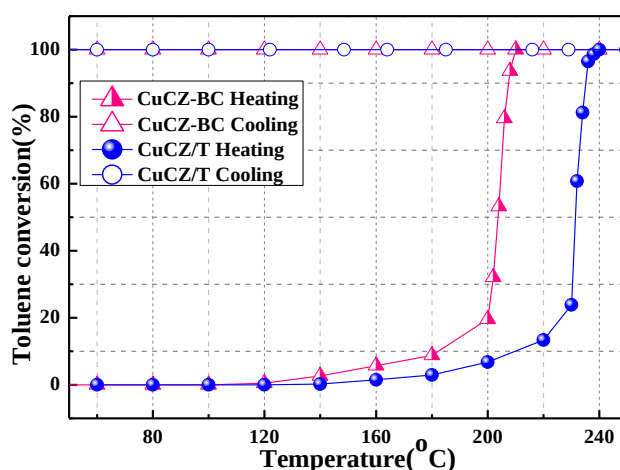


图 7 甲苯自持燃烧的固定床实验结果 ($\phi=0.031$)

Fig.7 Experiment of toluene self-sustained combustion in a fixed-bed reactor ($\phi=0.031$)

3 结 论

在微管反应器催化自持燃烧实验结果和理论计算的基础上,本研究实现了甲苯在固定床反应器中的自持燃烧,得到结论如下:

(1) 甲苯催化自持燃烧的贫燃极限与催化剂的活性和含碳化合物的热值有关。催化剂的活性越高,含碳化合物的热值越高,贫燃极限的 ϕ 值越小。开发高效的催化剂将进一步降低甲苯的贫燃极限,有助于拓宽催化自持燃烧的应用范围。

(2) 催化剂提高了甲苯燃烧的产热速率,在微型燃烧反应器散热率高达 91.9 % 的情况下,仍能实现 120 h 的稳定自持燃烧。

(3) 催化自持燃烧的反应器壁温受催化剂活性的影响,催化剂的活性越高,相应的 ϕ 值越小,反应器壁温的高温区温度越低,这一实验结果对在固定床反应器中实现 VOCs 的催化自持燃烧具有重要的应用价值。

符 号 说 明

C ——石英反应管的发射率, 0.87

D ——反应管外径, m

ΔH ——甲苯的燃烧热, 3905 kJ/mol

Gr ——格拉晓夫数, $Gr = \frac{L^3 \times \beta \times g \times \Delta T}{\nu^2}$

L ——特征长度, 可取反应管总长度, m

Pr ——普朗特数, $Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda}$

Q ——总产热量, W

Q_c ——自然对流传热量, W

Q_r ——辐射传热量, W

Q_l ——热损失量, W

T_0, T_∞ ——分别为标态下的温度和环境的温度, K

T_w ——反应管外壁面的平均温度, K

V_{in} ——单位时间内甲苯的进气量, mL/min

α ——管壁与环境之间的自然对流传热系数, W/(m² · K)

ε ——黑体辐射常数, 5.67×10⁻⁸ W/(m² · K⁴)

η ——散热率, %

参考文献

- [1] Bijjula K, Vlachos D G. Catalytic ignition and autothermal combustion of JP-8 and its surrogates over a Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33(2): 1801-1807.

- [2] Bin F, Wei X L, Li T, et al. Self-sustained catalytic combustion of carbon monoxide ignited by dielectric barrier discharge[J]. *Proceeding of the Combustion Institute*, 2017, 36(3): 4193-4200.
- [3] Chen J J, Yan L F, Song W Y, et al. Effect of heat and mass transfer on the combustion stability in catalytic micro-combustor[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 131: 750-765.
- [4] 李军伟, 钟北京. 甲烷/氧气在微细直管内的燃烧和散热研究[J]. *燃料科学与技术*, 2008, 14(3): 199-204.
Li J W, Zhong B J. Investigation on methane/oxygen combustion and heat loss in micro-tube[J]. *Journal of combustion science and technology*, 2008, 14(3): 199-204.
- [5] Wang Y F, Yang W J, Zhou J H, et al. Heterogeneous reaction characteristics and their effects on homogeneous combustion of methane/air mixture in micro channels I. Thermal analysis[J]. *Fuel*, 2018, 234: 20-29.
- [6] Wang Y F, Yang W J, Zhou J H, et al. Heterogeneous reaction characteristics and its effects on homogeneous combustion of methane/air mixture in microchannels II. Chemical analysis[J]. *Fuel*, 2019, 235: 923-932.
- [7] Yan Y F, Wu G G, Huang W P, et al. Numerical comparison study of methane catalytic combustion characteristic between newly proposed opposed counter-flow micro-combustor and the conventional ones[J]. *Energy*, 2019, 170: 403-410.
- [8] 中华人民共和国生态环境部, 关于征求《制药工业大气污染物排放标准(征求意见稿)》国家环境保护标准意见的函.
http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201705/t20170531_415077.htm.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Letter on soliciting opinions on national environmental protection standards for "Emission standard of air pollutions for pharmaceutical industry (draft)".
http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201705/t20170531_415077.htm.
- [9] 中华人民共和国生态环境部, 关于印发《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》的通知.
http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201709/t20170919_421835.htm.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Notice on the issuance of "13th five-year plan for the prevention and control of volatile organic compounds". http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201709/t20170919_421835.htm.
- [10] Yang W J, Wang Y F, Zhou J H, et al. Catalytic self-sustaining combustion of the alkanes with Pt/ZSM-5 packed bed in a microscale tube[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 158: 30-36.
- [11] Scarpa A, Pirone R, Russo G, et al. Effect of heat recirculation on the self-sustained catalytic combustion of propane/air mixtures in a quartz reactor[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156: 947-953.
- [12] Specchia S, Tacchino S, Specchia V. Facing the catalytic combustion of CH₄/H₂ mixtures into monoliths. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 167(2): 622-633.
- [13] Yan Y F, Pan W L, Zhang L, et al. Numerical study of the geometrical parameters on CH₄/air premixed combustion in heat recirculation micro-combustor[J]. *Fuel*, 2015, 159: 45-51.
- [14] Spadaccini C M, Zhang X, Cadou C P, et al. Preliminary development of a hydrocarbon-fueled catalytic micro-combustor[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2003, 103(1-2): 219-224.
- [15] Zhang Y C, Pan J F, Tang A K, et al. Effects of inlet parameters on combustion characteristics of premixed CH₄/Air in micro channels[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(3): 824-834.
- [16] Bin F, Wei X L, Li B, et al. Self-sustained combustion of carbon monoxide promoted by the Cu-Ce/ZSM-5 catalyst in CO/O₂/N₂ atmosphere[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 162: 282-288.
- [17] Zhao C C, Hao Q L, Zhang Q, et al. Catalytic self-sustained combustion of toluene and reaction pathway over Cu_xMn_{1-x}Ce_{0.75}Zr_{0.25}/TiO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 56: 66-74.
- [18] Bin F, Kang R N, Wei X L, et al. Self-sustained combustion of carbon monoxide over CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_x catalyst: Stability operation and reaction mechanism[J]. *Proceeding of the Combustion Institute*, 2019, 37(4): 5507-5515.
- [19] 杨青, 郝庆兰, 闫宁娜, 等. 溶胶凝胶法由细菌纤维素制备 CuCe_{0.75}Zr_{0.25}O_x 复合氧化物及其低温催化降解甲苯性能[J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(11): 1401-1408.

- Yang Q, Hao Q L, Yan N N, et al. Preparation of $\text{CuCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_x$ composite by bacterial cellulose promoted sol-gel method and its catalytic performance in the toluene degradation at low temperature[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45(11): 1401-1408.
- [20] Dou B J, Li S M, Liu D L, et al. Catalytic oxidation of ethyl acetate and toluene over Cu-Ce-Zr supported ZSM-5/ TiO_2 catalysts[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(59): 53852-53859.
- [21] 王业峰, 周俊虎, 赵庆辰, 等. 甲烷与正丁烷微小尺寸催化燃烧性能比较[J]. *化工学报*, 2017, 68(3): 896-902.
- Wang Y F, Zhou J H, Zhao Q C, et al. Comparison of catalytic combustion of methane and n-butane in microtube[J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(3): 896-902.
- [22] Muhammad S K, Shaikh A R, Mohammad M H. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 140: 117-137.
- [23] Xin Y X, Wang H, Law C K. Kinetics of catalytic oxidation of methane, ethane and propane over palladium oxide[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(4): 1048-1054.
- [24] 张薇薇. 甲苯在 SBA-15 上的吸附与催化性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- Zhang W W. Study on adsorption/catalytic properties of toluene over SBA-15[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [25] Terracciano A C, Oliveira S D, Molina D V, et al. Effect of catalytically active $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ coating on the heterogeneous combustion of methane within MgO stabilized ZrO_2 porous ceramics[J]. *Combustion and Flame*, 2017, 180: 32-39.
- [26] Li J W, Zhong B J. Experimental investigation on heat loss and combustion in methane/oxygen micro-tube combustor[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2008, 28: 707-716.
- [27] 谭天恩. 化工原理 (上册) [M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2013, 170-191.
- Tan T E. Unit operations of chemical engineering (Book one) [M]. 4th ed. Beijing: Chemical Press, 2013, 170-191.
- [28] 徐侃. 微小尺寸燃烧中淬熄距离和贫燃极限的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011.
- Xu K. Study of quenching distance and lean-burn extinction limit in mini-scale combustion[D]. Hefei: University of science and technology of China, 2011.
- [29] 陈俊杰, 王谦. 微尺度催化燃烧的研究进展[J]. *应用化工*, 2008, 37(11): 1376-1380.
- Chen J J, Wang Q. Research progress of micro-scale catalytic combustion[J]. *Applied Chemical Industry*, 2008, 37(11): 1376-1380.
- [30] 王宇豪. 基于 $\text{CuCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_y$ 系列催化剂的一氧化碳自持燃烧的研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2016.
- Wang Y H. Investigation of Carbon Monoxide Self-sustained Combustion Based on $\text{CuCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_y$ Series Catalysts[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2016.