

# 催化重整反应对柴油掺水燃烧中着火的影响

王 超, 龚景松, 傅维镛

(清华大学 工程力学系, 北京 100084)

**摘 要:** 研究了催化重整反应对柴油掺水燃烧中着火温度的影响, 以及有无催化重整时, 着火温度的变化, 从实验结果中可看出催化重整反应对乳化柴油着火有显著的影响, 能够显著降低着火温度。详细介绍了实验的装置、过程及结果, 并对实验结果进行了解释和分析, 最终得出催化重整反应能够降低乳化柴油着火温度的结论, 并提出了催化重整能够发生的两个必要条件。

**关 键 词:** 乳化油; 催化; 重整反应; 着火

中图分类号: O643.2 文献标识码: A

## 1 引 言

工业中应用的燃烧设备, 尽管它们的特点和要求不同, 但是它们的启动过程都有一个共同的要求, 即要求启动时迅速、可靠地点燃燃料并形成正常的燃烧工况。因此, 着火是形成燃烧的前提条件, 不能保证正常着火的燃烧装置, 就不能正常运行。

影响燃料着火的因素很多, 例如燃料性质、燃料与氧化剂的成分、环境压力及温度、气流速度和燃烧室尺寸等, 但归纳起来主要是两类因素, 即: 化学动力学因素和流体力学因素。

在掺水燃烧的过程中, 由于有水份的加入, 燃烧室内的温度和燃料浓度都降低, 使得燃料的着火发生困难。所以, 在研究如何利用水基燃料来改善燃烧时, 首先就必须研究水基燃料的着火问题。

## 2 实验装置及过程

### 2.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。

在实验中, 加热炉 1 的作用是使柴油能够完全加热成柴油蒸汽, 柴油蒸汽与空气在加热炉 2 进口处混合并一起流经加热炉 2。随后该混合气在炉子

出口处经过突扩管后速度变得缓慢并均匀, 最后进入实验段, 实验段的管半径为 35 mm, 直径为 8 mm 的硅碳棒放置在实验段中低于管口约 6 mm 处作为热棒, 热棒的热量由加于热棒的电压所产生, 热棒表面固定有热电偶用以测定热棒的温度。

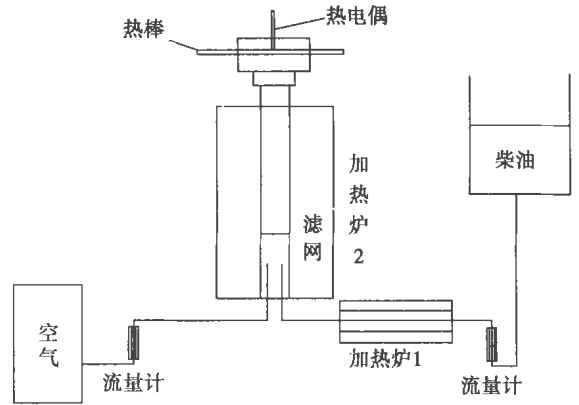


图 1 实验装置图

### 2.2 实验过程

实验过程中, 先将加热炉 1 的温度调至 500 °C, 使柴油在加热炉 1 中完全加热成蒸汽状态, 并使柴油蒸汽进入加热炉 2 中, 经过内部温度为 400 °C 的加热炉 2 后进入实验段, 最后离开实验段进入外界环境, 然后打开空气的阀门并缓慢加大流量到某一给定值。加热硅碳棒到一定的温度, 使预混气刚好被点燃, 这时硅碳棒的温度即为预混气的着火温度。

如果热棒温度达到了预混气的着火温度, 实验现象为:

(1) 当柴油气流量较小时, 热棒下方被气流所撞击的前驻点处会出现微弱的火焰;

(2) 柴油蒸汽流量逐步增大时, 出现的火焰也随之明亮和旺盛;

(3) 流量再增加到一定程度, 火焰熄灭, 但管中有剧烈的声响, 通过固定在热棒表面处的热电偶可以观察到热棒的温度在上升, 这说明预混气仍然处于着火状态, 只是因为实验段的管径狭小, 火焰不能稳定, 形成了燃烧波。

当柴油蒸汽流量超过某一值时, 声响和火焰都不再出现, 热棒温度也不变化, 这说明预混气中柴油蒸汽的含量已经超过了着火的浓度界限, 预混气不再着火。

在实验中, 只要出现上述 3 种现象之一, 就可以认为预混气已经开始着火。

这一部分的对比实验共有 4 种工况:

- (1) 在高温下, 柴油蒸汽和空气的预混气体被没有涂催化剂的热棒点燃;
- (2) 在高温下, 乳化柴油蒸汽和空气的预混气体被没有涂催化剂的热棒点燃;
- (3) 在高温下, 柴油蒸汽和空气的预混气体被涂有催化剂的热棒点燃;
- (4) 在高温下, 乳化柴油蒸汽和空气的预混气体被涂有催化剂的热棒点燃。

### 3 实验结果

图 2 中横坐标为柴油质量流量  $Q_1$  / 空气质量流量  $Q_2$ , 纵坐标  $T$  为着火温度。从图中可以看出, 曲线 CY2, CW2 基本重合, 可见有无催化对纯柴油的着火温度并没有明显影响。

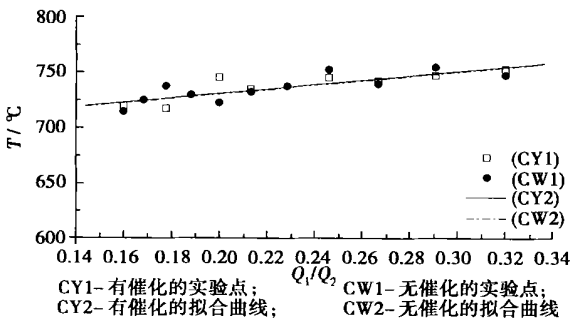


图 2 纯柴油在有、无催化情况下的着火温度对比

图 3 中横纵坐标同图 2。其中柴油的质量是通过乳化油折算的结果, 即乳化油中纯柴油的质量。从图中可以看出, 曲线 CW2, RW2 基本重合, 可见无催化时乳化油的着火温度并没有明显改变。

图 4 中横纵坐标同图 2。从图中可以看出, 拟合曲线 CW2, RY2 差距很大, 曲线 RY2 的着火温度

明显低于 CW2 的着火温度, 即在有催化情况下乳化油的着火温度比无催化情况下纯柴油的着火温度有大幅度降低。

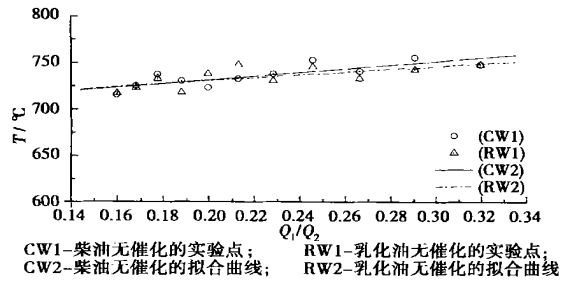


图 3 无催化的纯柴油和无催化的乳化油的着火温度对比

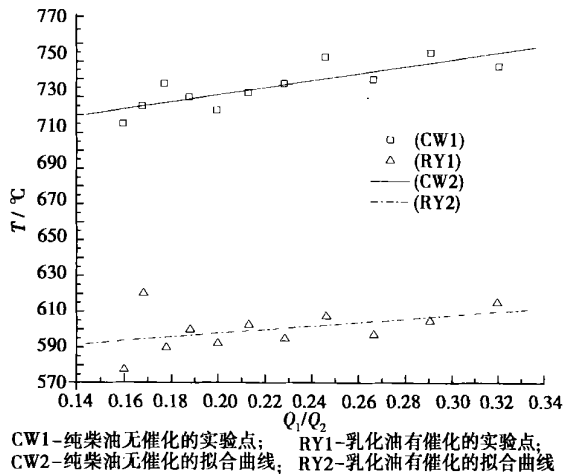


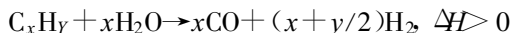
图 4 纯柴油无催化和乳化油有催化的对比实验

### 4 结果分析

由以上的实验结果不难看出: 在有催化剂和水参加的情况下, 着火温度明显下降。

产生这样的结果是因为柴油与水蒸气发生了催化重整反应, 即: 进行喷水蒸气的燃烧过程中, 热棒表面涂上的催化剂, 在较低的温度条件下能够使柴油与水蒸气发生重整反应, 在催化剂的表面上能够连续不断的使一部分柴油与水蒸气中的氢释放出来, 而在所有燃料中, 氢具有热值 (指单位质量燃烧热) 最高、火焰传播速度快<sup>[2]</sup>、点火能低和扩散系数大等优异性能<sup>[1]</sup>, 这部分被释放出来的氢因扩散速度快, 很快混入尚未燃烧的柴油-空气混合气中, 高温的热棒首先点燃较易点燃的氢气<sup>[3]</sup>, 这样就能显著地降低水基燃料的着火温度。

制氢催化剂的主体一般为过渡金属化合物<sup>[4]</sup>, 本实验中涉及到的是有机物—水蒸气重整催化剂。这些有机物主要包括烃类和小分子醇。烃的水蒸气重整反应通常为:



所生成的 CO 还可以进一步与水进行以下放热反应:



这是目前工业上制造氢气最重要的方法。这里常用的催化剂为镍基混合金属(包括铝、钾、钙、镁等)氧化物<sup>[5]</sup>。在有催化剂存在的条件下,上述反应在 200~500℃(低于一般火焰温度)时即可较快进行。

在本实验的实际使用过程中,先将催化剂研磨成 80~120 网目的细小颗粒,然后再通过高温胶粘接在硅碳棒的表面<sup>[6]</sup>。

## 5 结 论

(1)在有催化剂和水蒸气存在的条件下,预混气的着火温度与纯柴油时相比均有大幅度地下降(见图 4)。这一结果说明在一定的实验条件下,催化剂的存在确实促进了柴油和水蒸气的重整反应,同时也说明催化重整反应能够降低乳化油的着火温度。

(2)是否有催化剂的存在是发生重整反应的一个必要条件,从图 3 中可以看出这一点,图 3 为无催化的纯柴油和无催化的乳化油的着火温度对比,没

有催化的乳化油对比于无催化的纯柴油,着火温度并没有明显下降,这说明仅仅有水的存在并不能发生重整反应,由此可见,催化剂的存在是发生重整反应的一个必要条件。

(3)是否有水的存在是发生重整反应的另一个必要条件,从图 2(纯柴油在有/无催化情况下的着火温度对比)中可以看出,有催化剂存在的纯柴油和没有催化剂存在的纯柴油的着火温度的拟合曲线几乎重合,即着火温度没有明显下降,这说明仅仅有催化剂的存在并不足以发生重整反应,可见,水的存在是发生重整反应的另外一个必不可少的条件。

## 参考文献:

- [1] ALI I, BASIT M L. Significance of hydrogen content in fuel combustion [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1993, 18(12): 1009—1011.
- [2] YU G, LAW C K, WU C K. Laminar flame speeds of hydrocarbon plus air mixtures with hydrogen addition [J]. *Combustion and Flame*, 1986, 63: 339—347.
- [3] FOCACHE C G, KREUTZ T G, LAW C K. Ignition of hydrogen-enriched methane by heated air [J]. *Combustion and Flame* 1997, 110: 429—440.
- [4] 孙庆成. 两种轻油水蒸气转化催化剂的比较 [J]. *炼油设计*, 1992, 24(1): 19—22.
- [5] 贺占博. 燃料掺水燃烧建议的新进展 [J]. *化学进展* 1997, 9(2): 162—200.
- [6] 傅维德, 张永康, 王清安. *燃烧学* [M]. 北京: 高等教育出版社, 1989.

(何静芳 编辑)

(上接第 55 页)

(3)添加吸附剂由于为重金属蒸汽冷凝提供了更多的表面积,使得重金属蒸汽的结核有所减少,吸附在大颗粒表面的重金属增多。

(4)吸附剂吸附重金属元素时同时存在物理吸附和化学吸附,它们两者同时共存。

## 参考文献:

- [1] 张振辉, 樊金串, 晋菊芳, 等. 煤中砷、铅、铍、铬等元素的存在状态 [J]. *燃料化学学报*, 1992, 20(2): 206—211.
- [2] CHEN J C, WEYM Y. The adsorption of heavy metals by different sorbents under various incineration conditions [J]. *Chemosphere*, 1998, 37(13): 2617—2626.
- [3] AGNIHOTRI R, CHAUK S. Selenium removal using car-based sorbents;

reaction kinetics [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 32: 1841—1846.

- [4] HO T C, LEE H T. Metal capture by sorbents during fluidized bed combustion [J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39: 373—388.
- [5] 程俊峰. 燃煤锅炉痕量元素释放、分布与排放的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2002.
- [6] 江琳才, 黄炳灯, 李星华. *物理化学* [M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [7] FRIEDLANDER S K. *Smokes, dust and haze: fundamentals of aerosol behavior* [M]. New York: Wiley-interscience, 1977.
- [8] SCOTTO M V, UBEROIM. Metal capture by sorbents in combustion processes [J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39: 357—372.
- [9] YAO H. Study on fundamental emission characteristics of trace metal compounds and their control in combustion processes [D]. Japan: Toyohashi University of Technology, 2002.

(何静芳 编辑)

surface the equivalent orientation emission rate in the zenith angle direction will increase. **Key words:** radiation heat transfer, Monte Carlo method, tube, equivalent orientation emission

分级燃烧对固体吸附剂吸附痕量金属的影响= **The Impact of Graded Combustion on the Adsorption of Trace Metals by Solid Adsorbents** [刊, 汉] / HAN Jun, XU Ming-hou, ZENG Han-cai, et al (National Key Laboratory of Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(1). — 52 ~ 55, 58

An experimental investigation was carried out in an one-dimensional pulverized-coal furnace to study the impact of graded combustion on the control by adsorbents of the emission of heavy metals. Through the investigation it was found that the graded combustion would increase the concentration of heavy metals in sub-micron particles, which is unfavorable for the control of trace heavy metals. This influence is especially significant in the case of highly volatile elements, such as copper and nickel. Solid adsorbents play an adsorption role with respect to the emission of heavy metals present in coal. Moreover, the adsorbents have a selective tendency in the adsorption of different heavy metals. In conclusion, the authors have expounded the mechanism of adsorption of heavy metal elements by the adsorbents. Such a mechanism is realized through both a physical and chemical adsorption, which coexist during a adsorption process. **Key words:** trace heavy metal, graded combustion, adsorbent, coal combustion

催化重整反应对柴油掺水燃烧中着火的影响= **The Influence of a Catalytic Reforming Reaction on the Ignition of Diesel Oil Mixed with Water** [刊, 汉] / WANG Chao, GONG Jing-song, FU Wei-biao (Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(1). — 56 ~ 58

The impact of a catalytic reforming reaction on the ignition temperature was investigated during the firing of diesel oil mixed with water. The focus of the investigation is on the change of ignition temperature when the catalytic reforming reaction takes place or not. From the results of experiments it can be seen that the catalytic reforming reaction has a significant influence on the ignition of emulsified diesel oil and can markedly reduce the ignition temperature. A detailed description is given of the experimental devices, test process and results along with circumstantial explanations and analyses. It is concluded that the catalytic reforming reaction can lower the ignition temperature of the emulsified diesel oil. Furthermore, two conditions essential for the implementation of catalytic reforming are also put forward. **Key words:** emulsified diesel oil, catalysis, reforming reaction, ignition

成型压力和炉膛温度对单颗粒型煤燃烧失重特性的影响= **The Impact of Forming Pressure and Furnace Temperature on the Weight-loss Characteristics of Single-particle Briquette Combustion** [刊, 汉] / DONG Peng, JIANG Xue-hui, ZHAO Guang-bo (College of Energy under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(1). — 59 ~ 62

By making use of a thermogravimetric analysis method the weight-loss characteristics of single-particle briquette combustion were investigated. As a result, the laws governing the impact of forming pressure and furnace temperature on the weight-loss characteristics of single-particle briquette combustion have been deduced. In combination with a theoretical analysis a mathematical model was set up, which can reflect the mechanism of this influence. **Key words:** briquette, combustion, thermogravimetric analysis

蜂窝陶瓷蓄热体格孔壁面应力变化特性的数值研究= **Numerical Study of the Stress Variation Characteristics at the Cellular-hole Wall-surface of a Honeycomb Ceramic Regenerator** [刊, 汉] / OU Jian-ping, JIANG Shao-jian, XIAO Ze-qiang (Institute of Energy & Power Engineering under the Zhongnan University, Changsha, China, Post Code: 410083), WU Chuang-zhi (Guangzhou Energy Source Research Institute under the Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, China, Post Code: 510070) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(1). — 63