

天然气低碳催化燃烧 特性和应用

Characteristics and Applications for Low-Carbon Catalytic
Combustion of Natural Gas

张世红 [法] Dupont Valerie [英] Williams Alan 著

中国建筑工业出版社

天然气低碳催化燃烧特性和应用

Characteristics and Applications for Low - Carbon Catalytic
Combustion of Natural Gas

张世红 [法] Dupont Valerie [英] Williams Alan 著

中国建筑工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

天然气低碳催化燃烧特性和应用/张世红,(法)瓦勒里(Valerie, D.), (英)艾伦(Alan, W.)著. —北京: 中国建筑工业出版社, 2015. 6

ISBN 978-7-112-18114-8

I. ①天… II. ①张… ②瓦… ③艾… III. ①天然气-催化-燃烧 IV. ①TE646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 097956 号

天然气催化燃烧技术与普通火焰燃烧技术相比具有很大优势。催化燃烧效率极高, 在贫燃料燃烧条件下是完全异相氧化, 其燃烧效率接近 100%, 催化燃烧在铂表面的异相反应抑制了气相氧化反应程度, 同时抑制氮氧化物、一氧化碳的产生。

根据分步化学机理方法模拟出的结果可以得出, 铂表面的异相反应抑制了气相氧化反应的程度, 并且提高了单相点燃的表面温度。在此理论的指导下, 进行了多种天然气催化燃烧设备的设计和研究, 催化燃烧过程可达到近零污染排放。作为低碳的战略对天然气催化燃烧锅炉、烤箱和炉窑的应用前景进行了讨论。

天然气催化燃烧实现了真正意义上的低碳脱硝排放, 烟气经过高温而达到无菌且成分与新鲜空气相同。天然气催化燃烧在供热、食品工业、化工和炉窑、部分冶金行业和农业中因其燃烧的稳定性、完全燃烧和近零污染可以发挥出普通燃烧不可代替的作用。

本书可供从事动力工程、燃烧、供热、化工、冶金、制冷空调及能源工程和热物理等专业的本科生、研究生及专业人士使用, 也可作参考书。

责任编辑: 李玲洁 田启铭

责任设计: 李志立

责任校对: 李美娜 刘梦然

天然气低碳催化燃烧特性和应用

Characteristics and Applications for Low - Carbon Catalytic Combustion of Natural Gas

张世红 [法] Dupont Valerie [英] Williams Alan 著

* 中国建筑工业出版社出版、发行(北京西郊百万庄)

各地新华书店、建筑书店经销

北京红光制版公司制版

北京中科印刷有限公司印刷

* 开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 5 1/4 插页: 1 字数: 109 千字

2015 年 6 月第一版 2015 年 6 月第一次印刷

定价: 28.00 元

ISBN 978-7-112-18114-8

(27326)

版权所有 翻印必究

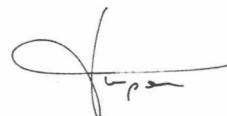
如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

Preface

We are delighted to write a foreword to this exciting book which presents the results of a comprehensive investigation into the catalytic combustion of natural gas as a near zero emissions technology for potential use in domestic boilers. Catalytic combustion has been known since 1818, the year in which Sir Humphrey Davies observed that coal-gas and oxygen were able to sustain a combustion reaction on a platinum wire in the absence of a flame, giving off thermal radiation from the wire in its place. The advantage of burning gaseous fuels completely, that is, without forming carbon monoxide or leaving fuel unreacted, and flamelessly in a large excess of air, and at temperatures below the threshold of nitrogen oxides formation, has been exploited in many combustion applications since the 1970s. The technology showed a slow uptake in commercialisation due to the high cost and limited lifetime of the supported noble metal catalysts required for the catalytic oxidation reactions, the comparatively low cost of competing conventional combustion burners, and the then lenient legislation on NO_x, CO and unburnt hydrocarbon emissions. But as the decades passed, the stability and costs of the materials for catalytic combustion improved enormously, often benefiting from the knowledge gained from the related technology of the catalytic oxidation for motor vehicle exhausts converters, as well as improvements in catalyst manufacture processes. With growing concerns over both urban and indoor air quality, increases in population in many parts of the world and fast growing economies resulting in increased demands in heat and power from the industry, commercial and domestic sectors, the more mature catalytic combustion becomes attractive to the environmentally conscious countries and legislators. In addition, the combustion and thermal efficiencies of the fuel-lean catalytic burners are larger than those of conventional combustion, offering a low-carbon energy technology in addition to its zero emission claims, potentially helping countries fulfilling their wish to reduce carbon emissions. To date, commercial catalytic burners or combustors can be found in space heaters, process heaters, gas turbines, cookers, and water heaters, and many handheld small-scale heating devices such as cordless hair dryers, or hand warmers. Most large natural gas distributor companies as well as gas

turbine manufacturers have a significant programme of research into catalytic combustion. Catalytic burners are also able to burn most hydrocarbon gaseous fuels, with little sensitivity to their sulphur content as long as the combustion temperature is above approximately 800°C where the sulphur oxides no longer bind to the surface and cannot poison it. This book presents the results of fundamental research carried out by the authors in the department of Fuel and Energy at Leeds University, UK, and continued later on with a practical applications approach in the Thermal Fluids Division of the Beijing University of Civil Engineering and Architecture (BUCEA). This is reflected in the early chapters authored by the Leeds team, which relied heavily on Dr S. -H. Zhang's PhD thesis work on honeycomb platinum and palladium coated monolithic catalytic burners, and the later chapters authored by the BUCEA team, when Dr Zhang returned upon completion of her thesis and set out to incorporate catalytic burners in domestic water heaters and investigate their thermal efficiency, zero pollutant claims, and perhaps most importantly their stability and longevity, without which its commercialisation could not be envisaged. It is a considerable feat of dynamism that Dr Zhang has been able to communicate her knowledge, enthusiasm and faith for this technology to the remaining authors of the BSCA team, resulting over the years, in the long term demonstration of several catalytic burners in a domestic boiler setting, certified with zero pollutant emissions. We are proud of having contributed to the foundations of this feat and by the publication of this book, we would hope to increase the number of converts to the clean technology of catalytic combustion.



Dr. Valerie Dupont
(PhD Leeds University,
INSA Lyon Energy Engineering,
member of The Combustion Institute, member of the American Chemical Society)



Professor Alan Williams
(Commander of the British Empire-CBE,
Fellow of the Royal Academy of Engineering-FREng,
BSc, PhD (Leeds), CEng, CChem, FRSC, FEI, FIGEM, FRSA)

序 言

这本书深入探究了天然气催化燃烧近零排放技术在家用锅炉中应用的前景，我们很高兴为此书撰写序言。1818年，汉佛瑞·戴维斯爵士（Sir Humphrey Davies）观察到催化燃烧现象，他发现在没有火焰的情况下，煤气与氧气依然可以在铂丝上保持燃烧状态，并通过铂丝进行热辐射作用。催化燃烧有很多的优点：首先气态燃料可以完全燃烧，因此不会产生一氧化碳，也不会有燃料剩余未进行燃烧；其次在空气过量的情况下，燃料可以无焰燃烧；并且催化燃烧时的温度低于氮氧化物形成时的温度，因此燃料燃烧后不会有氮氧化物形成。自20世纪70年代开始，催化燃烧的优势在随着燃烧应用的开发也逐步被人们所发现。由于催化燃烧需要贵金属作为催化剂具有高成本、有效期有限等特点，而与之相较传统燃烧炉的花费低廉，以及人们开始意识到对于NO_x、CO和未完全燃烧碳氢化合物排放的立法规定过于宽松等原因，催化燃烧技术才开始慢慢地趋向于商业化。但是经过几十年的发展，人们对于汽车尾气转换器相关技术已经有了更进一步的认识，并且催化剂的制造工艺也有所改良，因此，催化燃烧材料的稳定性与成本得到了很大的改善与控制。世界各地人口激增以及经济的迅速增长导致了工业、商业以及企业对于热能与电力的需求急剧上升，但是，随着人们对于城市与室内空气质量关注的增多，催化燃烧技术广泛地受到具有环保意识的国家以及立法人员的关注。另外，催化燃烧炉的燃烧效率与热效率比普通燃煤要高效很多，它不仅能够到达零污染物排放，还为我们提供了一项能源低碳应用技术，可以为国家减少碳排量。迄今为止，空间加热器、过程加热器、燃气涡轮、炉灶以及热水器已经开始应用催化燃烧炉、燃烧室，而一些小型便携的加热设备，如：电池式头发烘干器、暖手器等，也逐渐开始使用催化燃烧技术。很多天然气输配公司和燃气涡轮制造商在催化燃烧领域有很多重要的研究计划。催化燃烧炉可以燃烧大部分气态碳氢化合物燃料，但是对于燃气的含硫量有些敏感，不过只要能够保证燃烧温度大于800℃左右就可以防止硫对催化燃烧炉的影响，因为当达到这个温度时硫氧化物不会滞留在催化剂表面使其污染。这本书前部分的基础研究结果是由英国利兹大学燃料与能源系的作者们所发表的，而之后的实践应用方法是在北京建筑大学（BUCEA）热工流体组继续进行的。在前部分由利兹大学团队撰写的章节中，很大一部分成果都是基于张世红博士对于镀铂和钯蜂窝状催化

燃烧炉研究的博士论文中的工作。之后由北京建筑大学（BUCEA）团队撰写的章节中，张世红博士完成了论文并开始对催化燃烧器在家用热水器中的应用进行研究，探究它们的热效率与零污染排放的事实，更重要的是，张博士对于催化燃烧器的稳定性以及使用寿命也进行了研究。催化燃烧炉在商业方面的应用，很多原因都是基于这些研究成果。张世红博士将她所得的学识、热情以及对于这项技术的信心与其他 BSCA 团队的作者们分享。日积月累，通过长期反复研究催化燃烧炉在家用锅炉装置中的应用说明，催化燃烧炉确实可以达到零污染物排放。我们为能够对催化燃烧的研究以及此书的出版有所贡献而感到十分荣幸，我们也希望催化燃烧的清洁技术在未来可以加强改进。



瓦勒里·杜邦博士 (Dr. Valerie Dupont)



艾伦·威廉教授 (Professor Alan Williams)
(英国皇家长官 (CBE)，英国皇家工程院院士)

前　　言

催化燃烧是一种新技术，具有高效节能、排放物近零污染的特点，与传统能源相比，具有很强的环保优势；与其他新能源相比，经济性优势很明显。

理论研究，首次从实验和模拟的角度提出了燃料转化率和一氧化碳选择性与铂表面温度（一直到超过了单相点燃温度区）的关系。根据分步化学机理方法模拟出的结果可以得出，铂表面的异相反应抑制了气相氧化反应的程度，并且提高了单相点燃的表面温度。实验观察到的抑制作用比预料的要强烈，实验表明在催化燃烧的高温区，抑制作用在这一较大区域里一直起主导作用。即异相反应推迟单相点燃的机理，在催化燃烧炉中当温度达到1200℃左右还是异相催化燃烧，排放物中只含有极少量的一氧化碳、氮氧化物和一些不完全燃烧的碳氢化合物。

通过对催化燃烧现有研究成果的分析，对催化燃烧V型冷凝锅炉分别装有催化独石和空白独石燃烧产生的烟气分布进行了对比分析，并测试了燃气热水器及燃气灶的一些烟气分布情况，来说明催化燃烧V型冷凝锅炉的优劣；催化燃烧VI型炉的通道内烟气中CO、NO_x、C_nH_m的含量是极其微小的，说明催化燃烧过程能达到近零污染排放。同时也对催化燃烧VII型炉的烟气进行了测试，为大型催化燃烧装置的优化及催化燃烧的应用普及提供实验数据。

但是气相燃烧过程中产生了大量的CO和未参加反应的C_nH_m，说明燃料燃烧得不够充分，没有完全氧化。可以看出热水器在三种气相燃烧情况下存在着不同程度的燃料浪费，通过数据的比较也说明催化燃烧在节能方面具有优势，也证明了异相催化燃烧的燃料转化率要高于气相燃烧。

另外还研究了富天然气/空气混合物在催化燃烧炉启动过程中镀贵金属蜂窝独石通道内燃烧的烟气温度和烟气成分的变化规律。通过以上的实验结果发现，通道内烟气温度随着反应启动时间变化是逐渐上升的，第13min后，当达到稳定的催化燃烧状态时，烟气温度基本保持不变。在启动过程中，反应达到稳定的催化燃烧状态之前，产生了大量的CO；当进入稳定的状态之后，烟气中CO的含量接近于零。

在此理论的指导下，以催化燃烧机理和应用研究为课题，对近零污染物排放、催化剂中毒特性和贫天然气/空气混合比如何调节等问题进行了深入的工业产品和产业化研究，开发研制了催化燃烧设备。

天然气催化燃烧高温辐射加热技术具有效率高、运行成本低和污染少等优点，同时还具有潜在的应用价值，受到广泛关注。利用催化燃烧炉不但能减少企业生产成本，而且还能有效控制环境污染。随着人们对环保意识的不断提升，这种无污染的燃烧方式会有更广泛的发展空间。

本书第1~2章是由张世红和Dupont Valerie、Williams Alan撰写，第3、4、5章是由张世红撰写，且“天然气催化燃烧”图标的版权归其所有。

衷心地感谢岳光溪院士、陈香美院士，王建中教授、李德英教授、王立教授、杨平教授、吴德绳教授、陈静勇教授、邹积亭教授、孙景仙教授、李俊奇教授、李锐教授、李海燕教授，陈泉、范博声、张雪光、刘富良、毛京崑、白莽、高岩、贝裕文、陈红兵、彭忠义、王新峰、冯萃敏、张群力、黄琇、张锁梅、郭全、毛亚林、汤秋红、孙海忱、王鸿川、史学能、郭宏伟、范维林、李继鸿、陈培荣、周都、沈玉才、李煜华、孙金栋、刘庆更、冯圣红、史永征、胡文举、王刚和姬艳华等老师对此工作给予的支持和帮助。

对王祺、张杰，李宁、耿博潇、王智华、师兴兴、颜龙飞、祝立强、房凯、贾方晶、刘征、肖敏、李娟、黄丝雨、彭笑、任碧莹、王雪琰、武艳秋、于智超、何繁、于哲、任天奇、李然、孙明远、张瑞等同学参加了催化燃烧炉实验研究工作表示诚挚的谢意。

由于作者水平有限，恳请批评指正。

基金项目：

The Overseas Research Students Awards (joint funding The University of Leeds and the UK's Engineering and Physical Sciences Research Council)。

供热、供燃气、通风与空调工程北京市重点实验室基金资助课题。

符 号

α	燃料混合物的强度 , $\frac{\dot{V}_{\text{CH}_4}}{(\dot{V}_{\text{CH}_4} + \dot{V}_{\text{O}_2})}$
ρ	燃气密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_0	喷射器出口燃气密度 ($x=0\text{cm}$) , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\dot{\omega}_k$	组分 k 的摩尔生成率, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
CV_{CH_4}	燃料的转化率
DET	分步化学反应机理
DET*	优化 1 分步化学反应机理
DET_{HET}	分步异相化学反应机理
DET_{HOM}	分步单相化学反应机理
DET_{HET + HOM}	施加测量的气体温度的分步异相/单相耦合化学反应机理
DET_{HET + HOM, ENRG}	利用数值法解能量方程的分步异相/单相耦合化学反应机理
F	燃烧表面对周围介质的角系数, 本次实验为 0.8
F_k	铂箔表面组分 k 的质量通量, $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
GL	综合化学反应机理
GL_{HET}	综合异相化学反应机理
GL_{HET}*	优化 1 综合异相化学反应机理
GL_{HET}**	优化 2 综合异相化学反应机理
SEL_k	生成物组分 k 的选择性
SPFR	滞止点流动反应器
T	温度, $^{\circ}\text{C}$ 或 K
U₀	喷射器出口轴向速度 ($x=0\text{cm}$), $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
W_k	k 组分的摩尔质量
X_{N₂}	反应混合物中氮气的摩尔分数 ($\dot{V}_{\text{N}_2} + 0.79\dot{V}_{\text{air}}$) / $+\dot{V}_{\text{tot}}$
Y_{CH₄, 0}	喷射器出口燃料质量分数 ($x=0\text{cm}$)

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 天然气催化燃烧的研究现状	1
1.2 催化剂的特性	2
第 2 章 天然气催化燃烧机理	6
2.1 总体思路	6
2.2 甲烷在铂表面上进行氧化反应的实验	6
2.3 甲烷在铂表面上进行氧化反应的数值模拟	8
2.4 实验结果	11
2.5 模拟结果	15
2.6 大型滞止点流动反应器的研究	18
2.7 结论	26
第 3 章 天然气催化燃烧与气相燃烧烟气的实验研究	30
3.1 实验用天然气组分	30
3.2 实验用催化剂	31
3.3 催化燃烧与气相燃烧烟气成分分布	31
3.4 对快速型热水器、家用燃气灶烟气扩散稀释程度的分析	35
3.5 催化燃烧 VI 型炉与燃气热水器烟气排放及节能特性研究	47
3.6 结论	52
第 4 章 天然气催化燃烧瞬态行为的研究	54
4.1 实验装置	54
4.2 实验操作	55
4.3 催化燃烧瞬态行为的研究	55
4.4 催化燃烧器改进后的瞬态行为研究	58
4.5 结论	61

第5章 天然气低碳催化燃烧设备的应用	63
5.1 天然气催化燃烧V型冷凝锅炉	63
5.2 天然气催化燃烧烤箱	64
5.3 天然气催化燃烧炉窑	70
5.4 大型组合天然气催化燃烧炉	72
5.5 大型天然气催化燃烧炉窑	74
5.6 结论	76

第1章 絮 论

在我国的能源结构中，传统化石能源所占比例很大，消费总量不断增长，但利用效率很低，排放带来的环境污染问题十分严重。与之互补的优质能源和清洁能源供应不足，开发利用效率很低，现阶段尚不能满足经济发展的需要。因此，在未来的一段时间内，传统化石能源仍然是国内能源消耗的主要类型。

雾霾现象作为一种灾害性的天气预警预报，会对人的身体、心理健康造成危害。雾霾天气的主要成分是细微颗粒物，人为污染排放的浮尘（PM_{2.5}、PM₁₀等）、氮氧化合物、碳氢化合物、二氧化硫、有机氧化物、臭氧等是雾霾天气的元凶。细微颗粒物能直接进入人体呼吸道和肺叶，长期沉积会引起各种病症甚至还会诱发肺癌。此外，有研究表明，阴霾中的污染物还会造成心肌梗死、心肌缺血或损伤。除了对人类身体健康造成影响之外，雾霾天气也会对人的心理健康带来危害，例如容易使人精神抑郁、产生悲观情绪，遇事甚至容易失控（So King Lung, 2006；Joshua W. D, 2001）。

雾霾天气也会间接影响农作物的生长，造成农作物减产。主要表现为，雾霾会影响太阳辐射，导致光热资源供应不足。农作物吸收不到足够的太阳光，就导致植物光合作用的效能难以发挥，从而减少了光合产物，因而就不能充分满足农作物生长所需要的能量和养分，进而影响其生长发育，随后直接影响农作物的质量和产量。

1.1 天然气催化燃烧的研究现状

目前国际上已经公认气候变化是影响全球可持续发展的主要因素，而二氧化碳也被认为是引起全球气候变化的六种温室气体中最重要的一种。因此，怎样降低二氧化碳排放，缓解环境变化所造成的危机成为全球关注的焦点。在温室气体减排方面，尽管有很多措施，包括技术措施、管理措施和法制措施等等，但是碳税却是学术界和国际组织极力推荐的一种减排措施，这是因为二氧化碳在所有含碳化合物中其参与温室气体效应所占的比例最高，大概在 60%，截至目前，已有十几个国家或地区（或组织，主要是欧盟）引入碳税。

发展低碳经济是解决未来气候和环境问题的最有效手段，低碳经济是一种清

洁高效的绿色发展模式，是未来世界经济发展的主要趋势。

但是到目前为止，我国还是一个倚重化石能源的国家，化石能源的燃烧以及在运输过程中的泄露造成了温室气体的产生，节能减排势在必行。而天然气作为一种清洁高效的低碳能源，近年来在国内发展迅速，与煤炭、石油等能源相比，不仅在燃烧过程中所产生的 CO₂ 为煤的 40%，而且比其他能源产生的 SO₂ 要少得多。因此，天然气能源的推广也是节能减排的措施之一，有利于减缓温室效应。目前，天然气主要应用于发电、供热锅炉、工业锅炉以及民用燃气灶具等。主要以普通气相燃烧为主，仍有一定的弊端，尽管和煤、石油相比其污染大幅度减小，但是相对而言，其在燃烧方式上仍存在着污染排放。例如，经常会在厨房做饭时感到不适，也经常会听到有人在用燃气热水器洗澡时一氧化碳中毒晕倒或死亡。可见，污染排放确实存在。因此要真正做到减少污染，光靠改变能源不行，还得靠能源燃烧的新技术，例如天然气的催化燃烧方式。

天然气催化燃烧技术与普通火焰燃烧技术相比具有两大优势：第一，催化燃烧效率极高，在贫燃料燃烧条件下是完全异相氧化，其燃烧效率接近 100%；第二，催化燃烧在铂表面的异相反应抑制了气相氧化反应程度，同时抑制氮氧化物，一氧化碳的产生，实现近零污染的排放，属于真正意义上的低碳排放。

催化燃烧反应较低的活化能容许反应在贫碳氢化合物浓度下发生，因此绝热反应的温度低于 NO_x 形成的限制，并完全氧化，不形成 CO 和未完全燃烧的碳氢化合物，燃烧发生在常规气相易燃极限之外，因此燃烧更加稳定。根据分步化学机理方法模拟出的结果可以得出，铂表面的异相反应抑制了气相氧化反应的程度，并且提高了单相点燃的表面温度。在此理论的指导下，进行了多种天然气催化燃烧装置的设计和研究，催化燃烧过程可达到近零污染排放。

进入 20 世纪 90 年代，随着化工行业的发展，新型催化剂的出现为催化燃烧的研究开辟了新的途径。催化燃烧技术的研究主要集中在催化剂的特性（稳定性、影响其性的因素以及中毒机理等）和制备工艺、催化燃烧技术的应用研究、催化燃烧控制技术以及催化燃烧数值模拟技术等（Moallemi 等，1999）。直到今天，催化燃烧的主要研究仍集中在催化剂及制备工艺和催化装置及控制技术两方面。

目前影响催化燃烧使用的问题主要在催化剂的价格和老化上，但随着对燃烧产物排放浓度控制的一系列严格法规的陆续出台，研究者正在积极致力于更加便宜、再生性能好、耐久性好的新型催化材料的研究。

1.2 催化剂的特性

在催化剂表面上的气体反应物比无催化剂的相同反应的反应速率快，综合的

催化反应的热力学与无催化反应相同。

广泛的采用异相催化反应，它加快了化学反应速率。因为催化剂的作用是提供了具有较低的活化能和可供选择的反应路径。首先反应物在催化剂表面被吸附；然后它们在催化剂表面进行分解；进而在催化剂表面复合成产物；最后产物从表面脱附。

异相与单相过程中反应路径的能量变化如图 1-1 所示。图中，反应物的能量高于产物的能量，表明进行的是放热反应过程。从图中可见，异相反应的活化能要低于单相反应的活化能，并且异相反应的反应步骤要更多一些。

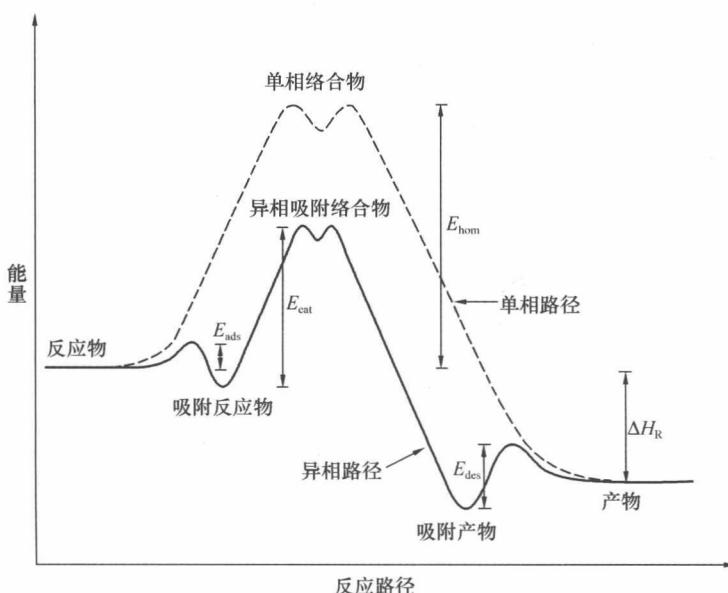


图 1-1 异相与单相反应过程中从反应物到产物能量的变化
(Hayes, Kolaczkowski, 1997)

首先，反应物必须吸附到催化剂的表面（吸附过程），反应物需要克服吸附的活化能 E_{ads} 。反应物的吸附是放热反应，吸附后的反应物能量降低，反应物形成了一种吸附的络合物，络合物是一种中间体再反应生成吸附的产物，吸附的产物需要再克服脱附反应的活化能 E_{des} ，最后放出产物（脱附过程）。每一种不同的反应物和产物都有不同的起始能量和吸附及脱附的活化能。反应的吸附特性与催化剂有关。

从图 1-2 可以看出在低温下，反应速率取决于催化剂的活性。在质量传输作用的限制下，随着催化剂温度的增加反应速率增加。随着温度的进一步增加，催化气相稳定燃烧开始。在图中最后一个阶段试图说明什么可能发生。对于反应

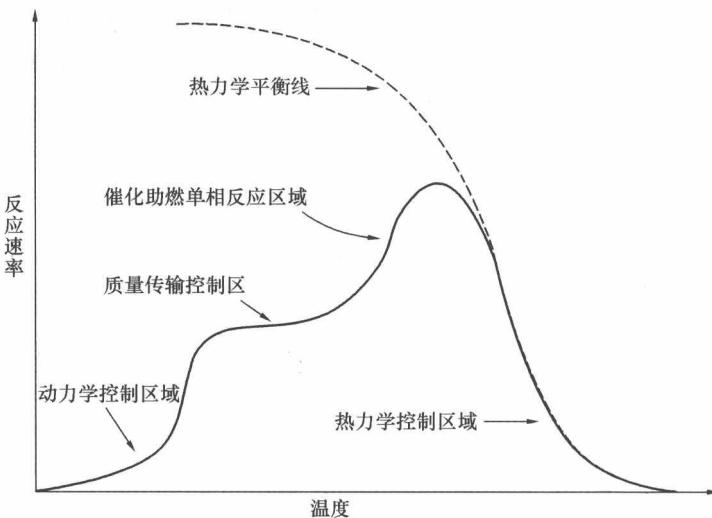


图 1-2 温度与转化率之间的关系及热力学平衡曲线

物甲烷将不会发生反应，但是对于 SO_2 可能会。在开始部分，热力学并不能用来计算反应速率，但是有一个除外，那就是生成物的热力学不稳定性限制了转换率。虚线代表了热力学的平衡转换。在这种情况下热力学通过入口流速可用于计算反应速率。

热力学第一定律实质就是热力过程中的能量守恒和转换定律，即能量既不能被创造，也不能被消灭，它只能从一种形式转换成另一种形式，或从一个系统转移到另一个系统，而其总量保持恒定。它建立了热力过程中的能量平衡关系，是热力学宏观分析方法的主要依据之一。

热力学第一定律可表述为：在热能与其他形式能的互相转换过程中，能量的总量始终不变。根据热力学第一定律，要想得到机械能就必须花费热能或其他能量。

热力学第一定律适用于一切热力系统和热力过程，不论是开口系统还是闭口系统，热力学第一定律均可表达为：

$$\text{进入系统的能量} - \text{离开系统的能量} = \text{系统储存能量的变化}$$

因此，要求根据需要解决的问题，恰当地选取热力系统；仔细分析系统内部与外界传递的能量；建立能量方程，借助于工质的热力性质数据、公式及图表，求解能量方程。

人们从无数实践中总结出了热力学第二定律，该定律揭示了能量在转换与传递过程中具有方向性及能量不守恒的客观规律。热力学第二定律告诫我们，自然界的物质和能量只能沿着一个方向转换，即从可利用到不可利用，从有效到无

效，这说明了节能与节物的必要性。只有热力学第二定律才能充分解释事物变化的性质和方向，以及变化过程中所有事物的相互关系。热力学第二定律除了广泛应用于分析热力过程和能源工程外，还被应用于分析社会、经济发展及生物进化等许多领域，可以预料该定律还将得到更广泛的应用。

所有热力过程都必须同时遵守热力学第一定律和热力学第二定律。

参考文献

- [1] Hayes R E, Kolaczkowski S. T. Introduction to Catalytic Combustion. Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [2] Joshua W. D. Clarifying Smog: Expert Knowledge, Health and the Politics of Air Pollution. University of California. USA. PhD Thesis, 2001.
- [3] Lung So King. STUDY OF PHOTOCHEMICAL OZONE POLLUTION IN HONG KONG. The Hong Kong Polytechnic University. PhD Thesis, 2006.
- [4] Moallemi F, Batley G, Dupont V, Foster T J, Pourkashanian M, Williams A. Chemical modeling and measurements of the catalytic combustion of CH₄/air mixtures on platinum and palladium catalysts. *Catalysis Today*, 1999, 47: 235-244.