

正癸烷在 Pt/ZSM-5 上的催化燃烧及气相产物特性^{*}

张 兴, 杨卫娟, 朱晓宇, 姚彦伊, 周俊虎

(浙江大学 热能工程研究所 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 催化燃烧能提高航空煤油的燃烧效率, 其生成的小分子气体也对后期的航空煤油点火燃烧特性起重要作用。以航空煤油一元替代燃料正癸烷为对象, 研究了催化燃烧及其气相产物特性, 在 Pt/ZSM-5 和石英砂上进行了催化/无催化燃烧的对比实验, 分析了温度 (100~600℃)、当量比 ($\Phi=0.6, 1.0, 2.0$) 和催化剂 (Pt/ZSM-5) 对正癸烷转化率和气相产物特性的影响。研究发现: Pt 催化条件下, 正癸烷的燃烧启动温度降低约 110℃。催化反应在 200℃ 左右就可以实现较高转化率: $\Phi=0.6\sim 1.0$ 时, 转化率在 75% 以上。催化反应产物中的 CO 显著减少, 正癸烷转化率和完全氧化程度提高。 $\Phi=0.6\sim 2.0$ 时, CO₂ 始终是最主要产物。低温下 (<150℃) 正癸烷催化裂解生成丁烯的反应对催化反应启动有重要影响。烃类气相产物由 C₃, C₄ 大分子向 C₁, C₂ 小分子转化和气相氧化产物由 CO₂ 向 CO 转化则是富燃高温 (>500℃) 下正癸烷催化反应的两个重要特征。

关键词: 烃燃料; 点火; 催化燃烧; 催化裂解; 气相产物; 当量比

中图分类号: TK16

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2021) 03-0630-08

DOI: 10.13675/j.cnki.tjjs.190611

Catalytic Combustion and Gaseous Products Characteristics of *n*-Decane on Pt/ZSM-5

ZHANG Xing, YANG Wei-juan, ZHU Xiao-yu, YAO Yan-yi, ZHOU Jun-hu

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Catalytic combustion can improve the combustion efficiency of aviation kerosene, and the small molecule gas generated by catalytic combustion plays an important role in the ignition and combustion characteristics of aviation kerosene in the later stage. As an alternative fuel of aviation kerosene, *n*-decane was taken as the research object. The characteristics of catalytic combustion and its gaseous products were studied. The comparative experiments of catalytic/non-catalytic combustion on Pt/ZSM-5 and quartz were performed. The effects of temperature (100~600℃), equivalent ratio ($\Phi=0.6, 1.0, 2.0$) and catalyst (Pt/ZSM-5) on *n*-decane conversion and gaseous products characteristics were analyzed in the experiment. On the Pt catalysis conditions, the light-off temperatures of *n*-decane are reduced by about 110℃. The catalytic reaction achieves high conversion at about 200℃: when $\Phi=0.6\sim 1.0$, the conversion is above 75%. Furthermore, the CO content is reduced significantly in catalytic reaction and the conversion of *n*-decane and the degree of complete oxidation increased. In the range of $\Phi=0.6\sim 2.0$, CO₂ is the main gaseous product. The reaction of catalytic cracking of *n*-decane to butene at

^{*} 收稿日期: 2019-09-05; 修订日期: 2019-11-22。

基金项目: 国家自然科学基金 (51876189)。

作者简介: 张 兴, 博士生, 研究领域为催化燃烧。E-mail: 11727078@zju.edu.cn

通讯作者: 杨卫娟, 博士, 教授, 研究领域为微尺度燃烧。E-mail: yangwj@zju.edu.cn

引用格式: 张 兴, 杨卫娟, 朱晓宇, 等. 正癸烷在 Pt/ZSM-5 上的催化燃烧及气相产物特性[J]. 推进技术, 2021, 42(3): 630-637. (ZHANG Xing, YANG Wei-juan, ZHU Xiao-yu, et al. Catalytic Combustion and Gaseous Products Characteristics of *n*-Decane on Pt/ZSM-5[J]. Journal of Propulsion Technology, 2021, 42(3): 630-637.)

low temperature ($<150^{\circ}\text{C}$) has an important effect on the start of the catalytic reaction. On the fuel-rich conditions, the transformation of hydrocarbon gaseous products from C3, C4 macromolecules to C1, C2 micromolecules and the gaseous oxidation products from CO_2 to CO are two important characteristics of the *n*-decane catalytic reaction at high temperature ($>500^{\circ}\text{C}$).

Key words: Hydrocarbon fuel; Ignition; Catalytic combustion; Catalytic cracking; Gaseous products; Equivalence ratio

1 引言

航空煤油是一种优质碳氢燃料,它的快速着火和高效稳定燃烧是保证航空发动机性能的关键因素^[1-2]。航空煤油成分复杂、长碳链分子含量多,点火燃烧存在着着火时间长、燃尽困难、污染物排放高等问题^[3]。特别是在微小型推进系统中,实现航空煤油的高效稳定燃烧仍然面临许多挑战^[3]。催化是解决上述问题的一个重要手段,铂是长链烷烃催化中常用的催化剂^[4-8]。ZSM-5具有比表面积大、孔径小、稳定性好等特点,是一种优良的催化剂载体^[9],因此 Pt/ZSM-5 常用于液体燃料的催化燃烧^[10-12]。

目前航空煤油及其长链烷烃替代燃料催化方面的研究多集中于催化裂解提升燃料热沉^[5-8]和石化领域制取轻质油、低碳烯烃、合成气等^[13-14],催化燃烧方面的研究相对较少。Williams等^[14]发现催化会显著降低长链烷烃(C8~C16)的自燃温度,其催化点火表观活化能均在 78kJ/mol 左右。Haneda等^[15]研究了双金属 Pt-Pd/ Al_2O_3 催化剂对正癸烷和 1-甲基萘混合物的催化氧化, 300°C 就能实现 90% 以上的 CO_2 转化率。催化具有良好的稳燃作用,因此一些学者还开发了航空煤油微动力系统:Bijjula等^[4]进行了 JP-8 航空煤油在 8mm 填充床上的催化(Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)燃烧实验,实现了航空煤油在富燃和贫燃情况下的点火稳燃。耶鲁大学研发过一种航空煤油 Pt 催化燃烧器,以正十二烷为燃料时催化燃烧效率可以达到 97%^[16]。除了燃烧效率,航空煤油点火燃烧过程中小分子气体的作用机制近年来成为新的研究热点。小分子气体如 H_2 , CH_4 , C_2H_4 是航空煤油裂解和燃烧过程中重要的中间物质,参与了大多数燃烧关键反应^[7,17-19]。Ji等^[20]发现液体烷烃(C5~C12)的火焰传播特性易受小分子气体(H_2 , CO , C1~C4)的影响,而自身属性的影响并不明显。丁旭^[21]数值模拟发现正癸烷掺混气相产物能提高燃烧效率,气相产物的影响顺序是 $\text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_4$, C_3H_6 , C_4H_8 。 CO_2 对长链烷烃燃烧有明显的抑制作用;而 H_2 会显著缩短点火延迟时间,提高层流燃烧速度^[22-26]。

综上所述,催化对航空煤油点火稳燃有促进作用,而小分子气相产物对航空煤油后续的气相燃烧有重大影响。本文以航空煤油一元替代燃料正癸烷^[27]为研究对象,研究了不同当量比下正癸烷在 Pt/ZSM-5 上的催化/无催化燃烧和气相产物特性,得到了正癸烷催化燃烧的作用规律,分析了温度、当量比对气相产物分布的影响机制,为微小型航空煤油推进系统的开发奠定了基础。

2 实验方法

2.1 催化剂的制备

实验所用催化剂是以氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为前驱采用浸渍法制作。具体操作步骤如下:用去离子水将分子筛 ZSM-5(南开大学催化剂厂,硅铝比为 40)洗净,烘干后称量,然后将 ZSM-5 粉末($2\sim 5\mu\text{m}$)浸入在氯铂酸水溶液中(溶液按照催化剂 5wt% Pt 负载量配置),用磁力搅拌器低速搅拌 12h, 100°C 烘干、冷却、称量,最后催化剂在 50% H_2 和 50% N_2 的混合气体氛围中 500°C 还原 3h。催化剂 BET 表征显示其比表面积为 $262\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.12\text{cm}^3/\text{g}$;通过 TEM 表征进行 Pt 颗粒粒径分布统计,计算得到 Pt 平均粒径为 6.91nm ;XPS 表征显示,催化剂表面 $\text{Pt}^0/\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^{4+}$ 的比例为 31.66%/60.84%/7.50%。

2.2 实验系统

如图 1 所示,实验系统包括进气系统、反应系统和数据采集系统。进气系统中通入燃烧器的正癸烷、空气和氮气的流量总和为 $70\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (227°C),其中,正癸烷流量保持在 $0.5\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,通过控制空气流量来调节当量比。正癸烷的流量由注射泵(TSD01-01,雷弗)控制,行程控制精度为 $\pm 0.35\%$;氮气与空气的流量由气体质量流量计(七星华创,CS200)控制,控制精度为 $\pm 0.8\%$ 。为保证正癸烷完全气化,并与空气充分混合,实验在预热炉的尾部和燃烧器的进口处用加热带缠绕,加热带设定温度为 200°C 。正癸烷的催化燃烧在内径为 4mm 的固定床石英反应器中进行,如图 1 所示。为了消除床层的传热温差,将 40 mg 的 5wt% Pt/ZSM-5 催化剂和 40mg 石英砂充分研磨混

合并均匀分布在 20mm 长的填充床上。反应器内同时通入空气和氮气,确保实验空速比均为 16711h^{-1} (223°C)。为研究催化对正癸烷燃烧气相产物的影响,还使用 80mg 惰性石英砂颗粒在 20mm 填充床上进行了无催化燃烧对照实验。用管式程序控温炉对反应器进行 $100\sim 600^{\circ}\text{C}$ 内的温度控制,K 型热电偶固定在填充床中间的底部,测量催化剂表面的温度。当填充床温度 5min 内波动 $<2^{\circ}\text{C}$,即认为达到稳定状态,此时用采样针(外径 1 mm)抽出约 20mL 燃烧尾气,通入气相色谱仪(Agilent 7890B)测量尾气成分。气相色谱仪精确测量的组分包括: C1~C4(烷烃、烯烃),CO,CO₂,N₂,H₂,乙醛,二甲醚。

正癸烷转化率 X 、产物选择性 S 和收率 Y 定义如式(1)~(3)

$$X = \frac{f_{\text{C}_{10}\text{H}_{22},\text{react}}}{f_{\text{C}_{10}\text{H}_{22},\text{in}}} \times 100\% \tag{1}$$

$$S_i = \frac{n_i \cdot C_i}{10C_{\text{C}_{10}\text{H}_{22},\text{react}}} \times 100\% \tag{2}$$

$$Y_i = X \cdot S_i \tag{3}$$

式中 $f_{\text{C}_{10}\text{H}_{22},\text{in}}$ 和 $f_{\text{C}_{10}\text{H}_{22},\text{react}}$ 分别是入口和参与反应的 C₁₀H₂₂ 摩尔流量,通过进口流量和产物浓度计算得出。 n_i 为某种气相产物的碳原子数, C_i 为某种气相产物的摩尔浓度, $C_{\text{C}_{10}\text{H}_{22},\text{react}}$ 为参与反应的 C₁₀H₂₂ 摩尔浓度。

3 结果与讨论

图 2 为不同当量比 ($\Phi=0.6, 1.0, 2.0$) 有催化和无催化情况下的 Light-off 曲线,通过填充床中部的热电偶和气相色谱仪检测计算得出。如表 1 所示,正癸烷的反应活性用特征温度 T_{10}, T_{50} ($X=10\%, 50\%$ 的温度) 表示,分别代表反应起始温度和反应速率激增温度^[28]。在 $\Phi=0.6\sim 2.0$ 时,作为催化条件的反应起始温度 T_{10} 降低约 110°C , T_{50} 降低 $180\sim 260^{\circ}\text{C}$ 。在 $\Phi=0.6\sim 1.0$ 内,正癸烷转化率 200°C 时就能达到 75% 以上。这

都说明 Pt 催化时燃烧效率显著提高、反应活化能降低。

Table 1 Characteristic reaction temperatures of different equivalence ratios

$T/^{\circ}\text{C}$	$\Phi=0.6$	$\Phi=1.0$	$\Phi=2.0$
$T_{10}(\text{Pt/ZSM-5})$	153	160	185
$T_{10}(\text{SiO}_2)$	265	272	296
$T_{50}(\text{Pt/ZSM-5})$	166	178	234
$T_{50}(\text{SiO}_2)$	353	369	486
T_i	159	165	185

图 3 为 $\Phi=0.6, 1.0, 2.0$ 时,加热过程中炉温和催化剂温度的动态曲线,管式控温炉以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率对催化填充床进行加热。催化燃烧释放的热量会导致催化剂温度上升,其与炉温的差值反映了催化反应的剧烈程度,而差值开始激增的拐点温度认为是催化燃烧动态过程的燃点 T_i 。图 3 表明,稳定状态下的燃烧启动温度 T_{10} 和动态过程的燃点温度 T_i 均随当量比的增大而升高。Bijjula 等^[4]在 JP-8 航空煤油的 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化燃烧实验中也发现了相同规律。如图 3 所示,随着当量比增大,催化剂温度的上升速率逐渐降低、催化剂与管式炉的温差变小,这说明低当量比下的催化燃烧更剧烈;图 2 中正癸烷转化率与当量比也呈现出同样规律。这说明提高氧气浓度对正癸烷的催化燃烧有促进作用。从催化动力学上分析,正癸烷等长链烷烃在 Pt 活性位上的吸附能很低,只有 $20\sim 35\text{kJ}/\text{mol}$ ^[8,29],而 O₂ 为 $190\pm 34\text{kJ}/\text{mol}$ ^[30],大量活性位被燃料分子占据,所以氧气浓度成为限制反应速率的关键因素,提高氧气分压有利于提高反应速率。

鉴于燃烧气相产物的重要性,下面对富燃 ($\Phi>1.0$) 和贫燃 ($\Phi\leq 1.0$) 情况下的正癸烷催化燃烧气相产物特性进行研究分析。

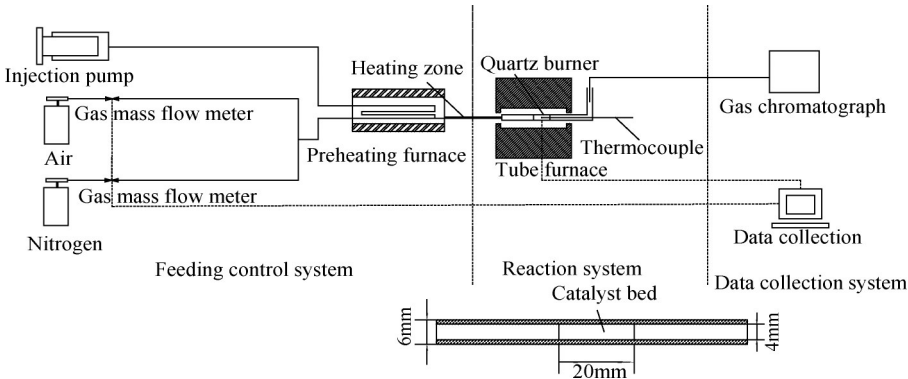


Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

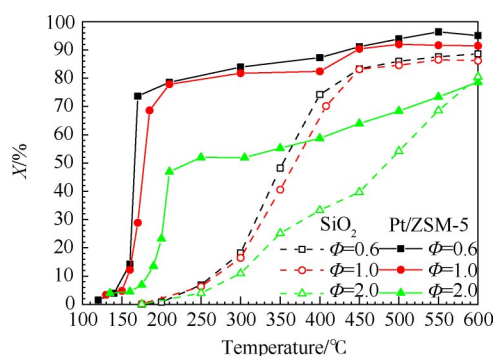


Fig. 2 Light-off curves with different equivalence ratios ($\Phi=0.6, 1.0, 2.0$)

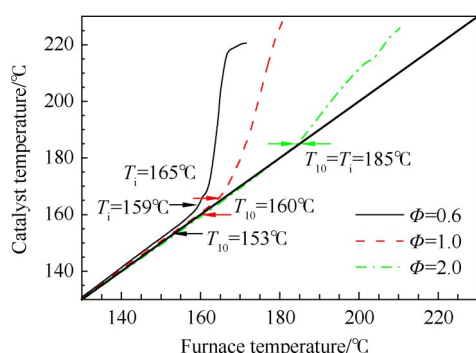


Fig. 3 Synchronous dynamic comparison between catalyst temperature and tube furnace temperature

3.1 富燃工况

图4和图5分别是催化条件下($\Phi=2.0$)气相产物的浓度和选择性,图中忽略了乙烷、丙烷、二甲醚、乙醛等低含量产物($C_i < 0.1\%$ 或 $S_i < 5.0\%$)。为对比催化和无催化的气相产物特性,图6给出了无催化下的气相产物浓度($C_i < 0.1\%$ 的产物忽略),图7为催化和无催化条件下主要气相氧化产物的收率对比。如图4和图5所示,根据气相产物分布可分为3阶段:阶跃温度区间($< 200^\circ\text{C}$)、平稳温度区间($200 \sim 500^\circ\text{C}$)和竞争温度区间($> 500^\circ\text{C}$)。每个阶段选出1或2个温度点列出产物浓度,如表2所示,下面结合图4~7进行具体分析。

(1) 阶跃温度区间($< 200^\circ\text{C}$):无催化条件下正癸烷氧化反应因温度低尚不能启动;而催化条件下,该阶段实现了正癸烷氧化反应从低活性到快速燃烧的过渡。低温下($< 180^\circ\text{C}$)正癸烷的催化转化率低于10%,此时 CO_2 、丁烯和丁烷是主要的气相产物,占到了产物选择性的80%以上。低温下正癸烷催化反应能生成丁烯和 H_2 ,生成的丁烯和 H_2 又会进一步裂解、氧化,这是催化反应启动的重要反应路径:催化反应体系由低活性过渡到快速燃烧的过程伴随着丁烯选

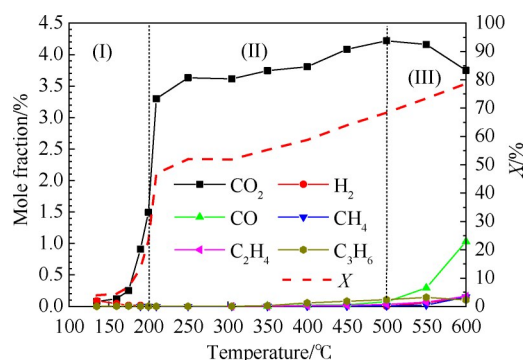


Fig. 4 Concentration of gaseous products in catalytic reaction at $\Phi=2.0$

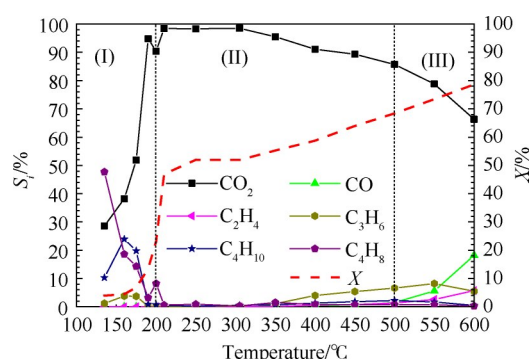


Fig. 5 Selectivity of gaseous product in catalytic reaction at $\Phi=2.0$

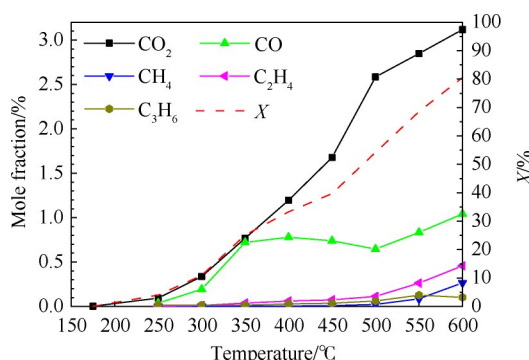


Fig. 6 Concentration of gaseous products in non-catalytic reaction at $\Phi=2.0$

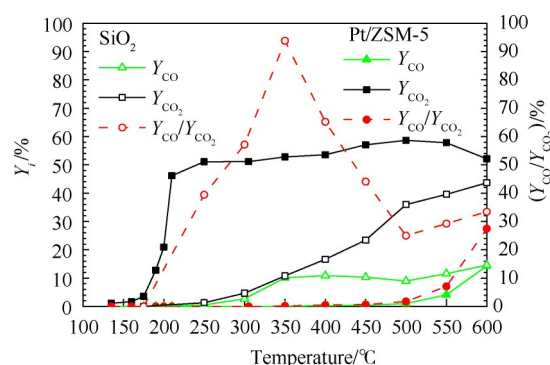


Fig. 7 Comparison of main products of catalytic and non-catalytic ($\Phi=2.0, 16711\text{h}^{-1}$)

择性由高到低,同时正癸烷转化率和 CO_2 选择性激增,其反应路径如图8所示,s,s2,s3分别代表不同数量的活性位。

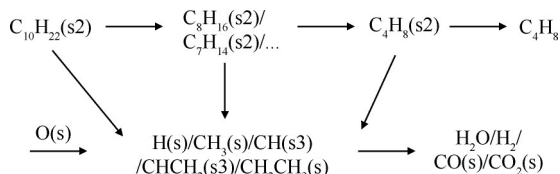


Fig. 8 Reaction path of butene in catalytic reaction system

丁烯在Pt活性位上非常活跃,C—C键断裂的反应速率远高于丁烷等产物的断键速率^[8]。丁烯生成和断键过程产生了大量 $\text{H}(\text{s})$, $\text{CH}(\text{s}3)$ 等自由基,它们与解离吸附 $\text{O}(\text{s})$ 反应释放的热量也促进了催化反应的启动。因此正癸烷催化生成丁烯是催化反应启动中非常重要的反应路径;当转化率<5%时,丁烯选择性接近50%。随着温度升高, CO_2 选择性迅速增加,丁烯则相反,含碳物质的催化氧化反应得到强化。

(II)平稳温度区间(200~500℃):该阶段正癸烷的催化转化率较高,且随温度升高而缓慢上升。 CO_2 是催化反应的首要产物,选择性均在85%以上;随着温度升高, CO_2 浓度由3.30%增至4.22%。温度高于350℃时,丙烯、CO等产物略有增加,导致 CO_2 选择性逐渐降低,呈现向竞争阶段过渡的特性。无催化下的氧化反应在该温度区间处于转化率上升阶段:CO₂浓度缓慢增大;CO浓度先随温度升高而增大,350℃以后浓度保持在0.75%左右。CO和CO₂的收率比($Y_{\text{CO}}/Y_{\text{CO}_2}$)反映了气相产物的完全氧化程度。无催化时 $Y_{\text{CO}}/Y_{\text{CO}_2}$ 随温度先增后降,在350℃达到峰值($Y_{\text{CO}}/Y_{\text{CO}_2}=0.94$);这说明350℃以后更多的CO被氧化为CO₂,反应体系的完全氧化程度提高。催化条件下 $Y_{\text{CO}}/Y_{\text{CO}_2}$ 比值明显低于无催化条件,CO₂可认为是唯一的气相催化氧化产物($Y_{\text{CO}}/Y_{\text{CO}_2}\leq 0.02$)。

Wang等^[31]在研究微通道中催化反应与气相燃烧耦合规律时发现:Pt催化增加了一条CO转化为CO₂更高效的反应路径。根据Quiceno等^[32]的催化机理,Pt活性位上CO(s)的脱附速率远小于氧化速率,因此即使在富燃条件下,表面活性位上生成的CO(s)主要被氧化为CO₂(s),而非脱附到气相空间成为CO。这也证实了催化条件下正癸烷完全氧化程度显著提高的实验结论。

(III)竞争温度区间(>500℃):该阶段催化反应体系中热氧化和催化反应存在协同竞争效应,随着温度升高热氧化作用加剧:(1)反应体系中对CO的氧化减弱:CO₂浓度由4.22%降至3.75%,CO浓度由0.07%增至1.03%, $Y_{\text{CO}}/Y_{\text{CO}_2}$ 比值由0.02增至0.28。催化条件下CO和CO₂的浓度、收率、收率比开始接近无催化条件:600℃时催化和无催化生成的CO浓度均在1%左右, $Y_{\text{CO}}/Y_{\text{CO}_2}$ 比值均在0.3左右。(2)乙烯、甲烷的浓度激增:500~600℃催化条件下乙烯浓度由0.03%增至0.16%,甲烷浓度由0.01%增至0.15%;这与无催化下乙烯、甲烷的浓度变化趋势一致。(3)催化和无催化条件下,丙烯、丁烷、丁烯浓度均从550℃以后开始下降,如表2所示。

综合后两点认为烃类气相产物由C3,C4大分子向C1,C2小分子转化是高温富燃下正癸烷反应体系的重要特征。

3.2 贫燃工况

图9和图10给出了无催化和催化条件下 $\Phi=0.6$,1.0的正癸烷转化率和主要气相产物浓度($C_i<0.1\%$ 的产物在图中忽略)。图11和图12给出了催化条件下主要气相产物的选择性($S_i<10\%$ 的产物在图中忽略)。根据气相产物特性,贫燃状态下的催化燃烧可分为2个阶段:阶跃温度区间(<200℃)和平稳温度区间(200~600℃),下面结合图9~12进行具体分析。

(I)阶跃温度区间(<200℃):该阶段与富燃状态相似,无催化时正癸烷氧化反应因温度低尚不能启

Table 2 Concentration distribution of main gaseous products at $\Phi=2.0$

Temperature/℃	CO ₂ /%	CO/%	H ₂ /%	CH ₄ /%	C ₂ H ₄ /%	C ₃ H ₆ /%	C ₄ H ₁₀ /%	C ₄ H ₈ /%
175℃(Pt/ZSM-5)	0.252	—	0.019	—	—	0.006	0.024	0.017
175℃(SiO ₂)	—	—	—	—	—	—	—	—
350℃(Pt/ZSM-5)	3.745	0.007	—	0.002	0.002	0.014	0.007	0.015
350℃(SiO ₂)	0.768	0.720	0.005	0.002	0.037	0.014	—	0.005
550℃(Pt/ZSM-5)	4.161	0.295	0.060	0.023	0.068	0.144	0.023	0.010
600℃(Pt/ZSM-5)	3.751	1.030	0.138	0.151	0.162	0.103	0.007	0.004
550℃(SiO ₂)	2.847	0.833	0.014	0.085	0.262	0.127	0.006	0.043
600℃(SiO ₂)	3.117	1.042	0.010	0.265	0.456	0.102	0.004	0.014

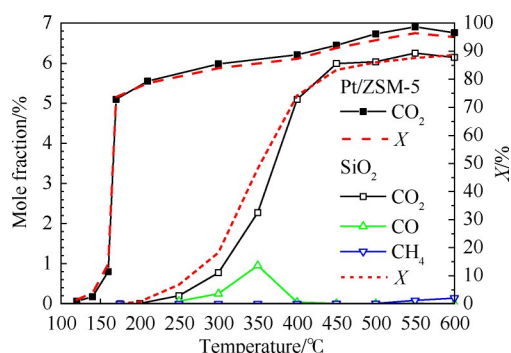


Fig. 9 Concentration of main gaseous products in catalytic/non-catalytic reaction at $\Phi=0.6$

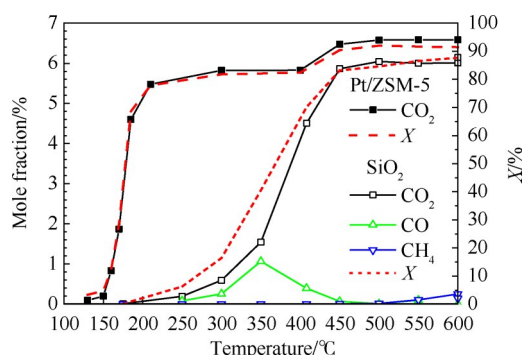


Fig. 10 Concentration of main gaseous products in catalytic/non-catalytic reaction at $\Phi=1.0$

动;而催化条件下,该阶段实现了正癸烷氧化反应从低活性到快速燃烧的过渡。催化反应转化率较低时($X<10\%$), CO_2 、丁烯和丁烷是主要气相产物,占到产物选择性的90%以上。低温下($<150^\circ\text{C}$)正癸烷能催化裂解生成丁烯和 H_2 ,丁烯选择性可达20%~50%,该反应对燃烧启动非常重要。由于氧气充足, H_2 在催化剂上迅速燃烧生成水,因此检测不到 H_2 残余,这与富燃状态有所不同。随着温度升高, CO_2 选择性从40%~60%迅速增至90%以上,而丁烷、丁烯选择性则降低到1%以下,含碳物质的催化氧化反应得到强化。

(II)平稳温度区间(200~600 $^\circ\text{C}$):催化条件下该阶段 CO_2 选择性 $>98\%$,生成 CO_2 是正癸烷最重要的碳转化途径。转化率整体较高($X>75\%$),并随温度升高最终达到90%以上。催化反应体系比较稳定,当量比对转化率和 CO_2 选择性的影响可以忽略。与催化燃烧相比,无催化的正癸烷转化率明显偏低。在无催化的转化率上升阶段(200~450 $^\circ\text{C}$),尽管氧气充足,但仍有大量CO生成;与富燃状态类似,350 $^\circ\text{C}$ 以后大量CO被氧化为 CO_2 ,因此CO含量在350 $^\circ\text{C}$ 左右达到峰值($C_{\text{CO}}>1\%$, $S_{\text{CO}}>25\%$)。在无催化高温条件下($>500^\circ\text{C}$),热裂解产物甲烷的含量随温度升高略有增大。

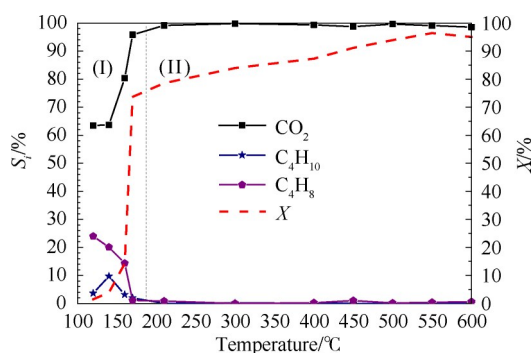


Fig. 11 Selectivity of gaseous products in catalytic reaction at $\Phi=0.6$

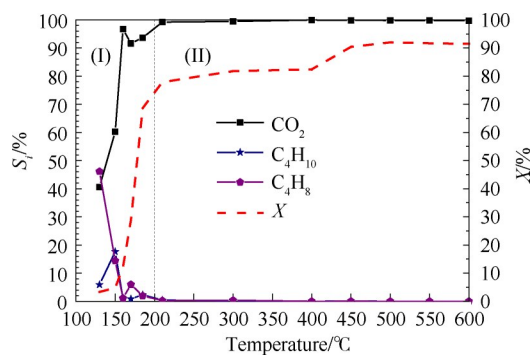


Fig. 12 Selectivity of gaseous products in non-catalytic reaction at $\Phi=1.0$

在200~600 $^\circ\text{C}$ 的贫燃条件下,与无催化相比,催化条件的正癸烷转化率和完全氧化程度提高,大量CO和 CH_4 被进一步氧化为 CO_2 。由于氧气充足,高温下($>500^\circ\text{C}$)热氧化反应和催化反应均能促进正癸烷的完全氧化,因此不存在富燃状态下热氧化与催化反应的协同竞争效应。

4 结 论

(1)正癸烷在Pt/ZSM-5上的催化燃烧相比无催化燃烧具有显著优势:催化条件下反应起始温度降低,正癸烷转化率提高。在 $\Phi=0.6\sim 2.0$,催化的反应起始温度 T_{10} 降低约110 $^\circ\text{C}$ 。催化反应在200 $^\circ\text{C}$ 左右就可以实现较高转化率: $\Phi=0.6\sim 1.0$ 时,转化率在75%以上。催化反应起始温度随着当量比的增大而提高,低当量比更有利于正癸烷的催化氧化。

(2)无论富燃还是贫燃,110~150 $^\circ\text{C}$ 时的正癸烷转化率较低($X<5\%$), CO_2 、丁烯和丁烷是正癸烷催化反应的主要产物;正癸烷催化裂解能生成丁烯和 H_2 ,这对催化燃烧启动非常重要。烃类气相产物由C3、C4大分子(丙烯、丁烷和丁烯)向C1、C2小分子(乙烯和甲烷)转化与气相氧化产物由 CO_2 向CO转化是富燃高温条件下($>500^\circ\text{C}$)催化反应的两个重要特征。

(3) Pt/ZSM-5 显著促进了正癸烷的完全氧化, 提高了 CO_2 的选择性。即使在富燃工况下 ($\Phi=2.0$), 平稳温度区间 ($200\sim 500^\circ\text{C}$) 催化条件下的 $Y_{\text{CO}}/Y_{\text{CO}_2}$ 值从非催化条件下的 $0.20\sim 0.94$ 降至 0.02 以下, CO_2 的选择性维持在 85% 以上。贫燃工况下整个催化反应体系无 CO 残余, 平稳温度区间 ($200\sim 600^\circ\text{C}$) CO_2 的选择性高于 98% , 高温下 ($>500^\circ\text{C}$) 裂解产物 CH_4 的含量也明显降低。

致 谢: 感谢国家自然科学基金的资助。

参考文献

- [1] Wagner A L, Yelvington P E, Cai J, et al. Combustion of Synthetic Jet Fuel: Chemical Kinetic Modeling and Uncertainty Analysis[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2017, 33(2): 350-359.
- [2] 曾 文, 刘 靖, 张治博, 等. 一种新的 RP-3 航空煤油模拟替代燃料[J]. *航空动力学报*, 2017, 32(10): 2314-2320.
- [3] 李 源. RP-3 航空煤油化学反应机理研究及其超声速燃烧仿真应用[D]. 北京: 北京交通大学, 2017.
- [4] Bijjula K, Vlachos D G. Catalytic Ignition and Autothermal Combustion of JP-8 and Its Surrogates over a Pt/ γ - Al_2O_3 Catalyst[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(2): 1801-1807.
- [5] Jiao Y, Liu A, Li C, et al. Catalytic Cracking of RP-3 Jet Fuel over Wall-Coated Pt/ ZrO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 Catalysts with Different Al_2O_3 Ratios[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 111: 100-107.
- [6] Jiao Y, Li S, Liu B, et al. Catalytic Cracking of RP-3 Jet Fuel over Wall-Coated Pt/ $\text{Zr}_{0.9-x}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ Mixed Oxides Catalysts[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 91: 417-425.
- [7] Jiao Y, Wang J, Zhu Q, et al. Catalytic Cracking of RP-3 Jet Fuel over Pt/ CeO_2 - Al_2O_3 by Adding Cu/ZSM-5[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(8): 5382-5388.
- [8] Gong C, Ning H, Xu J, et al. Experimental and Modeling Study of Thermal and Catalytic Cracking of n -Decane[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 110: 463-469.
- [9] 苏佳乐, 周俊虎, 张 兴, 等. 乙醇在 Pt/ZSM-5 上催化氧化动力学[J]. *化工学报*, 2018, 69(10): 4269-4275.
- [10] Yang W, Wang Y, Zhou J, 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] Deng C, Yang W, Zhou J, et al. Catalytic Combustion of Methane, Methanol, and Ethanol in Microscale Combustors with Pt/ZSM-5 Packed Beds[J]. *Fuel*, 2015, 150: 339-346.
- [12] Yang W, Zhang X, Su J, et al. Kinetics of n -Butanol Oxidation over Pt/ZSM-5 Catalyst[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 179: 108-113.
- [13] 李圻琼, 丁 丹. 烃类催化裂解制低碳烯烃技术[J]. *化工中间体*, 2012, 9(8): 8-10.
- [14] Williams K A, Schmidt L D. Catalytic Autoignition of Higher Alkane Partial Oxidation on Rh-Coated Foams[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 299: 30-45.
- [15] Haneda M, Suzuki K, Sasaki M, et al. Catalytic Performance of Bimetallic PtPd/ Al_2O_3 for Diesel Hydrocarbon Oxidation and Its Implementation by Acidic Additives[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 475: 109-115.
- [16] Kyritsis D C, Roychoudhury S, Mcenally C S, et al. Mesoscale Combustion: A First Step Towards Liquid Fueled Batteries[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2004, 28(7): 763-770.
- [17] 李树豪, 席双惠, 张丽娜, 等. 小分子燃料对 RP-3 航空煤油燃烧作用的数值研究[J]. *推进技术*, 2018, 39(8): 1863-1872. (LI Shu-hao, XI Shuang-hui, ZHANG Li-na, et al. Numerical Investigation for Effects of Small Molecule Fuels Additive on RP-3 Aviation Kerosene Combustion[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2018, 39(8): 1863-1872.)
- [18] 刘 宇, 孙 震, 罗 睿, 等. CH_4 /正癸烷混合燃料燃烧特性[J]. *航空动力学报*, 2018, 33(4): 894-902.
- [19] Pei S, Wang H, Zhang X, et al. Experimental Measurement of Ignition Delay Times of Thermally Cracked n -Decane in a Shock Tube[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(3): 3262-3269.
- [20] Ji C, Dames E, Wang Y L, et al. Propagation and Extinction of Premixed C5-C12 n -Alkane Flames[J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(2): 277-287.
- [21] 丁 旭. 正癸烷高温燃烧特性实验与数值模拟研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [22] 张存杨. 掺氢 RP-3 航空煤油层流燃烧特性的实验研究[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2017.
- [23] 曾 文, 张存杨, 刘 宇, 等. 氢气添加对 RP-3 航空煤油燃烧特性的影响[J]. *航空动力学报*, 2017, 32(9): 2049-2054.
- [24] 陈潇潇, 刘 宇, 曾 文, 等. H_2 /RP-3 航空煤油混合燃料着火特性研究[J]. *科学技术与工程*, 2016, 16(26): 127-134.
- [25] 刘 宇, 曾 文, 马洪安, 等. 氢气添加对 RP-3 航空煤油着火特性的影响[J]. *推进技术*, 2016, 37(9): 1742-1751. (LIU Yu, ZENG Wen, MA Hong-an, et al. Effects of Hydrogen Addition on Ignition Characteristics of RP-3 Kerosene[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 37(9): 1742-1751.)

- [26] Titova N S, Torokhov S A, Favorskii O N, et al. Analysis of the Mechanisms of Ignition and Combustion of i -C₈H₁₈-H₂ and n -C₁₀H₂₂-H₂ Fuel Blends in Air[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2016, 52 (6): 631-642.
- [27] 马洪安. 国产 RP-3 航空煤油着火与燃烧特性的实验与数值研究[D]. 大连:大连理工大学, 2016.
- [28] Chen C, Zhu J, Chen F, et al. Enhanced Performance in Catalytic Combustion of Toluene over Mesoporous Beta Zeolite-Supported Platinum Catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 140-141: 199-205.
- [29] Nykänen L, Honkala K. Density Functional Theory Study on Propane and Propene Adsorption on Pt(111) and PtSn Alloy Surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(19): 9578-9586.
- [30] Perger T, Kovács T, Turányi T, et al. Determination of Adsorption and Desorption Parameters from Ignition Temperature Measurements in Catalytic Combustion Systems [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107 (10): 2262-2274.
- [31] Wang Y, Yang W, Zhou J, 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.
- [32] Quiceno R, Pérez-Ramírez J, Warnatz J, et al. Modeling the High-Temperature Catalytic Partial Oxidation of Methane over Platinum Gauze: Detailed Gas-Phase and Surface Chemistries Coupled with 3D Flow Field Simulations[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 303(2): 166-176.

(编辑:张 贺)