

微纤包结细粒子结构化微燃烧器的 催化燃烧性能

李剑锋,王苗苗,杨九龙,路 勇,何鸣元

(华东师范大学化学系,上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室,上海 200062)

摘要:具有三维微米孔道的烧结 Ni 微纤包结 Pt/Al₂O₃ 细粒子催化剂复合材料结构化于毫米尺度流道中的微催化燃烧器,可以作为微型吸热反应的热量来源。考察了操作条件及 Pt 负载量对微燃烧器中氢气/空气催化燃烧性能的影响,并对催化剂进行了表征。结果表明处于爆炸极限内的氢气催化燃烧反应可以在微燃烧器中安全进行,过高 Pt 负载量会降低催化燃烧性能。在反应温度 83℃,体积空速 2.0×10⁵ h⁻¹,氢气入口摩尔分数 28.5%,负载 5% 质量分数 Pt 的条件下,氢气转化率高达 92.2%。

关键词:烧结微纤;细粒子;微燃烧器;氢气;催化燃烧

中图分类号:TQ038;TM911.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)09-0029-03

Performance of micro-fiber entrapped fine particulates structured micro catalytic combustor

LI Jian-feng, WANG Miao-miao, YANG Jiu-long, LU Yong, HE Ming-yuan

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry,
East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: A micro catalytic combustor was studied as a heat source for micro scale endothermic reactor, which is made from inserting sintered Ni micro-fiber entrapped fine particulates Pt/Al₂O₃ catalyst in a millimetric scale reaction chamber. The catalytic combustion performance of H₂/Air under different experimental conditions and Pt loading has been investigated and the structure and properties of catalysts were characterized. The results showed that the normally highly explosive reaction of H₂/air could be conducted in this micro catalytic combustor with inherently safe operation, and over Pt loading would decrease catalytic combustion performance. At 83℃ and 2.0×10⁵ h⁻¹ with 28.5mol% H₂ inlet concentration and 5wt% Pt loading, hydrogen conversion can still be over 92.2%.

Key words: sintered microfiber; fine particulates; microcombustor; hydrogen; catalytic combustion

微反应技术因具有强化传质传热,结构简单,无放大效应,操作条件易于控制和安全可靠等优点,而被公认为化学工程学科新的方向之一。氢气/氧气反应在常规尺度下有很宽的爆炸极限,但在微通道燃烧器中可以安全进行^[1-2]。Pt 催化剂上氢气催化燃烧是许多化工过程能量回收利用的一个重要环节;同时在室温下起燃、不需要气化和预热装置的特点,对用于质子交换膜燃料电池(PEMFC)的移动制氢反应器的微型化和高度集成非常重要,并能有效利用含氢的阳极尾气作为制氢反应器的热量来源^[3-4]。烧结金属微纤结构化细粒子复合材料,是一种发展过程强化和微反应技术的新结构和新材料^[5],具有大空隙率三维微米孔结构和大的面积体积比,有利于传质和传热;金属纤维网络具有高导热系数,有利于床层温度均匀和快速移热。笔者将具有三维微米孔道的烧结微纤复合材料结构化在毫米

尺度流道中,集成催化燃烧供热、微换热及甲醇重整反应一体式移动制氢微反应器,考察了微燃烧器中操作条件及 Pt 负载量对氢气催化燃烧性能的影响。

1 实验部分

1.1 烧结金属微纤复合材料的制备及微反应器结构

将 5 g 直径 8 μm、长 2~3 mm 的 Ni 纤维,8.33 g 60~80 目的 Al₂O₃ 颗粒和 1.67 g 纤维素,加入 1 L 水中打浆,在纸页成型器上制成薄层滤饼,干燥、氧化烧除纤维素后,于 H₂ 气氛中 950℃ 焙烧 1 h,使 Ni 纤维相互烧结,形成 Al₂O₃ 束缚在 Ni 纤三维网络结构中的结构化载体材料,质量组成为: Ni 纤 55.1%, Al₂O₃ 颗粒 44.9%。取一定量 H₂PtCl₆ 溶液初湿浸渍于载体上,干燥后,在 500℃ 焙烧 3 h,制成烧结 Ni 纤包结不同 Pt 负载量的 Pt/Al₂O₃ 细粒子的整体式催化燃烧催化剂。

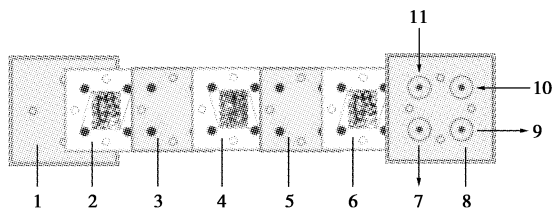
收稿日期:2007-05-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20590366,20573036);上海市科学技术委员会重大项目(05DJ14002);华东师范大学 2007 年优秀博士研究生培养基金资助

作者简介:李剑锋(1978-),男,博士生;路勇(1970-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事多相催化和化工过程强化与微反应技术方面的研究,通讯联系人,021-62233424, ylu@chem.ecnu.edu.cn。

1.2 微燃烧器结构

集微催化燃烧供热、微换热及甲醇重整反应一体式移动制氢微反应器结构如图1所示,由2个催化燃烧通道片、1个重整反应通道片、换热板及上下盖板组成。微催化燃烧器作为热量来源为微型吸热的重整反应通道供热,通道的催化剂放置区尺寸均为 $10.0\text{ mm} \times 13.0\text{ mm} \times 1.0\text{ mm}$ 。中间换热板为厚度 0.1 mm 的不锈钢薄片。



1—下盖板;2,6—催化燃烧通道;3,5—换热板;4—重整反应通道;
7—燃烧产物出口;8—上盖板;9—重整产物出口;
10— H_2 /空气入口;11— $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ 入口

图1 一体式移动制氢微反应器结构图

1.3 微燃烧器内氢气催化燃烧反应评价

氢气和空气分别经气体质量流量控制器进入微燃烧器,2个催化燃烧通道装填 0.132 g 烧结Ni纤包结 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 细粒子的整体式燃烧催化剂,流道内体积组成为:Ni纤 2.7% , $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒 20.5% ,空隙率 76.8% 。出口尾气用GC102AT气相色谱分析,5A分子筛柱, 3.0 m ,热导池检测器,以消耗的氧量计算氢气转化率。在燃烧器入口和出口放置热电偶测量反应温度。

1.4 催化剂表征

将 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 细粒子催化剂从烧结Ni纤三维网络中取出进行表征。在Autosorb 3B型比表面和孔径分布测定仪(Quantachrome)上, 88 K 条件下测定平均孔径。在ChemBET 3000型动态化学吸附仪(Quantachrome)上进行CO脉冲测试,催化剂用量 0.10 g ,纯氢中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 完全还原后,He载气中降至室温,用定量管脉冲含 10% CO的CO与 N_2 混合气,吸附饱和后计算表面Pt吸附的CO量,从而测定单位质量催化剂表面Pt原子数和Pt的分散度。

2 结果与讨论

2.1 操作条件的影响

微反应器催化燃烧通道中装填Ni纤包结纯 Al_2O_3 颗粒载体的空白实验表明,在氢气入口摩尔浓度 28.5% ,体积空速(反应混合气流量/ Al_2O_3 颗粒体积) $1.2 \times 10^5/\text{h}$,温度 $20 \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,氢气和氧气

不发生反应。在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中Pt负载量为 5% 质量分数时,考察了操作条件对氢气催化燃烧反应的影响。

体积空速 $0.58 \times 10^5/\text{h}$ 时,不同温度下氢气入口摩尔浓度对反应的影响如图2。快速、强放热、具有很宽爆炸极限的氢气催化燃烧反应,在微反应器的催化燃烧通道中,氢气入口体积分数从 10% 到 32% 的范围内都可以安全稳定进行。毫米级特征尺度的微催化燃烧通道具有传递路径短和大面积体积比的特性,这些特征会引起反应器壁面对气相自由基的捕获,从而导致气相氢气燃烧反应的完全熄灭^[6];高导热性的金属Ni纤三维网络,作为热量传递载体,能迅速消除反应热点,使催化床层温度均匀稳定,以至在非常高的温度下,微催化燃烧反应器都可以安全操作。并且随氢气入口浓度的增加,氢气转化率迅速下降,具有很强的氢气入口浓度抑制效应,这种自抑制是因为氢气比氧气在Pt表面吸附更强,氢分压的增加,使Pt活性中心被过多的氢原子所覆盖、毒化引起的^[7]。

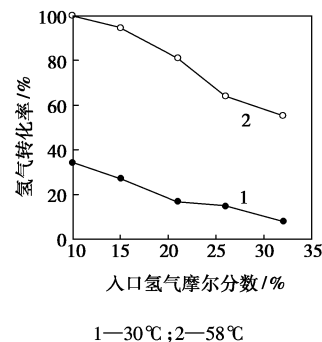


图2 氢气入口摩尔浓度的影响

图3是在体积空速 $0.58 \times 10^5/\text{h}$,不同氢气入口浓度条件下反应温度的影响。反应温度的不断升高,氢气转化率快速增加。随氢气入口浓度的增加,氢气达到 100% 转化的温度不断升高,这也说明反应具有很强的氢气浓度抑制效应。

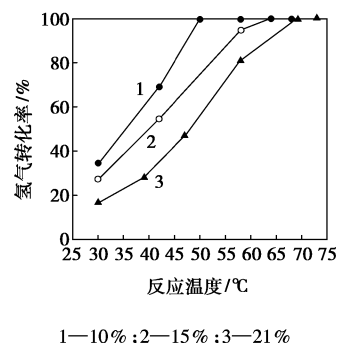
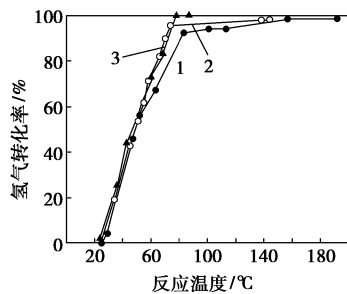


图3 反应温度的影响

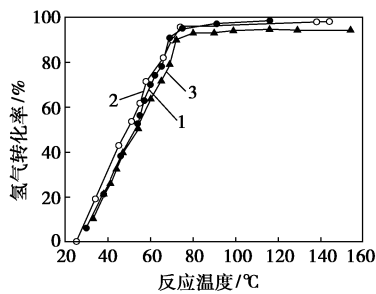
图4给出了在氢气入口体积分数28.5%,温度20~200℃范围内空速对氢气转化率的影响。在低反应温度下(小于55℃),增加空速对氢气转化率影响很小,催化燃烧反应速率远低于传质速率,反应处于动力学控制区;随着反应温度的升高,表面催化燃烧反应速率迅速加快,反应由动力学控制逐渐进入动力学和扩散传质联合控制区;高的反应温度下(大于80℃),表面催化反应速率远大于传质速率,反应处于扩散传质控制区,随空速的增加,氢气转化率逐渐减小。在高氢气入口体积分数28.5%、空速 2.0×10^5 /h、反应温度83℃时,微催化燃烧通道出口氢气转化率高达92.2%。



空速/ $\times 10^5$ h: 1—2.0; 2—1.2; 3—0.58

图4 反应空速的影响

2.2 Pt 负载量的影响



Pt 负载质量分数: 1—3%; 2—5%; 3—8%

图5 Pt 负载量的影响

图5是在氢气入口体积分数28.5%、体积空速 1.2×10^5 h⁻¹、温度20~160℃范围内,不同Pt负载量对氢气转化率的影响。低反应温度下,5%(质量分数,下同)Pt/Al₂O₃催化剂上氢气转化率稍高于3%和8%Pt/Al₂O₃的,而在高反应温度时3%Pt/Al₂O₃上氢气转化率最高。反应温度从低到高,氢气催化燃烧反应从动力学控制区到传质和动力学联合控制区到传质控制区逐渐转变;低温时反应处于动力学控制区,催化剂表面的活性Pt量对反应起决定作用,5%Pt/Al₂O₃催化剂上每克表面暴露的活性Pt原子数稍高(见表1),其催化活性也稍好;在高温条件下,反应速率远大于传质速率,扩散传质成为

反应的速度决定步骤,随Pt负载量的增加,催化剂表面Pt的分散度迅速降低,过多的Pt颗粒发生团聚,在表面聚集引起催化剂平均孔径减小,降低了H₂和O₂在催化剂颗粒孔道内的扩散速度,使催化燃烧活性下降。

表1 催化剂的BET和CO脉冲表征结果

不同Pt负载量 催化剂	平均孔径/ nm	Pt分散度/ %	每克催化剂 表面Pt原子数
3% Pt/Al ₂ O ₃	24.9	30.3	2.80×10^{19}
5% Pt/Al ₂ O ₃	21.7	18.8	2.90×10^{19}
8% Pt/Al ₂ O ₃	21.8	11.4	2.81×10^{19}

3 结语

烧结Ni微纤包结Pt/Al₂O₃细粒子催化剂复合材料结构化于毫米尺度流道的微催化燃烧器,具有微米级孔道尺寸和大的面积体积比,使爆炸极限范围很宽和强放热的氢气催化燃烧能安全稳定进行,可以集成为移动制氢微反应器的热量来源之一。微燃烧器中氢气/空气催化燃烧反应有很强的氢气入口浓度抑制效应;反应温度对催化燃烧性能的影响非常显著,随温度的升高,反映逐渐从动力学控制到传质和动力学联合控制到传质控制转变;Pt负载量提高,并没有增加Pt/Al₂O₃上表面活性Pt数量,反而使大量Pt颗粒团聚,引起催化剂平均孔径减小,降低高温下催化剂的燃烧活性。

参考文献

- [1] Norton D G, Wetzel E D, Vlachos D G. Fabrication of single-channel catalytic microburners: Effect of confinement on the oxidation of hydrogen/air mixtures[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(16): 4833-4840.
- [2] Vesper G. Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor[J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(4): 1265-1273.
- [3] Ryi S-K, Park J-S, Choi S-H, et al. Novel micro fuel processor for PEM-FCs with heat generation by catalytic combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 113(1): 47-53.
- [4] Janicke M T, Kestenbaum H, Hagedorf U, et al. The controlled oxidation of hydrogen from an explosive mixture of gases using a microstructured reactor/heat exchanger and Pt/Al₂O₃ catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 191(2): 282-293.
- [5] Lu Y, Wang H, Liu Y, et al. Novel microfibrillar composite bed reactor: High efficiency H₂ production from NH₃ with potential for portable fuel cell power supplies[J]. *Lab on a Chip*, 2007, 7(1): 133-140.
- [6] Chattopadhyay S, Vesper G. Heterogeneous-homogeneous interactions in catalytic microchannel reactors[J]. *AIChE Journal*, 2006, 52(6): 2217-2229.
- [7] Vlachos D G, Bui P-A. Catalytic ignition and extinction of hydrogen: comparison of simulations and experiments[J]. *Surface Science*, 1996, 364(3): L625-L630. ■