二甲醚部分氧化重整制氢热力学分析及实验

宋凌珺 李兴虎

(北京航空航天大学 交通科学与工程学院,北京 100191)

摘 要:用元素势能法对二甲醚(DME)部分氧化重整制氢进行了热力学分析与计算,在定压绝热条件下计算了产物中各组分的体积分数随空醚比(0.5～4)和压强(0.1～0.5 MPa)的变化关系.结果表明:H_2的体积分数随压强的增大而减小;在标准大气压和空醚比为3的条件下,由二甲醚部分氧化反应得到的氢气体积分数最大,约为35%;H_2的体积分数随空醚比的增大先增后减,CO的体积分数变化不明显,CO_2和CH_4的体积分数随空醚比的增大而减小.最后,在自制实验台上进行二甲醚等离子体重整制氢的实验,将该实验结果与热力学分析结果进行了对比分析,结果证明用元素势能法分析得到的H_2,CO,CH_4和CO_2的体积分数随空醚比的变化趋势与实验结果较为一致.

关 键 词:重整;制氢;热力学分析;元素势能法;二甲醚

中图分类号:TQ 116.2

文献标识码:A **文 章 编 号**:1001-5965(2008)11-1307-04

Thermodynamic analysis and experimental verification of hydrogen production from dimethyl ether partial oxidation reforming

Song Lingjun Li Xinghu

(School of Transportation Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: Thermodynamic analysis was carried out for theoretical reaction of hydrogen produced from dimethyl ether(DME) partial oxidation reforming by using the element-potential method. The gas concentrations in the product gas were calculated under the constant-pressure and adiabatic condition as a function of air-to-DME ratio(0.5～4) and pressure(0.1～0.5MPa). The result proves that H_2 concentration decreases with increasing of pressure. H_2 concentration produces from DME partial oxidation reaction is the largest under atmosphere when air-to-DME ratio is about 3. The maximum is about 35%. By increasing air-to-DME ratio, H_2 concentration increases firstly and then decreases, and CO concentration doesn't changes obviously, and the concentration of CO_2 and CH_4 decreased respectively. Adiabatic temperature increases with increasing of air-to-DME ratio. At last, the experiment of hydrogen-rich gas produces from plasma reforming of DME is carried out on self-made equipments to verify the analysis, it proves that the concentration of H_2, CO, CO_2 and CH_4 as a function of air-to-DME ratio analyzed by the element-potential method is almost in agreement with the experimental result.

Key words: reforming; hydrogen production; thermodynamic analysis; element-potential method; dimethyl ether

随着世界性的能源紧缺和环境污染日趋严重,新能源的开发和减少有害排放的研究受到了空前重视[1].燃料电池电动汽车被认为是21世纪首选的洁净、高效运输工具[2],因而氢源技术成为

收稿日期:2007-12-10

基金项目:汽车安全与节能国家重点实验室开放基金资助项目(KF2005-10)

作者简介:宋凌珺(1983—),女,江西景德镇人,博士生,sljfrances@ae.buaa.edu.cn.

了燃料电池电动汽车开发的重要课题.二甲醚DME(Dimethyl Ether)在常温常压下为无色气体,无腐蚀、无致癌性,易液化、易储存、易运输,且具有高H/C比,能量密度高,可以释放出较多的H_2.诸多方面的优势使二甲醚成为未来最理想的替代能源之一[3].

长期以来,计算化学反应产物组成的主要方法是化学平衡法,用该方法计算反应产物的组成必须先确定化学反应以及这些反应的平衡常数.化学反应是很复杂的,基元反应往往有成百上千个,人们必须凭经验将基元反应简化,这种人为的简化过程就不可避免地会引入误差.并且,当反应条件(如温度、压强等)变化时,发生的化学反应也会随之变化,如果还采用相同的基元反应,则同样会引入误差.

元素势能法是参考文献[4]在1959年提出的,之后,参考文献[5]在1986年把它变为标准的化学平衡分析程序STANJAN,该程序可计算平衡组成、压强、温度、焓等.该方法无须人为选取化学反应,只需给出反应物与产物,以及反应前与反应后的热力学状态(如P和T,P和H,U和V等),就可精确算出化学平衡时产物的组成.国内外已有许多学者[6-8]对元素势能法进行了研究,认为用该方法计算热化学平衡态比传统方法更具有优越性.

二甲醚部分氧化重整制氢的研究起步较晚[9-11],在国内期刊上尚未见到有关其热力学分析的报道.为了能更深入地研究二甲醚部分氧化重整制氢反应,需要对反应体系进行热力学分析.由于二甲醚部分氧化重整制氢可能发生的反应比较复杂,本文采用元素势能法对其进行热力学分析.

1 元素势能法简介

元素势能法是指利用拉格朗日乘子与原子守恒关系式对系统的Gibbs函数进行最小化的过程,当计算达到收敛条件时,拉格朗日乘子的数值就是相对应元素的元素势能,这也正是这种方法名称的由来.

在给定的温度和压强下,系统的Gibbs函数的表达式为

$$G=\sum_{i=1}^{n}\bar{g}_i N_i$$

式中,$\bar{g}_i$为物质i对系统的偏摩尔自由能;N_i为物质i的量.

当系统达到平衡态时,系统的Gibbs函数最小,即$dG=0$.用元素势能法所待求的未知量仅有$(a+1)$个,a为系统中元素种类的总数.例如:对于碳氢燃料的系统来说,系统中的元素一般只有C,H,O,N 4种,这样元素势能法的待求量仅为5个,由此可见元素势能法的优越性,它是计算复杂化学平衡体系的有效方法.

2 计算方法

用STANJAN程序对DME部分氧化反应进行热力学分析,计算不同空醚比(Air-to-DME ratio)、不同压强条件下生成物中各组分的体积分数.

首先,确定反应物为CH_3OCH_3,O_2和N_2,本文将空气简化为O_2和N_2,并且O_2:N_2(摩尔比)为1:3.76;二甲醚部分氧化重整制氢的主要反应方程式[10]有式(1)~式(4),因此确定生成物为CH_3OCH_3,H_2,CH_4,CO,CO_2,H_2O(g),O_2和N_2.通过JANFILE程序将这8种物质及其热力学数据编译成SUD格式的文件.然后,在空醚比分别为0.5,1,1.5,2,2.5,3,3.5,4的情况下进行计算.在计算时,取初始温度为300 K,预估反应温度为1 000 K,压强分别为0.1 MPa,0.2 MPa,0.3 MPa,0.4 MPa,0.5 MPa,然后按定压绝热反应计算生成物中各组分的体积分数.

$$(CH_3)_2O+0.5O_2=2CO+3H_2 \quad (1)$$

$$(CH_3)_2O=CO+H_2+CH_4 \quad (2)$$

$$CO+0.5O_2=CO_2 \quad (3)$$

$$H_2+0.5O_2=H_2O \quad (4)$$

3 结果与分析

3.1 空醚比和压强对H_2的体积分数的影响

图1为空醚比为0.5~4、压强为0.1~0.5 MPa下,生成物中H_2的体积分数随空醚比的变化关系.从图中可以看出,H_2的体积分数随空醚比的增大先增后减,最大值在空醚比为3左右,最大值约为35%.由此可见,随着空醚比的增大,更多的二甲醚与O_2发生反应,生成更多的H_2,但是,当空醚比继续增大,直至空气过量时,过量的空气会与H_2反应生成H_2O,使得H_2减少.另一方面,当空醚比增大时,空气中N_2的稀释作用也增大,使得生成物中H_2的体积分数减小.从图1中还可看出,H_2的体积分数随压强的增大而减小,即在标准大气压下生成的H_2的体积分数最大.

3.2 空醚比对产物各组分的体积分数的影响

图2为空醚比为0.5~4、标准大气压下,生

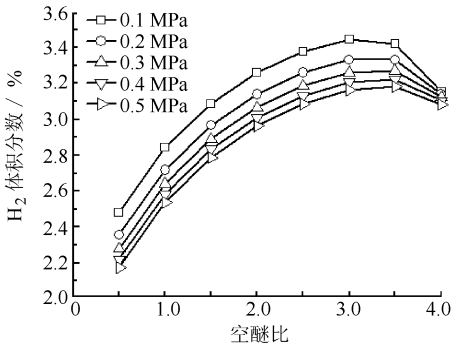

图 1　H_2 的体积分数随空醚比的变化关系

成物中各组分的体积分数随空醚比的变化关系.从图 2 中可以看出,CO 的体积分数随空醚比的增大变化不明显,略有下降,从 23%左右下降到 21%左右.当空醚比大于 3 时,下降的幅度增大.由此可见,随着空醚的增大,当空气过量时,CO 与空气中的 O_2 反应生成了 CO_2,所以 CO 的体积分数下降的幅度增大.另外,当空醚比增大时,空气中 N_2 的稀释作用也增大,使得生成物中 CO 的体积分数减小.

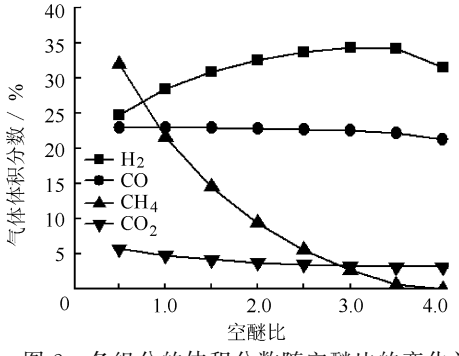

图 2　各组分的体积分数随空醚比的变化关系

CO_2 的体积分数随空醚比的增大而减小,但减幅不大,从 6%左右下降到 3%左右,并且随着空醚比的增大,CO_2 的体积分数下降的幅度逐渐减小,当空醚比大于 2.5 时,曲线已趋于平缓.CO_2 的体积分数减小是由于当空醚比增大时,空气中的 N_2 稀释了整个生成物所致,而随着空醚比的增大,下降的幅度减小的原因是由于过量的空气将 CO 氧化成了 CO_2,这在一定程度上使得 CO_2 下降幅度减小.

CH_4的体积分数随空醚比的增大而迅速减小,直至减小到接近 0.CH_4是由 DME 发生分解反应生成的,由此可见,随着空醚比的增大,空气中有足够多的 O_2 与 DME 反应,使得越来越少的 DME 发生分解反应,所以生成的 CH_4越来越少.再者,当空气过量时,过量的空气会与 CH_4发生氧化反应,使 CH_4越来越少.同时,空气中 N_2的稀释作用,也使得 CH_4的体积分数减小.

4　实验验证

实验在自制装置上进行,采用火花放电等离子体制氢的方法对 DME 进行部分氧化重整制氢,实验装置如图 3 所示.等离子体发生器的结构参见文献[12].该实验在常温常压下进行,实验中用空气代替氧气,DME 和空气都由气瓶供给,分别经气体流量计计量后进入等离子体发生器.已去除侧电极的火花塞作为负极,等离子发生器外壁作为正极,利用火花放电产生等离子体,反应后的气体经冷凝器冷却后进入气相色谱仪分析各组分气体的体积分数,分析结果存入计算机中.

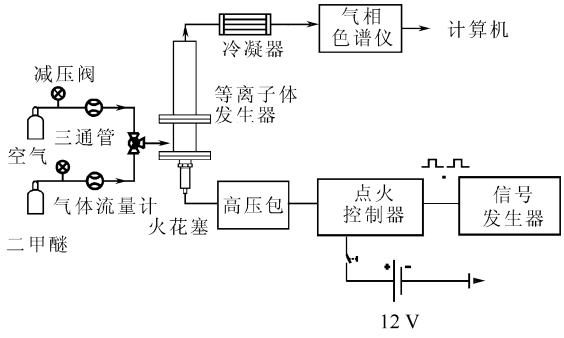

图 3　DME 部分氧化实验装置

当放电频率为 120 Hz、二甲醚和空气的总流速为 70 mL/min 时,二甲醚部分氧化反应产物各组分的体积分数随空醚比的变化关系如图 4 所示.比较图 4 和图 2 可知,实验所得的 H_2,CO 和 CO_2 的体积分数随空醚比的变化趋势与用元素势能法分析的结果比较一致,只是氢气的体积分数的最大值对应的空醚比略有不同,理论分析的氢气体积分数的最大值对应的空醚比为 3(见图 2),实验所得的氢气体积分数的最大值对应的空醚比为 2.5(见图 4),可能的原因是:理论分析时二甲醚和氧气都完全反应,即产物中不包含二甲醚和氧气,但是在实验中,本实验在常温常压下利用等离子体重整制氢,反应物不能完全反应,从图

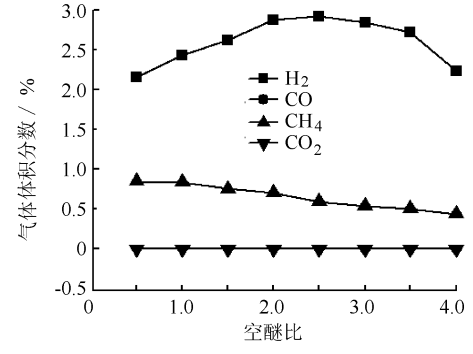

图 4　实验结果

4中也可以看出,产物中氢气的体积分数较少,这也说明反应不充分,因此,当空醚比增大时,没有完全反应的空气对产物的稀释作用较大,所以实验所得的氢气体积分数的最大值对应的空醚比较理论分析所得的小.但是纵观图2和图4可以发现,它们各自空醚比为2.5和3时,对应的氢气体积分数的差值并不大,所以认为用元素势能法对二甲醚部分氧化重整制氢反应的平衡计算与实验较符合.

5 结 论

通过用元素势能法对DME部分氧化重整制氢进行热力学分析并用实验进行了验证,得出以下主要结论:

1) 元素势能法可快速地计算DME部分氧化重整制氢反应的平衡组分,计算结果较为准确.

2) DME部分氧化重整制氢反应,随着空醚比的增大,产物中 H_2 的体积分数先增后减,CO的体积分数变化不明显,CO_2 和 CH_4 的体积分数都减小.

3) H_2 的体积分数随着压强的增大而减小.

4) 在标准大气压下,当空醚比为3左右时,产物中 H_2 的体积分数最大,约为35%.

参考文献(References)

[1] 李兴虎.电动汽车概论[M].北京:北京理工大学出版社,2005:1-5
Li Xinghu. Conspectus of electric vehicle[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2005: 1-5(in Chinese)

[2] Starz K A, Auer E, Lehmann Th, et al. Characteristics of platinum-based electrocatalysts for mobile PEMFC applications[J]. Journal of Power Sources, 1999, 84: 167-172

[3] Semelsberger T A, Borup R L, Greene H L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel[J]. Journal of Power Sources, 2006, 156: 497-511

[4] Powell N H, Sarnar S F. The use of element potential in analysis of chemical equilibrium[R]. General Electric Co, Report R59/FPD, 1959

[5] Reynolds W C. The element-potential method for chemical equilibrium analysis: implementation in the interactive program stanford [R]. Stanford CA94305, 1986

[6] 阎小俊,蒋德明.一种计算热化学平衡态的新算法[J].西安交通大学学报,2000,34(7):5-8
Yan Xiaojun, Jiang Deming. Determination of thermal-chemical equilibrium state[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2000, 34(7): 5-8(in Chinese)

[7] 叶桃红,过明道.化学平衡计算的元素势方法及其应用[J].燃烧科学与技术,1997,3(2):215-218
Ye Taohong, Guo Mingdao. Element potential method and its usage for chemical equilibrium calculation[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 1997, 3(2): 215-218 (in Chinese)

[8] Beth A V B, Charles S M, Lisa D P, et al. Computational and experimental study of axisymmetric coflow partially premixed methane/air flames[J]. Combustion and Flame, 2000, 123(4): 522-546

[9] Wang S Z, Ishihara T, Takita Y. Partial oxidation of dimethyl ether over various supported metal catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 228: 167-176

[10] Zhang Q J, Li X H, Fujimoto K, et al. Hydrogen production from partial oxidation and reforming of DME[J]. Catalysis Letters, 2005, 102: 197-200

[11] Zou Jinjun, Zhang Yueping, Liu Changjun. Hydrogen production from partial oxidation of dimethyl ether using corona discharge plasma[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(8): 958-964

[12] Song Lingjun, Li Xinghu, Li Ning. Hydrogen-rich gas production from plasma reforming of dimethyl ether for vehicle applications[C]// 9th China & Korea International Conference on Internal Combustion Engine and Automotive Engineering. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2007: 94-97

(责任编辑:张 嵘)