

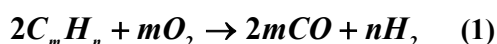
HYDROGEN GENERATION BY PARTIAL OXIDATION OF RICH KEROSENE-AIR MIXTURES IN FILTRATION COMBUSTION WAVES

Dmitrenko Yu.M. *, Zhdanok S.A., Minkina V.G.

Heat and Mass transfer Institute, National Academy of Sciences of the Republic of Belarus
P.Brovki 15 str., Minsk, 220072, Belarus

Introduction

The necessity in compact and efficient hydrogen source for transportation fuel-cells stimulate studies in reforming of liquid hydrocarbon fuels such as gasoline, kerosene or diesel fuel. One of usually used processes for hydrogen generation is partial oxidation of hydrocarbon. For the sake of simplicity summary reaction of partial oxidation can be presented using conventional formulae of liquid hydrocarbon [1] as follows:



Regardless of the fact that process (1) is exothermic, its implementation under usual conditions is connected with some problems. One of them is extremely low rate of elementary chemical reactions that additively result in reaction (1) at temperature close to adiabatic one. In the case of reach mixture of aviation kerosene with air corresponding to equivalence ratio $\gamma \approx 3$ this temperature is about 800°C. Several approaches to accelerate chemical reactions leading to partial oxidation of hydrocarbon fuels are known including plasma or catalytic processes [2-4].

The present study proposes to use "super-adiabatic effect" of filtration combustion wave propagating in porous media to perform the reaction (1) at temperatures considerably exceeding adiabatic one. The goal of present experimental study was to explore the extent of conversion of rich kerosene-air mixtures to syngas (H_2+CO) by partial oxidation in filtration combustion in inert porous medium.

Experimental apparatus

The filtration combustion reactor (Fig.1) consists of mixing chamber and Kaowool thermally insulated 700 mm-length quartz tube with an internal diameter 41mm. The tube is filled with a randomly packed bed of Al_2O_3 ceramic spheres of 5-6 mm in diameter. The fuel mixture is produced in mixing chamber by injecting air and kerosene through a two component swirl jet. In order to facilitate the kerosene evaporation the air

and kerosene are preheated by electrical heaters. The fuel mixture temperature at the exit end of the mixing chamber was in the range 220-240°C. Such temperature level is enough for complete evaporation of heaviest kerosene fractions but prevents undesirable ignition of fuel mixture in free volume of mixing chamber.

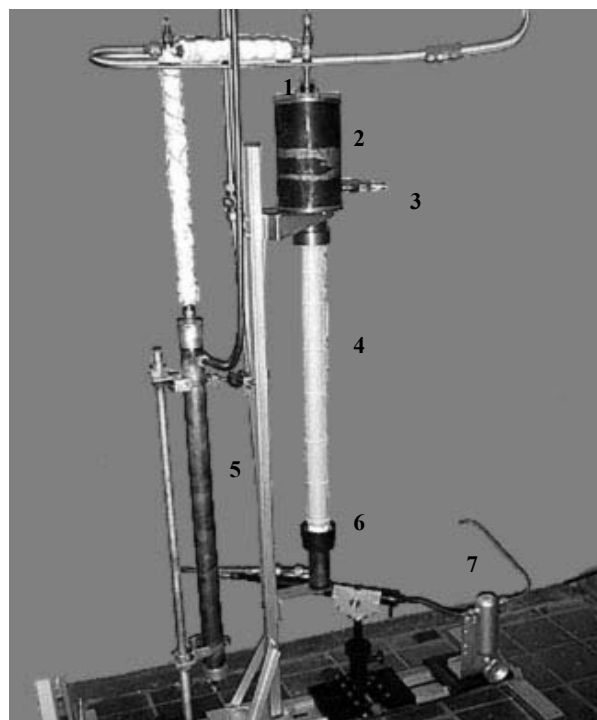


Fig1. Filtration combustion reactor:

1 - swirl jet; 2 – mixing chamber; 3 – spark ignition plug; 4 – quartz tube; 5 – electrical air heater; 6 cooler; 7 - liquid product condenser (thermal insulation and thermocouples are uninstalled)

Air and kerosene flow rates were controlled by means of "Tylan" mass flow controller and pressure drop in capillary correspondingly. Reaction product composition was analyzed by INTERSMAT IGC 131 gas chromatograph. The temperature of packed bed reactor was measured by S-type (Pt/Pt-10%Rh) thermocouples, attached to outside reactor wall under the thermal insulation layer. Two PC-based data acquisition systems were

* Факс: Fax: 375(17)-284-22-12 E-mail: dyum@itmo.by

used to processing, storage and real time graphic presentation of reactor temperature and chromatograph data.

Results and discussion

Present experiments were performed for several values of equivalence ratio of air-fuel mixture γ in the range 2.3-4. Theoretically optimal value γ for the reaction of partial oxidation (1) is 2.99. This value can be estimated using conventional formulae of aviation kerosene ($m=10.33$; $n=20.54$) and equation (1).

Self-sustained filtration combustion was observed for all test runs. Steady state maximal combustion wave temperature is strongly affected by fuel-to-air ratio. This temperature monotonically increases from 1070°C at $\gamma=2.3$ to 1405°C at $\gamma=4$. This is mainly due to the growth of fuel adiabatic temperature. The value of maximal wave temperature sets the reactor operation limit in the range of lean fuel mixtures.

Fig.2 illustrates the effect equivalence ratio on combustion products. The main components of gas reaction products are N_2 , H_2 , CO . The content such of hydrocarbons as C_2H_2 , C_2H_4 , etc. never exceeded 1%. Maximal concentrations of H_2 and CO are observed in the range of equivalence ratios close to theoretically optimal value $\gamma=3$. It should be noted that concentration of CH_4 in conversion products gradually increases with γ . An abruptly drop of H_2 and CO concentrations for $\gamma < 2.6$ is observed. As oxygen concentration in fuel mixture increases the percentage of fully oxidised kerosene converted to H_2O and CO_2 increases.

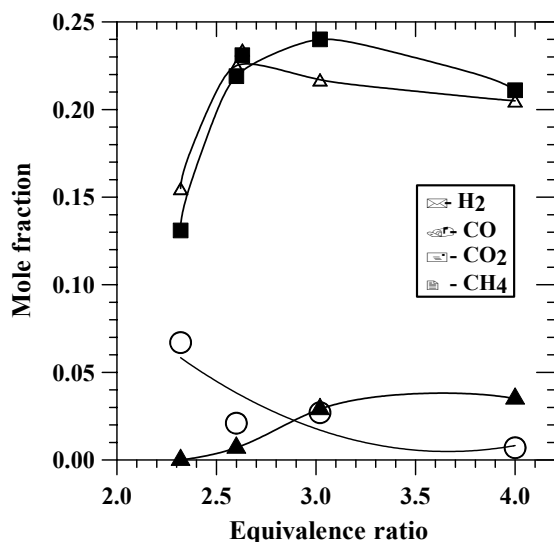


Fig.2. The effect of input mixture composition on H_2 , CO , CH_4 and CO_2 contents in reaction products.

The experimental conversion product composition data qualitatively agree with the

results of thermodynamic calculations of equilibrium content. A mixture of 16.7% $C_6H_5C_2H_5$ (ethyl benzene) and 83.3% $C_{11}H_{24}$ (undecane) was used as the model kerosene composition for such calculations. The efficiency of kerosene conversion was estimated by conversion ratio defined as the mass ratio of H_2 produced by the process to hydrogen contained in fuel. This parameter was calculated using measured component concentrations, input kerosene-to-air mass ratio and mass content of hydrogen in kerosene used ($n=20.54$). Maximal values of thereby calculated conversion efficiency (up to about 93%) were observed for equivalence ratios in the range 2.8-3.

It should be emphasised that process proposed is energy efficient. The electric power needed for normal operation of conversion system at nominal conditions (4.6 kg/h) is approximately 0.95 kW, while heat release of partial oxidation reaction is 1.26 kW. Therefore, basically, one can use some heat of reaction products to heat the components of the working mixture in recuperative heat exchangers and reduce thereby external energy consumption greatly.

Conclusions

The feasibility of partial oxidation of aviation kerosene in inert medium filtration combustion wave is demonstrated. Maximal conversion ratio at optimal process conditions is near 93%. One of attractive features of the process is the absence of solid soot-like deposits for $\gamma < 3$.

References

1. Ragosin N.A. Reactive fuels. Moscow, 1959 (In Russian).
2. Bromberg L., Rabinovich A., Alexeev N. Cohn D.R. Plasma Reforming of Diesel Fuel. PSFC /JA -94-4. p.1-11.
3. Buyakov I.F., Borodin V.I., Chernuh A.P., Solntsev A.P., Kuzmitskiy A.Yu., Zdanok S.A., Zarutskaya N.A. A Study of Process of (CH_4-H_2) -mixture conversion in High-voltage discharge plasma at atmospheric pressure // Heat/Mass transfer MIF 2000, IV Minsk International Forum, May 22-26, 2000. Vol.4, p.131-137.
- Pereira C., Wilkenhoener R., Ahmed S., and Krumpelt M. Liquid Fuel Reformer Development, Proceedings of the 1999 US Department of Energy Hydrogen Program Review, July 2, 1999. p.1-9.

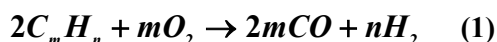
ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПУТЕМ ЧАСТИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ БОГАТЫХ КЕРОСИНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ В ВОЛНАХ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Дмитренко Ю.М.*, Жданок С.А., Минкина В.Г.

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П.Бровки 15, Минск, 220072 Беларусь

Введение

Потребность в компактных и эффективных источниках водорода для топливных элементов транспортных средств стимулируют исследования по конверсии жидких углеводородных топлив типа бензина, керосина и дизельного топлива. Один из процессов, обычно применяемых для получения водорода, – частичное окисление углеводородов. Используя условную формулу жидкого углеводорода [1], суммарную реакцию неполного окисления можно упрощенно записать в виде:



Хотя процесс (1) экзотермический, его осуществление при обычных условиях сопряжено с некоторыми сложностями. Одна из них – крайне низкая скорость элементарных химических реакций, дающих в сумме (1) при температуре, близкой к адиабатической. В случае богатой смеси керосина с воздухом, соответствующей эквивалентному отношению $\gamma \approx 3$, эта температура близка 800°C . Известно несколько способов ускорения химических реакций, приводящих к неполному окислению углеводородных топлив, например, плазменные и каталитические процессы [2-4].

В данной работе для проведения реакции (1) при температурах, значительно превышающих адиабатические, предлагается использовать “сверхадиабатический эффект” волны фильтрационного горения, распространяющейся в пористой среде. Целью экспериментального исследования было изучение степени конверсии богатых керосино-воздушных смесей в синтез-газ (H_2+CO) в процессе фильтрационного горения в инертной пористой среде.

Экспериментальная установка

Реактор фильтрационного горения (Рис.1) состоит из камеры смешения и теплоизолированной каолиновой ватой кварцевой трубы длиной 700 мм и внутренним диаметром 41мм. Труба заполнена керамическими сферами

диаметром 5-6 мм из Al_2O_3 в виде нерегулярного плотного слоя засыпки.

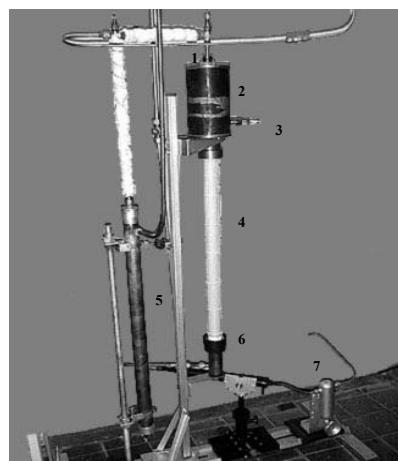


Рис.1. Реактор фильтрационного горения: 1 – центробежная форсунка; 2 – камера смешения; 3 – свеча зажигания; 4 – кварцевая труба; 5 –электрический нагреватель воздуха; 6 - холодильник; 7 – конденсатор жидких продуктов (теплоизоляция и термопары не установлены)

Топливная смесь получается в камере смешения в результате впрыскивания керосина и воздуха двухкомпонентной центробежной форсункой. Для улучшения испарения керосина воздух и керосин подогреваются электрическими нагревателями. Температура смеси на выходе камеры смешения была в пределах $220-240^\circ\text{C}$. Этот уровень температуры достаточен для испарения самых тяжелых фракций керосина, но исключает нежелательное воспламенение топливной смеси в свободном объеме камеры смешения.

Расходы воздуха и керосина контролировались регулятором массового расхода “Tytan” и по перепаду давления на капилляре соответственно. Температура засыпки реактора измерялась термопарами типа “S” (Pt/Pt-10%Rh), находящимися на наружной стенке реактора под слоем теплоизоляции. Состав продуктов реакции анализировался газовым хрома-

* Факс: Fax: 375(17)-284-22-12 E-mail: dyum@itmo.by

тографом INTERSMAT IGC 131. Две системы сбора и обработки данных на базе ПК использовались для регистрации, обработки и графического отображения в реальном масштабе времени данных о температуре реактора хроматографического анализа.

Результаты и обсуждение

Данные эксперименты проводились для нескольких значений эквивалентного отношения топливной смеси γ в интервале 2.3-4. Теоретически оптимальное значение γ для реакции неполного окисления (1) равно 2.99. Это значение можно вычислить, используя условную формулу керосина ($m=10.33$; $n=20.54$) и (1).

Для всех исследованных режимов наблюдалось самоподдерживающееся фильтрационное горение. Максимальная температура в волне горения на установившемся режиме сильно зависит от γ . Эта температура монотонно возрастает от 1070°C при $\gamma=2.3$ до 1405°C при $\gamma=4$, что основном связано с ростом адиабатической температуры топлива. Максимальная температура в волне ограничивает рабочий диапазон реактора в области бедных топливных смесей.

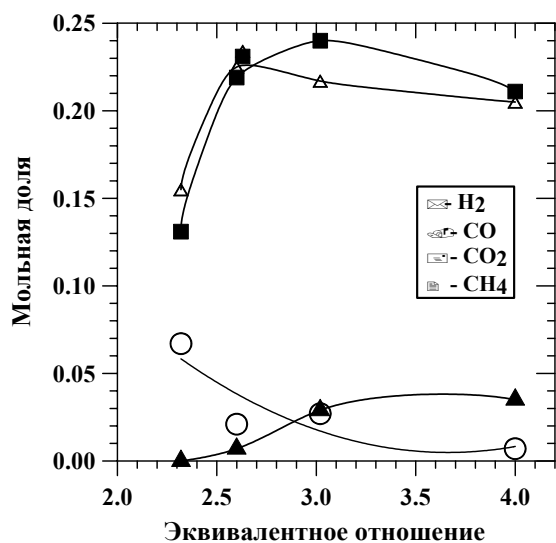


Рис.2. Влияние состав став входной топливной смеси на содержание H_2 , CO , CH_4 и CO_2 в продуктах реакции.

На Рис.2 показано влияние γ на состав продуктов сгорания. Основными компонентами продуктов реакции являются N_2 , H_2 , CO . Содержание таких компонентов как C_2H_2 , C_2H_4 , и т.п. никогда не превышало 1%. Максимальные концентрации H_2 и CO наблюдались в интервале γ близких к теоретически оптимальному значению $\gamma=3$. С ростом γ концентрация CH_4 монотонно увеличивается.

Наблюдается резкое падение концентраций H_2 и CO для $\gamma < 2.6$. По мере увеличения концентрации кислорода в топливной смеси растет доля керосина, полностью окисляемого до H_2O и CO_2 .

Экспериментальные данные по составу продуктов конверсии качественно согласуются с результатами термодинамических расчетов равновесного состава. Эти расчеты выполнялись для «модельного» состава керосина в виде смеси 16.7% этилбензола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$) и 83.3% ундекана ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}$). Эффективность конверсии керосина оценивалась степенью конверсии, определяемой как отношение массы полученного H_2 к массе водорода, содержащегося в топливе. Максимальное значение этого параметра достигало 93% для значений γ в пределах 2.8-3. Следует отметить энергетическую эффективность предложенного процесса конверсии. Затраты электроэнергии на номинальном режиме (4.6 кг/ч) примерно равны 0.95 кВт, в то время как тепловой эффект реакции неполного окисления равен 1.26 кВт. Поэтому в принципе можно использовать часть тепла продуктов реакции для подогрева компонентов рабочей смеси в рекуперативных теплообменниках и тем самым заметно уменьшить затраты энергии.

Выводы

Продемонстрирована возможность частичного окисления авиационного керосина в волне фильтрационного горения в инертной пористой среде. Максимальная степень конверсии на оптимальных режимах процесса составляет 93%. Одно из преимуществ исследованного процесса заключается в отсутствии твердых отложений типа сажи при $\gamma < 3$.

Литература

1. Рагозин Н.А. Реактивные топлива. М. 1959.
2. Bromberg L., Rabinovich A., Alexeev N. Cohn D.R. Plasma Reforming of Diesel Fuel. PSFC /JA -94-4. p.1-11.
3. Буяков И.Ф., Бородин В.И., Чернухо А.П., Солнцев А.П., Кузьмицкий А.Ю., Жданок С.А., Заруцкая Н.А. Исследование процесса конверсии смеси $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления //Heat/Mass Transfer MIF 2000, IV Minsk International Forum, May 22-26, 2000. Vol.4, p.131-137.
4. Pereira C., Wilkenhoener R., Ahmed S., Krumpelt M. Liquid Fuel Reformer Development, Proceedings of the 1999 US Department of Energy Hydrogen Program Review, July 2, 1999. p.1-9.