

生物质熔融碳酸盐燃料电池排气催化燃烧实验研究

戴立明, 翁一武, 刘爱斌

(上海交通大学 动力机械与工程教育部重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 在自行研制的催化燃烧实验平台上, 研究使用 4 种不同催化剂的生物质熔融碳酸盐燃料电池排气的催化燃烧反应特性, 结果表明: 总体趋势上, 催化燃烧的反应效率随着催化燃烧室入口温度的提升而提高; 生物质气高温燃料电池排气中氢气的体积浓度对催化反应特性有很大影响, 在氢气浓度低于 3% 的时候, 催化燃烧反应效率随着氢气浓度的提高而明显增加; 不同的排气组分浓度, 不同的催化剂有不同的催化反应特性, 因此要根据熔融碳酸盐燃料电池排放气体组成, 选用不同的催化剂。

关 键 词: 熔融酸盐燃料电池; 催化燃烧; 催化剂; 燃烧室入口温度; 氢气体积浓度; 燃烧反应效率

中图分类号: TM911.4 文献标识码: A

引 言

熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)排气中含有大量低浓度的可燃成分(H₂、CH₄、CO等),由于普通燃烧无法进行,绝大多数被直接排掉。采用催化燃烧的方式,可以充分利用排气中的可燃成分,提高能量利用率,减少污染物排放。

以生物质气为原料建立的生物质熔融碳酸盐燃料电池发电系统,如图 1 所示。系统原理为:首先将净化处理后的生物质气进行水气转换(Shift)反应,基本去除其中的 CO,得到更多的氢气,反应式为 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$; Shift 反应后的气体经过加热作为燃料进入 MCFC 的阳极进行反应,产生的高温排气进入催化燃烧室燃烧,燃烧后的高温气体分别预热 Shift 反应的气体、阳极燃料流,并成为阴极氧化剂流的一部分。

催化燃烧室作为整个系统的核心部件在运行过程和提高能量利用率方面起着至关重要的作用。目前,国内对于催化燃烧的研究主要集中在甲烷催化燃烧及催化剂的研究上^[1-3],对于接近高温燃料电池排气成分的甲烷与氢气预混燃料催化燃烧特性的

实验研究较少,本研究在自行研制的催化燃烧实验平台上,模拟不同的高温燃料电池排气组分浓度,在不同的催化剂、不同的催化燃烧室入口条件时,对催化燃烧室的反应特性进行了实验研究,可为生物质燃料电池发电系统的建立奠定了基础。

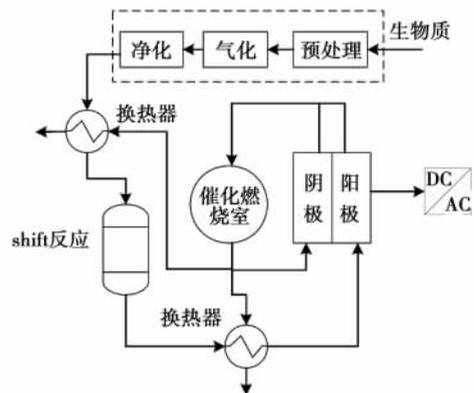


图 1 生物质高温燃料电池发电系统框图

1 实验部分

1.1 催化剂的选择

在对催化燃烧的实验研究方面,催化剂一直是国内外科人员主要研究重点之一。催化剂主要包括贵金属催化剂和金属氧化物催化剂。虽然贵金属催化剂具有很多优点,但价格昂贵热稳定性相对较差,易烧结,应用受到一定限制,因此很多科研人员又将研究的重点放在了燃烧活性接近贵金属催化剂的金属氧化物催化剂上,其中钙钛矿型催化剂和六铝酸盐催化剂是金属氧化物催化剂研究的焦点^[4-6]。

为了寻找更合适的催化剂,利用所建立的实验系统,选用 4 种不同的金属氧化物催化剂进行了实

收稿日期: 2009-12-23; 修订日期: 2010-03-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(90610019); 国家 863 计划基金资助项目(2007AA05Z134)

作者简介: 戴立明(1984-),男,江苏江阴人,上海交通大学硕士研究生。

验分析,选择的催化剂如表 1 所示。

表 1 4 种实验用催化载体

催化剂类型	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 中间层	Pd 负载量 /%
1 号 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}\text{MnO}_3$	有	0.5
2 号 CeO_2	有	0.5
3 号 ZrO_2	有	0.5
4 号 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$	有	0.5

注: 催化剂分子式为: 表中催化剂类型/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ /Pd。

1.2 催化燃烧实验系统

催化燃烧实验系统如图 2 所示,整个系统包括燃料供应装置、加热器、催化燃烧室、冷却器、以及燃料和尾气采样系统。燃料供应装置是将燃料与空气混合稀释为实验中所需的低热值燃料混合气,它主要包括空气供应装置、燃料储罐、减压阀、流量计、控制阀和混合装置。通过流量计控制进入混合装置中燃料和空气的流量,在混合装置中形成所需的混合气。在混合装置中将燃料和空气充分混合形成预混燃料后通过加热器,将预混燃料加热到一定的温度后再进入催化燃烧室进行反应。

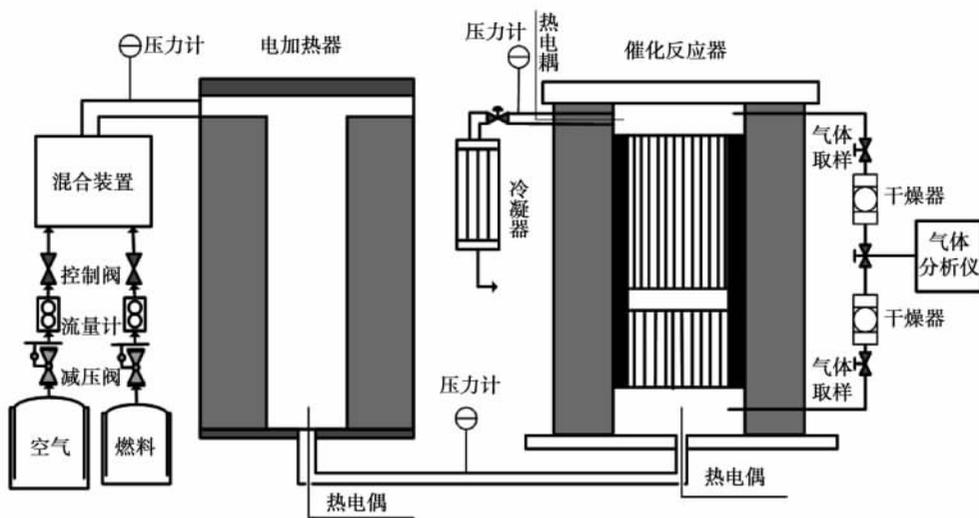


图 2 催化燃烧实验系统

实验中所用的催化剂载体为圆柱状蜂窝堇青石陶瓷载体,其外部形状及内部结构如图 3 所示。催化载体是由许多平行的直径非常小的微元管构成,催化剂通过一定的工艺涂加到微元管内壁上。在进行催化剂的涂加之前要先除去载体表面的污物以便于表面涂覆,然后测试载体的吸水性,平均吸水量为 90 ~ 110 g/个。

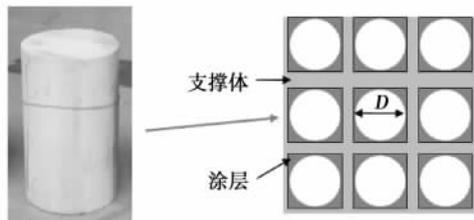


图 3 蜂窝状整体式催化燃烧室及内部结构

2 催化燃烧反应特性分析

实验研究了在改变预混燃料组分的体积浓度 (CH_4 浓度不超过 4%, H_2 浓度不超过 3%) 和催化燃烧室入口条件(主要是入口温度)的情况下,4 种不同的催化剂对催化燃烧反应特性的影响。实验中发现,在实验反应温度下,氢气的反应率都达到 100%,因此没有列出氢气的反应率。

2.1 使用 1 号催化剂

催化燃烧室的入口流量为 $8 \text{ m}^3/\text{h}$,工作压力为 0.3 MPa。当甲烷浓度为 3.31% 时,改变预混燃料中氢气的浓度,燃烧反应特性如图 4 所示,其中实心图标为燃料反应率,空心图标为甲烷反应率(其它图相同)。

从实验结果可知,甲烷和燃料的反应率都会随着入口温度的升高而升高。从加入的氢气浓度对反

应率的影响上看,在相同的入口温度下,当氢气浓度低于 2.5% 时,随着加入氢气浓度的升高,燃料和甲烷的反应率都会有所升高。但是当加入的氢气浓度为 3% 时,燃料和甲烷的反应率却有所下降。这是因为,在催化反应的吸附过程中,由于氢气浓度的升高在催化剂表面有更多的氢气吸附在催化剂的活化基上与氧气反应,活化基没有空位提供给甲烷,甲烷在没有反应的情况下就流出了催化燃烧室,因此导致甲烷的反应率下降。降低催化燃烧室的入口流速,使燃料在燃烧室内的滞留时间增加或延长催化燃烧室的长度都会改善这一问题。

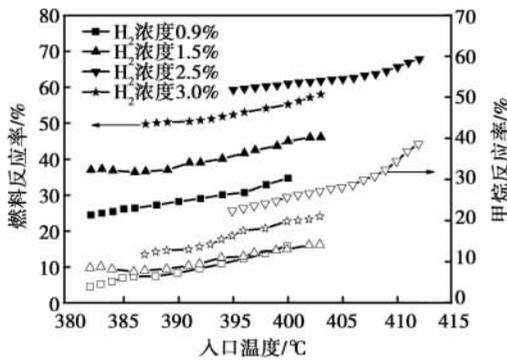


图 4 使用 1 号催化剂时燃烧反应特性

2.2 使用 2 号催化剂

催化燃烧室的入口流量为 8 m³/h,工作压力为 0.3 MPa。当甲烷浓度为 3.2% 时,改变预混燃料中氢气的浓度,燃烧反应特性如图 5 所示。

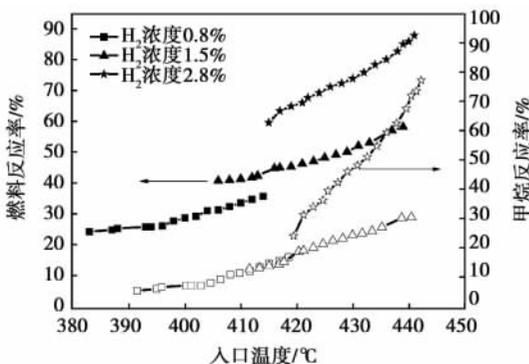


图 5 使用 2 号催化剂时燃烧反应特性

由图可知,随着氢气浓度的增加,甲烷和燃料的反应率都在明显的上升,尤其在氢气浓度从 1.5% 增加到 2.8% 的过程中,反应率随入口温度的升高显著提升。入口温度为 430 ℃ 时,加入的氢气浓度由 1.5% 升高到 2.8%,反应率提高了 30%。但应注意的是,当氢气浓度在较低范围变化(氢气浓度

由 0.8% 升高到 1.5%) 时,甲烷的反应率几乎没有变化。因此,在实际应用过程中应避免这一浓度区间。

2.3 使用 3 号催化剂

催化燃烧室的入口流量为 8 m³/h,工作压力为 0.3 MPa。当甲烷浓度为 3.15% 时,改变预混燃料中氢气的浓度,燃烧反应特性如图 6 所示。

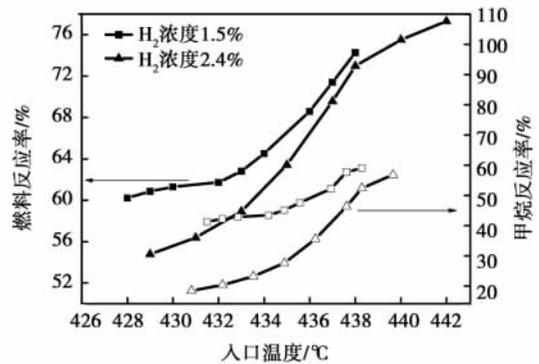


图 6 使用 3 号催化剂时燃烧反应特性

从总体上看,两个氢气浓度条件下,随着入口温度的升高燃料和甲烷的反应率都会升高。在相同的入口温度下,氢气含量低的预混燃料中,甲烷的反应率反而高于氢气含量高的预混燃料。这种现象与使用 1 号催化剂时的情况相同。

2.4 使用 4 号催化剂

催化燃烧室的入口流量为 8 m³/h,工作压力为 0.3 MPa。当甲烷浓度为 3.16% 时,改变预混燃料中氢气的浓度,催化燃烧反应特性如图 7 所示。

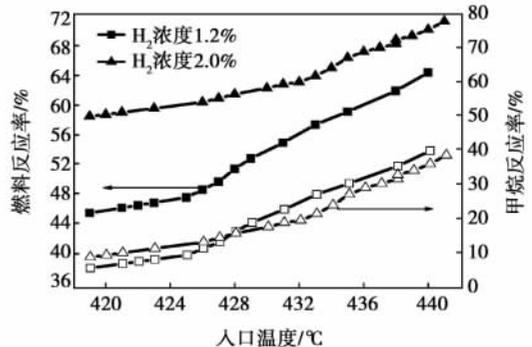


图 7 使用 4 号催化剂时燃烧反应特性

由图可知,同一氢气浓度,甲烷和燃料反应率随着入口温度的上升而提高;从两种不同氢气浓度来看,在相同的入口温度下,含有高浓度氢气混合燃料的反应率始终高于含有低浓度氢气的混合燃料。但从甲烷的反应率随入口温度和含有氢气浓度的关系

来看,对于所研究的混合燃料,在催化燃烧室的入口温度低于 428 °C 时,在相同的入口温度下,氢气含量高的混合燃料反应率一直高于氢气含量低的混合燃料。但是,当入口温度超过 428 °C 后,反应率随入口温度的变化趋势恰好相反。

3 结 论

在自行研制的催化燃烧实验平台上,研究使用不同催化剂的生物质熔融碳酸盐燃料电池排气的催化燃烧反应特性,得出结论:

(1) 总体趋势上,催化燃烧的反应效率随着催化燃烧室入口温度的提升而提高,而催化反应效率的提高有助于生物质气高温燃料电池发电系统效率的提升。

(2) 生物质气高温燃料电池排气中氢气的含量对催化反应特性有很大影响,在氢气浓度低于 3% 的时候,催化燃烧反应效率随着氢气浓度的提高而明显增加。

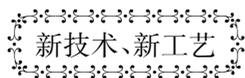
(3) 对于生物质气高温燃料电池排气中氢气的含量,要合理控制,不能过高,否则会降低催化燃烧的反应效率,实验中使用 1 号~4 号催化剂都存在这一问题,但对于不同催化剂,排气中应该合理控制

的氢气浓度范围不同。

(4) 比较 4 种不同的催化剂对催化燃烧反应特性的影响发现,不同的排气组分浓度,不同的催化剂有不同的催化反应特性,因此在实际应用中,要根据熔融碳酸盐燃料电池排放气体组成,选用不同的催化剂,以达到最佳的催化反应效果。

参考文献:

- [1] 李建中,吕功煊. Ni-Nb₂O₅ 和 Ni-Cu-Nb₂O₅ 催化甲烷燃烧活性研究[J]. 分子催化, 2005,19(3): 188-192.
- [2] 赵世芳,杨玉霞,徐贤伦. Pd-Ce/γ-Al₂O₃ 催化剂上甲烷催化燃烧性能的研究[J]. 天然气化工,2009,34: 1-4.
- [3] 王珂,林志娇,江志东. 甲烷催化燃烧整体型催化剂研究进展[J]. 天然气化工,2009,34: 71-77.
- [4] LABHSETWAR N K, WATANABE A, BINIWALE R B. Alumina supported perovskite oxide based catalytic materials and their auto-exhaust application [J]. Applied Catalysis B,2001,33(2): 165-173.
- [5] JOHANSSON E M, ERSSON A G. Development of hexaaluminate catalysts for combustion of gasified biomass in gas turbine [J]. Journal of Engineering for Gas Turbine and Power,2002(124): 235-238.
- [6] POCOROBA E, JOHANSSON E M. Ageing of palladium, platinum and manganese-based combustion catalysts for biogas applications [J]. Catalysis Today,2000,59: 179-189.



新技术、新工艺

高压涡轮叶片内部冷却通路的设计方法

《ASME Journal of Turbomachinery》2010 年 4 月号介绍了对高压涡轮叶片内部冷却通路进行设计和优化的 CHT(共轭传热)方法。

CHT 方法可以分析和估算高进口温度下工作的高压涡轮叶片性能和寿命,是用于冷却叶片气动热力优化分析的工具。

CHT 方法使用 3 个独立的解算器:用来估算非绝热内部流动和热通量的 Navier-Stokes 解算器、用来计算固体内传热和应力的 FEA(有限元分析)方法、用来计算分析基于光滑和肋粗糙冷却通路摩擦和传热关系的 ID(积分微分)气动热力模型。

特别介绍了这些解算器有连续性可能的边界条件,其使整个 CHT 计算程序更具有稳定性。

Larson-Miller 参数模型用于确定叶片蠕变到断裂破坏的寿命,该模型需要由 CHT 和 FEA 计算的叶片内部的温度和热应力值。

在没有冷却的燃气轮机转子叶片和具有沿中弧线均匀分布的 5 个冷却通路的转子叶片两个试验情况中验证了 CHT 方法,该方法提供了在上述两种叶片内金属温度和热应力的分布,并分析了冷却通路的几何形状和尺寸对叶片寿命的影响。

(吉桂明 摘译)

nance and the reduction zone at a relatively low equivalent ratio (ranging from 0.1 ~ 0.35) of air. The heating value produced by the fuel gas can be over 6.5 MJ/m³, the gasification efficiency can reach 65% and the average gasification efficiency is over 55%, thus the gasification performance is regarded as relatively perfect. **Key words:** biomass gasification, downdraft type gasifier, temperature in the reduction zone, equivalent ratio of air

生物质熔融碳酸盐燃料电池排气催化燃烧实验研究 = **Experimental Study of Catalytic Combustion of Exhaust Gas From a Biomass Melted Carbonate Fuel Cell** [刊,汉] DAI Li-ming, WENG Yi-wu, LIU Ai-guo (Education Ministry Key Laboratory on Power Machinery and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200240) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2011, 26(1) . - 110 ~ 113

On a self-developed catalytic combustion test stand, studied were the catalytic combustion characteristics of the exhaust gas from a biomass melted carbonate fuel cell using four different catalysts. The research results show that as viewed from the overall tendency, the reaction efficiency of the catalytic combustion will increase with an increase of the catalytic combustor inlet temperature. The volumetric concentration of hydrogen in the exhaust gas from the biomass gas high temperature fuel cell has a very big influence on the catalytic reaction characteristics. When the hydrogen concentration is below 3%, the catalytic reaction efficiency will conspicuously increase with an increase of the hydrogen concentration. Different exhaust component concentrations and catalysts will have different catalytic reaction characteristics, thus different catalyst should be chosen, depending on the composition of the exhaust gas released from the melted carbonate fuel cell. **Key words:** melted carbonate fuel cell, catalytic combustion, catalyst, combustor inlet temperature, hydrogen volumetric concentration, combustion reaction efficiency

生活污水与煤混烧的热重试验研究 = **Thermogravimetric Experimental Study of Mixed Combustion of Sewage Sludge and Coal** [刊,汉] LOU Bo, WANG Xiao-cong (Guangdong Provincial Key Laboratory on Green Energy Technology, College of Electric Power, South China University of Science and Technology, Guangzhou, Post Code: 510640) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2011, 26(1) . - 114 ~ 116

A thermogravimetric analysis and experiment was performed of coal mixture in different proportions by choosing a sewage water treatment factory in Guangzhou City. It has been found that the temperatures at which a relatively conspicuous weight loss occurs range from 200 ~ 700 °C. When the coal proportion is relatively small (<30%), DTG (derivative thermogravimetric) peaks have a large span in the low temperature section. When the coal proportion is relatively big (>70%), DTG (derivative thermogravimetric) peaks are large in both width and value, approximating to the coal combustion characteristics. With an increase of the proportion of coal mixed in the sewage sludge, the ignition temperature will rise. An analysis of the burn-out temperature and characteristic index induces one to conclude that under the present test conditions, the optimum burning-out dilution and mixing proportion is around 40%. The chemical kinetics research results show that with a decrease of the sewage sludge proportion and an increase of the coal proportion, the activation energy will increase and the reaction speed will slow down. **Key words:** sewage sludge, combustion of coal mixture, thermogravimetric test, ignition temperature, burn-out characteristic index