

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201909015



# 多孔介质内高浓度过氧化氢 催化分解的数值模拟

缪 骋, 姚 瑜, 乐 其 河, 张 素 芝

(华侨大学 机电及自动化学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 利用流体力学与化学动力学相结合的方法,探索高浓度过氧化氢在多孔介质(银网或复合离子催化剂)内的分解反应机理.采用 Fluent 流体仿真软件模拟过氧化氢在使用银网作为催化剂的催化床内的分解反应,分析过氧化氢的分解温度场分布及反应物和产物的组分分布等,讨论不同尺寸、质量流量和壁面条件对温度场和组分分布的影响.结果表明:数值仿真能够较真实地反应过氧化氢的催化分解过程,可为进一步的试验提供可靠的理论依据.

**关键词:** 过氧化氢; 多孔介质; 化学动力学; 流体力学; 催化分解; 催化床

**中图分类号:** O 643; V 511      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-5013(2020)05-0631-07

## Numerical Simulation of Catalytic Decomposition of High Test Hydrogen Peroxide Within Porous Media

MIAO Cheng, YAO Yu, LE Qihe, ZHANG Suzhi

(College of Mechanical Engineering and Automation, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** In combination of the hydrodynamics and the chemical kinetics, the decomposition mechanism of high test hydrogen peroxide in the porous media (silver mesh or composite ion catalyst) is explored. Fluid simulation software Fluent is employed to simulate the decomposition of hydrogen peroxide in the catalyst bed of the silver mesh. The decomposition temperature field distribution of hydrogen peroxide and the component distribution of reactants and products are analyzed. The effects of different sizes, mass flows and wall conditions on the temperature field and composition distribution are discussed. The results reveal that the numerical simulation can present the catalytic decomposition process of hydrogen peroxide well, which provides reliable theoretical basis for the further experiments.

**Keywords:** hydrogen peroxide; porous media; chemical kinetics; hydrodynamics; catalytic decomposition; catalytic bed

高浓度过氧化氢(high test hydrogen peroxide, HTP)是一种高能液体,分子式为  $H_2O_2$ ,其分解后的产物为水和氧气<sup>[1]</sup>.作为航天推进剂,过氧化氢具有毒性低、密度高等特性,成为航空航天领域第一个被广泛使用的单组元推进剂<sup>[2]</sup>,在环保意识日益加强的今天尤其受到人们的关注.以 HTP 作为推进剂是航天动力装置的一种重要类型,早在 1938 年德国人 Hellmuth Walter 就利用 80%~82%的过氧化氢

**收稿日期:** 2019-09-12

**通信作者:** 缪骋(1991-),男,助理实验师,主要从事电液元件工艺设计和仿真的研究. E-mail: xmmiaocheng@163.com.

**基金项目:** 福建省自然科学基金资助项目(2017J01087, 2018J01068);福建省高校产学研重大项目(2017H6013, 2019H6015);华侨大学实验教学与管理改革项目(SY2019Z012)

驱动 2200lbf 的 ATO(助推起飞装置)和 400 hp(298 kW)的潜艇涡轮机. 另外,HTP 推进剂还有许多成功的应用案例,如第二次世界大战期间德国的 V-2 火箭,二战后前苏联的 P-1,P-2,P-5M 火箭,美国的“红石”(Redstone)、“丘比特”(Jupiter)、“维金”(Viking)火箭及飞行速度达  $6.7\text{ Ma}(2\,278\text{ m}\cdot\text{s}^{-1})$  的 X-15 型试验飞行器 and 我国 DF-1 型、DF-2 型导弹等.

在任何利用过氧化氢作为推进剂的推进系统中,为了给推进系统提供充足的燃气,必须使过氧化氢能够快速分解,而过氧化氢在常温下的正常分解较慢,必须借助催化剂使其快速分解. HTP 的催化剂主要有三大类:银网催化剂、贵金属催化剂和过渡金属氧化物(如高锰酸钾)催化剂等<sup>[3-6]</sup>. 银网催化剂由于性能稳定,不易烧结、破碎,且活性组分不易流失等优点<sup>[7-8]</sup>,尤其适用于大流量高床载的系统,在过氧化氢的催化系统中被广泛应用. 由于催化剂的制备周期较长,且受材料来源的限制,比较流行采用数值仿真来获得过氧化氢的分解特性,既方便快捷,又能节省资源和时间.

目前,对于过氧化氢的数值模拟的研究不多,Zhao 等<sup>[9]</sup>进行过氧化氢可节流催化剂混合动力火箭发动机在推力调节过程的仿真和试验研究,建立了非稳态仿真模型;Plumlee 等<sup>[10-11]</sup>在其低温共烧陶瓷(LTCC)包装技术的微喷嘴技术中也提到使用 Fluent 对过氧化氢的分解进行仿真研究. 银网催化床可以认为是多孔介质<sup>[12]</sup>. 王弘扬等<sup>[13]</sup>分析了基于多孔介质模型的快堆蒸汽发生器热工水力特性,对多孔介质控制方程的阻力源项和能源项进行求解;姚彦贵等<sup>[14]</sup>对基于多孔介质模型开发的核电蒸汽发生器三维热工水力进行数值模拟;胡伟<sup>[15]</sup>基于丝网多孔介质孔隙通道数值分析,研究了不同几何参数的丝网多孔介质通道内的流阻特性、黏性阻力与惯性阻力等的变化特性.

上述的研究基本没有考虑过氧化氢的流动性对反应过程的影响. 鉴于此,本文拟采用 Fluent 仿真软件,将流体力学模型与化学动力学模型相结合,并将银网作为多孔介质进行处理,分析高浓度过氧化氢在银网催化剂床上分解的温度场及各组分的分布场;然后,通过研究不同参数对流场分布的影响,来获得催化剂床的最优设计参数.

## 1 过氧化氢催化分解的动力学模型

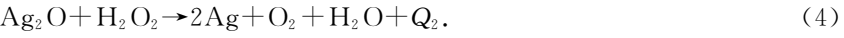
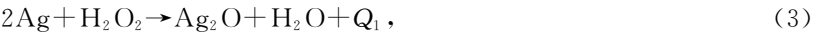
过氧化氢的热力学分解方程式为

$$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})+\text{O}_2(\text{g})+2.9\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1},\tag{1}$$

$$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})+1.6\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}.\tag{2}$$

其中:方程(1)是反应后的水以液态形式存在,此时反应释放的热量为  $2.9\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;方程(2)是反应后的水以气态形式存在,此时反应释放的热量为  $1.6\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

一般认为,过氧化氢在银网催化剂下发生以下两步反应:



其反应的动力学方程为

$$-\frac{\text{d}[\text{H}_2\text{O}_2]}{\text{d}t}=k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Ag}].\tag{5}$$

式(5)中: $k$  是反应常数.

按照文献[4]的叙述,考虑到催化床的面积/体积比率及催化剂的活化能,其动力学方程为

$$-\frac{\text{d}[\text{H}_2\text{O}_2]}{\text{d}t}=A\cdot\text{e}^{\frac{-E}{RT}}[\text{H}_2\text{O}_2].\tag{6}$$

式(6)中: $A$  为催化床的面积和体积的比率; $E$  是催化剂的活化能; $T$  是反应过程中的温度, $K$ ; $R$  是气体常数,一般取  $8.314\text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ .

此处采用过氧化氢的一步总包反应,分解反应假设发生在流体项,为体积反应,而不是在多孔介质表面(因为多孔介质被设定成具有一定体积力的流体).

材料物性选择的正确与否直接关系到模拟结果的好坏及正确性. 此处的银网催化剂看作是多孔介质,按照文献的一般说明,需要保持其孔隙率在  $30\%\sim 50\%$  间. 因此,选择其孔隙率为  $50\%$ ,则其密度为银密度的一半,其他的物理性质与银相同.

## 2 流体力学模型

### 2.1 连续性方程

流入催化床的过氧化氢的流量连续性方程表示为

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j) &= 0, \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) &= 0. \end{aligned} \right\} \tag{7}$$

式(7)中: $\rho$  是过氧化氢的密度,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $\mathbf{u}$  是过氧化氢进入催化床的速度,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 下标  $i$  和  $j$  分别表示  $i$  方向和  $j$  方向.

### 2.2 动量方程

流入催化床的过氧化氢的动量方程表示为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot [\mu(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)] + \rho \mathbf{g} + S_i. \tag{8}$$

式(8)中: $p$  是过氧化氢的压强;  $\mathbf{g}$  是重力加速度; 源项  $S_i = -(\sum_{j=1}^3 \mathbf{D}_{i,j} \mu u_j + \sum_{j=1}^3 \mathbf{C}_{i,j} \rho |u_j| u_j)$ , 其中, 第一项是粘性损失, 第二项是惯性损失,  $\mathbf{D}_{i,j}$ ,  $\mathbf{C}_{i,j}$  分别是粘性和关系损失系数矩阵.

对于可认为是均匀的单一多孔介质的银网催化剂来说, 源项简化成  $S_i = -(\frac{\mu}{\alpha} u_i + C_2 \rho |u_i| u_i)$ , 其中,  $\alpha$  是多孔介质的渗透性,  $C_2$  是惯性阻力系数.

### 2.3 能量方程

流入催化床的过氧化氢的能量方程表示为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\gamma \rho_f E_f + (1-\gamma) \rho_s E_s) + \nabla \cdot (\mathbf{u}(\rho_f E_f + p)) = \nabla \cdot [k_{\text{eff}} \nabla T - (\sum_i h_i \mathbf{J}_i) + (\bar{\tau} \cdot \mathbf{u})] + S_i^h. \tag{9}$$

式(9)中: $E_f$  是总流体能量;  $E_s$  是总固体介质能量;  $k_{\text{eff}}$  是介质的有效热导率,  $k_{\text{eff}} = \gamma k_f + (1-\gamma) k_s$ ,  $k_f$  是流体项的热导率(包括湍流项贡献  $k_t$ ),  $k_s$  是固体的热导率;  $\gamma$  是介质的孔隙率;  $\mathbf{J}_i$  是组分  $i$  的扩散速率,  $\mathbf{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i$ ,  $D_{i,m}$  是组分  $i$  在过氧化氢分解产物形成的混合流体中的扩散系数;  $S_i^h$  是流体的热源项.

### 2.4 湍流模型及输运模型

采用标准  $k-\epsilon$  湍流模型处理多孔介质内的湍流流动, 而标准  $k-\epsilon$  模型是通过计算湍流动能方程和湍流耗散率方程来圆整方程组的.

对于过氧化氢的催化分解反应, 采用组分输运方程模拟多孔介质内组分的传输和化学反应, 有

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y_i) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + R_i. \tag{10}$$

式(10)中: $R_i$  是组分  $i$  的 Arrhenius 生成速率;  $Y_i$  是组分  $i$  的当地质量分数, %.

### 2.5 催化床模型

催化床是一个圆筒形结构, 内部均布银网所形成的多孔介质. 由于催化床的结构对称, 为了减少计算量, 将其简化为一个平面结构, 如图 1 所示. 图 1 所示的结构宜采用结构化网格, 其中, 催化床的初始设置长度( $L$ )为 80 mm, 直径( $D$ )为 40 mm. 在仿真过程中, 设置边界条件: 左侧为质量入口, 右侧为自由流出. 在网格生产中, 采用 smooth/swap 命令对网格质量进行优化, 以提高计算速度和质量. 在计算过程中, 设置自适应网格提高计算的精度.

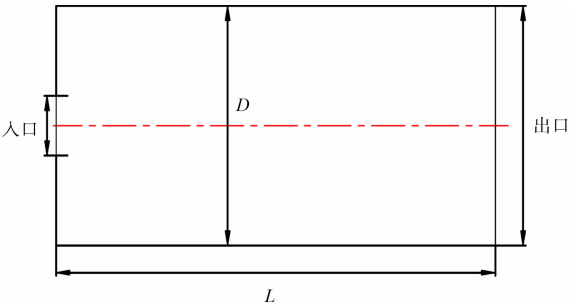


图 1 催化床结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of catalyst bed

## 3 结果与分析

利用过氧化氢分解的动力学模型及催化床内的

流体力学模型,在 Fluent 中模拟过氧化氢流经多孔介质——银网时发生的反应. 根据数值模拟结果,分析入口质量流量、壁面条件及催化床直径对温度分布和过氧化氢转换率的影响.

3.1 质量流量对催化分解的影响

当壁面为绝热状态,过氧化氢以不同的质量流量流入催化剂床时,在催化剂床的轴线方向上的分解温度和分解组分的分布,分别如图 2,3 所示. 图 2,3 中: $T$  为温度; $\omega(\text{H}_2\text{O})$  为  $\text{H}_2\text{O}$  的质量分数; $\Delta$  为轴线位移.

由图 2 可知:在催化剂床的入口处,过氧化氢的质量流量越小,则在催化床上的停留时间长,反应越提前,因此分解温度较高;随着反应的进行,质量流量越大,参与分解的过氧化氢越多,因此分解温度越高. 当过氧化氢基本分解完毕后,催化床内的温度也逐渐趋于恒定. 在实际设计时,应根据催化床的实际尺寸对过氧化氢的质量流量进行合理选择,即在催化床较短时,应选择小质量流量以获得较高的分解温度;而当催化床较长时,则应选择大质量流量.

从图 3 可知:过氧化氢的质量流量越小,反应越提前,其分解产物中  $\text{H}_2\text{O}$  的质量分数越大;但当过氧化氢达基本分解完成时,催化床内水的质量分数基本相同,与质量流量的大小无关.

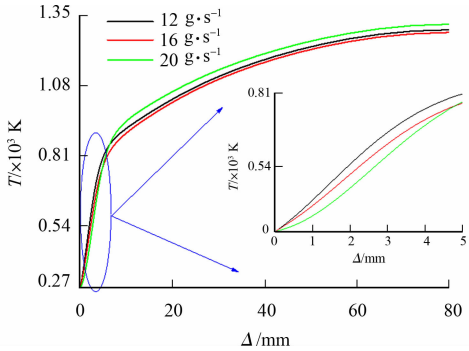


图 2 过氧化氢的质量流量对分解温度的影响  
Fig. 2 Effect of mass flow rate of hydrogen peroxide on decomposition temperature

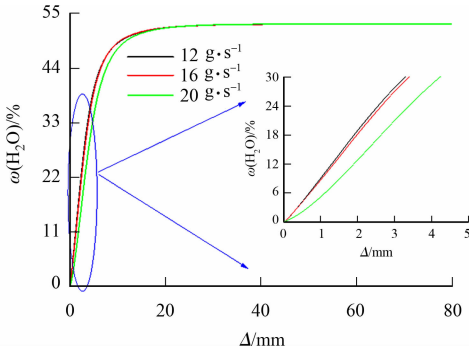


图 3 过氧化氢的质量流量对分解组分分布的影响  
Fig. 3 Effect of mass flow rate of hydrogen peroxide on distribution of decomposed components

3.2 壁面条件对催化分解的影响

当催化剂床分别在等温和绝热条件下,中心轴线处的  $\text{H}_2\text{O}$  的质量分数分布比较曲线,如图 4 所示. 图 4 中: $\omega(\text{H}_2\text{O})$  为  $\text{H}_2\text{O}$  的质量分数; $\Delta$  为轴线位移. 从图 4 可知:当壁面保持在 500 K 的等温条件下时,过氧化氢的分解速度较快,能较早地完成分解,且分解产物水的质量分数达到稳定.

当催化剂床分别在等温和绝热条件下,中心轴线上的温度分布曲线比较,如图 5 所示. 图 5 中: $T$  为温度; $\Delta$  为轴线位移. 从图 5 可知:由于等温条件下的壁面温度较低,使反应过程中产生的热量通过壁面扩散掉,因此,在整个过程中的温度都较绝热过程低. 尤其是在分解反应结束后,绝热壁面的温度保持在 1 300 K 左右,而等温壁面的温度则逐渐下降到壁面温度 500 K 左右.

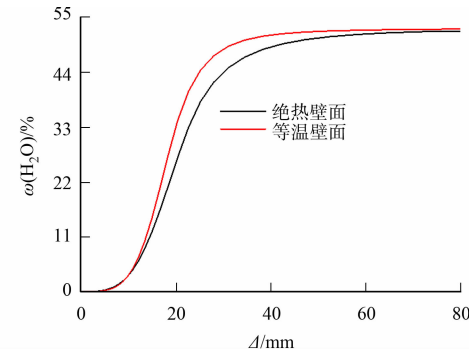


图 4 催化剂床的壁面条件对分解组分分布的影响  
Fig. 4 Effect of wall conditions of catalyst bed on distribution of decomposition components

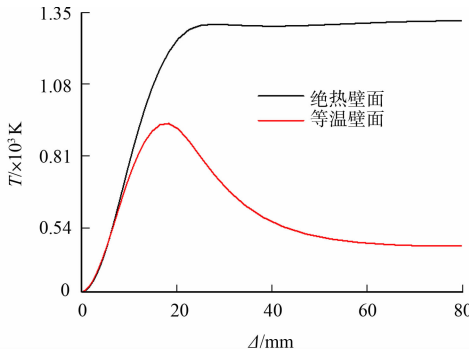


图 5 催化剂床的壁面条件对分解温度的影响  
Fig. 5 Effect of wall conditions of catalyst bed on decomposition temperature

从上面分析看出,虽然等温壁面有利于过氧化氢的快速分解,但由于在分解过程中产生的热量有很

大一部分通过壁面耗散掉,使产生的高温蒸汽所携带的能量降低,不利于后续推动系统的工作.因此,在催化床设计时,在催化床的前缘 30 mm 前可以设计成等温壁面;而在后面的部分,则应尽可能地保证壁面处于绝热状态,以提高能量利用率.

3.3 催化床直径对催化分解的影响

为保证入口处的速度相同,即催化剂床入口单位面积上流入的过氧化氢的质量流量相等,当所讨论的小尺寸直径为 1 mm,大尺寸直径为 4 mm 时,则大尺寸下的质量流量是小尺寸下的 16 倍.反应是在壁面绝热的条件下进行的.催化床直径对分解组分分布和分解温度的影响,如图 6,7 所示.图 6,7 中: $T$  为温度; $\varepsilon$  为轴线位移( $\Delta$ )与轴线长度( $l$ )的比值.

从图 6 可知:在小尺寸情况下,过氧化氢在催化床的中心轴线处的质量较少,浓度较低,因此,其分解过程滞后于大尺寸下的分解速度;但随着反应的进行,当过氧化氢全部分解完成后,两者的  $H_2O$  的质量分数是相等的,即过氧化氢的转化率相同.

从图 7 可知:由于小尺寸下参加反应的过氧化氢的质量较少,因此,分解过程中的最高温度相对较低,且在过氧化氢完全分解后,轴线上的温度略有降低.这主要是由于小尺寸下输入催化剂床内的过氧化氢的量少,轴线上的过氧化氢分解快,温度高;而靠近壁面处的分解慢,温度低催化床内进行热对流,从而使轴线处的温度降低.从加快反应速度,获得温度较高的高温蒸汽的角度出发,在安装空间和经费允许的情况下,尽可能选择大尺寸的催化床,以获得较高能量的高温蒸汽.

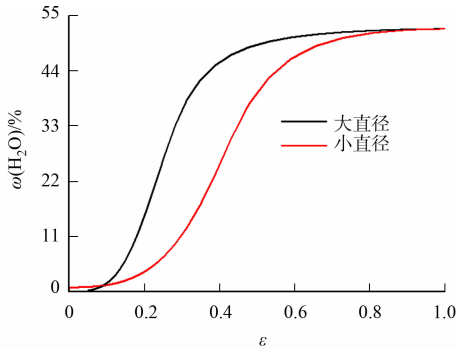


图 6 催化剂床直径对分解组分分布的影响

Fig. 6 Effect of catalyst bed diameter on distribution of decomposition components

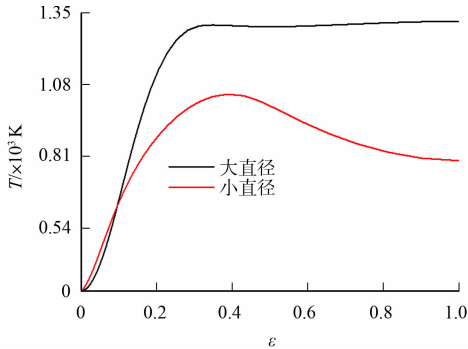


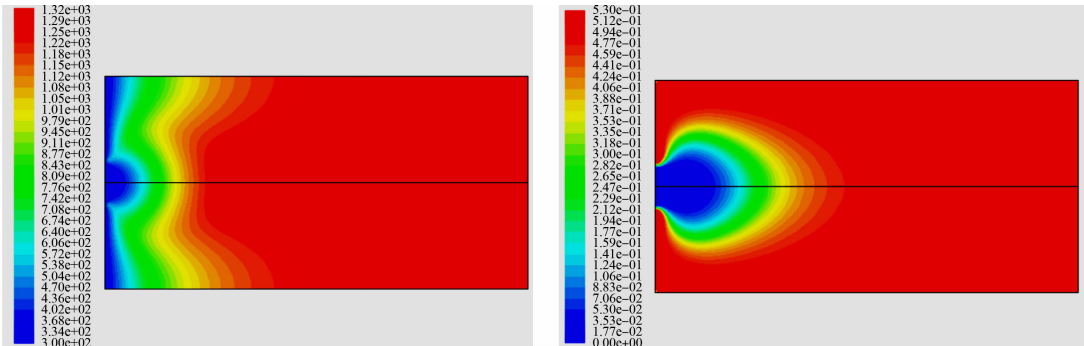
图 7 催化剂床直径对分解温度的影响

Fig. 7 Effect of catalyst bed diameter on decomposition temperature

3.4 催化床内温度和水的质量分数分布云图

在上述情况下,催化床内温度和水的质量分数的分布云图,如图 8~11 所示.从图 8~11 中既能看出轴线上的温度分布和水的质量分数分布,又能直观地看出它们在直径方向的变化规律.

从图 8~11 的温度分布云图可以看出:入口处的温度最低,随着分解的进行,温度逐渐升高;轴线处的温度最高,越接近壁面,温度越低;在等温壁面条件下,壁面温度保持为较低的水平.



(a) 温度分布云图

(b) 水的质量分数分布云图

图 8 大尺寸下壁面绝热时的温度和水的质量分数分布云图

Fig. 8 Cloud image of temperature and water mass fraction distribution under large size wall insulation

从图 8~11 的水的质量分数分布云图可以看出:大尺寸下的过氧化氢分解较快,在垂直轴线方向上



的分解分布较广,而小尺寸下的过氧化氢分解较慢,主要在轴线附近较小范围内进行.

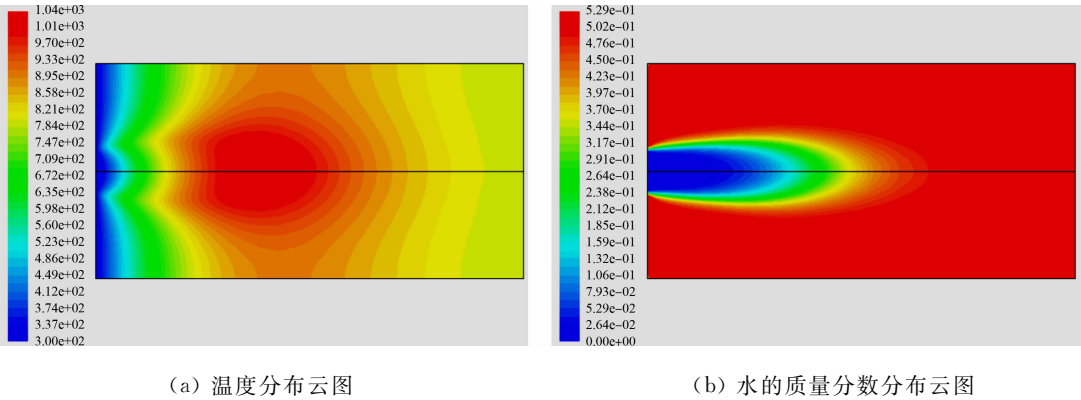


图 9 小尺寸下壁面为绝热时的温度和水的质 量分数分布云图

Fig. 9 Cloud image of temperature and water mass fraction distribution under small size wall insulation

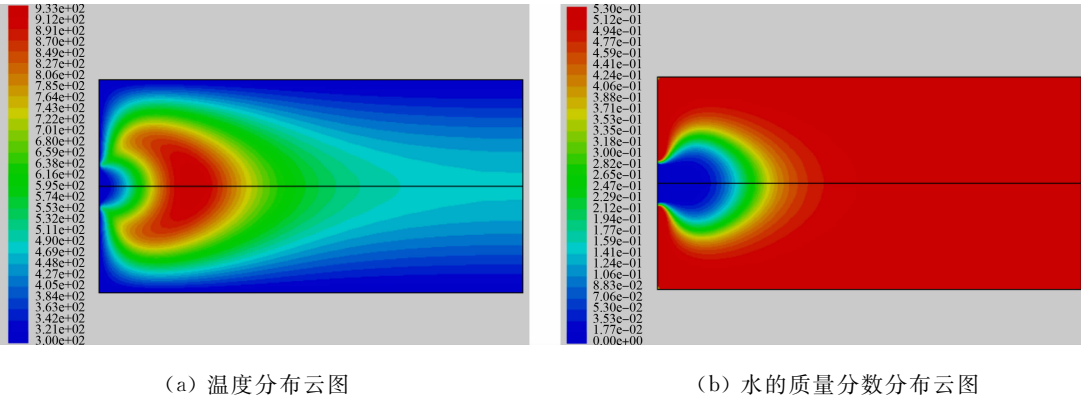


图 10 大尺寸下等温壁面时的温度和水的质 量分数分布云图

Fig. 10 Cloud image of temperature and water mass fraction distribution on isothermal wall at large size

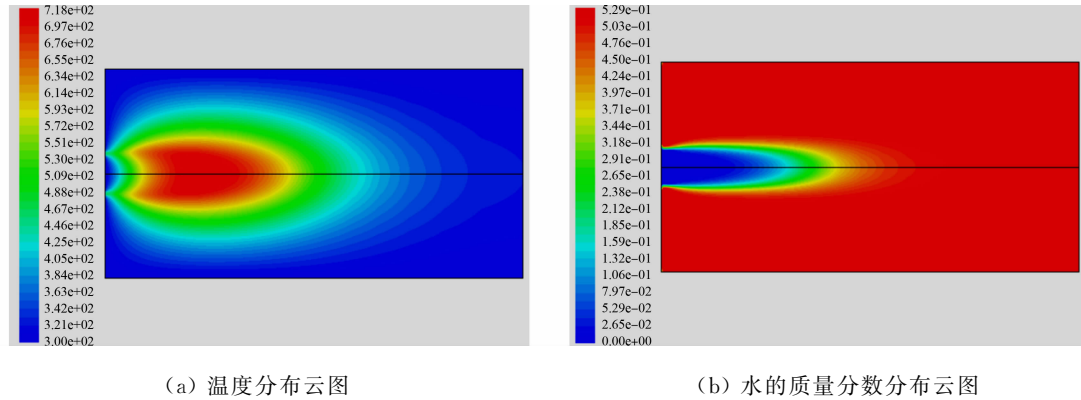


图 11 小尺寸下壁面为等温时的温度和水的质 量分数分布云图

Fig. 11 Cloud image of temperature and water mass fraction distribution on isothermal wall at small size

4 结 论

通过建立过氧化氢以银网作为催化剂的分解放热反应方程,利用 Fluent 流体仿真软件,将流体动力学与化学化学动力学模型相结合,获得过氧化氢分解过程中的温度和分解产物的质量分数分布的 3 点主要结论.

- 1) 输入催化床的过氧化氢质量流量越大,分解后的最终温度越高,但最终分解温度基本恒定,最高温度接近 1 300 K.
- 2) 绝热壁面有利于为推进系统提供较高温度的燃气,但等温壁面有利于反应的快速启动;在 80 mm 的催化床长度上,可设置起始 30 mm 的等温壁面及尾端 50 mm 的绝热壁面.

3) 在入口条件相同的前提下,大的催化床直径有利于过氧化氢的分解反应,能获得更高的分解温度,且分解温度基本保持在 1 300 K 附近。

因此,在实际设计催化床时,应在保证安装尺寸和满足基本的高温分解产物的前提下,尽可能增大催化床的直径、增加输入的过氧化氢的质量流量;同时,应合理设计壁面的等温段与绝热段,使过氧化氢能尽快和完全的分解。

## 参考文献:

- [1] 游贤德.高浓度过氧化氢贮运安全注技术研究[J].石油和化工设备,2019,22(9):102-104.
- [2] 程永喜,温婧,刘旭.美国高浓度过氧化氢与金属材料相容性研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2018,16(5):10-19. DOI:10.16572/j.issn1672-2191.201809038.
- [3] 吴春田,王晓东,周秀楠,等.高浓度过氧化氢分解用  $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  整体催化剂[J].含能材料,2014,22(2):148-154. DOI:10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.005.
- [4] 葛明龙,李强,刘业奎.银网催化床分解过氧化氢的计算方法[J].火箭推进,2009,35(5):43-49. DOI:10.3969/j.issn.1672-9374.2009.05.008.
- [5] BOŽIC O,PORRMANN D,LANCELLE D,*et al.* Enhanced development of a catalyst chamber for the decomposition of up to 1.0 kg/s hydrogen peroxide[J]. CEAS Space Journal,2016,8(2):77-88. DOI:10.1007/s12567-015-0109-x.
- [6] JO S. Response characteristics of  $\text{H}_2\text{O}_2$  monopropellant thrusters with  $\text{MnO}_2$ -mixed  $\text{PbO}$  catalyst[J]. Aerospace Science and Technology,2017,60:1-8. DOI:10.1016/j.ast.2016.10.022.
- [7] PIRAULT-ROY L,KAPPENSTEIN C,GUE M,*et al.* Hydrogen peroxide decomposition on various supported catalysts effect of stabilizers[J]. Journal of Propulsion and Power,2002,18(6):1235-1241. DOI:10.2514/2.6058.
- [8] 周志江,王晓东,单继宏,等.预处理条件对高浓度过氧化氢分解用银网催化剂初始活性的影响[J].催化学报,2006,27(11):957-960. DOI:10.3321/j.issn:0253-9837.2006.11.007.
- [9] ZHAO Bao,YU Nanjia,LIU Yufei,*et al.* Unsteady simulation and experimental study of hydrogen peroxide throttleable catalyst hybrid rocket motor[J]. Aerospace Science and Technology,2018,76:27-36. DOI:10.1016/j.ast.2018.02.008.
- [10] PLUMLEE D,STECIAK J,MOLL A. Development and simulation of an embedded hydrogen peroxide catalyst chamber in low-temperature co-fired ceramics[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology,2007,4(5):406-414. DOI:10.1111/j.1744-7402.2007.02161.x.
- [11] PLUMLEE D,STECIAK J,MOLL A. Development of a micro-nozzle and ion mobility spectrometer in LTCC[C]//IEEE Workshop on Microelectronics and Electron Devices. Boise:IEEE Press,2004:95-98. DOI:10.1109/WMED.2004.1297362.
- [12] 任好玲,谢海波,杨华勇.单组元液压自由活塞发动机关键技术[J].浙江大学学报(工学版),2009,43(5):872-876. DOI:10.3785/j.issn.1008-973X.2009.05.017.
- [13] 王弘扬,阮神辉,文青龙,等.基于多孔介质模型的快堆蒸汽发生器热工水力特性数值研究[J].核动力工程,2019,40(5):51-55. DOI:10.13832/j.jnpe.2019.05.0051.
- [14] 姚彦贵,施杨.多孔介质模型在核电蒸汽发生器设计中的应用[J].现代计算机(专业版),2014(18):40-43,51. DOI:10.3969/j.issn.1007-1423.2014.18.011.
- [15] 胡伟.基于孔隙尺度下丝网多孔介质通道流阻特性[J].山东大学学报(工学版),2019,49(6):119-126. DOI:10.6040/j.issn.1672-3961.0.2019.503.

(责任编辑:黄仲一 英文审校:刘源岗)