

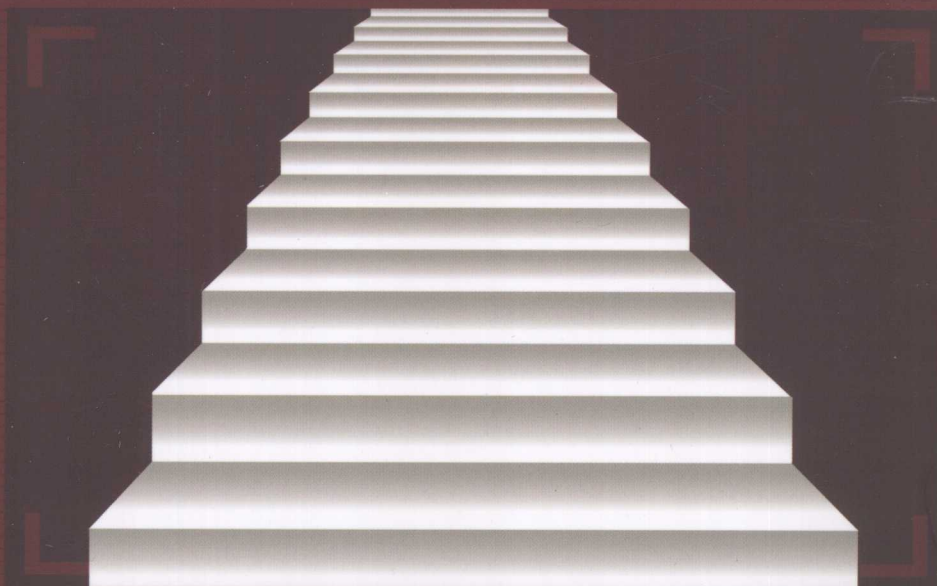
 西安交通大学 学术文库

内燃机替代燃料燃烧学

主编 蒋德明 黄佐华

参编 吴东垠 高 剑 廖世勇

汪 映 张俊强



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

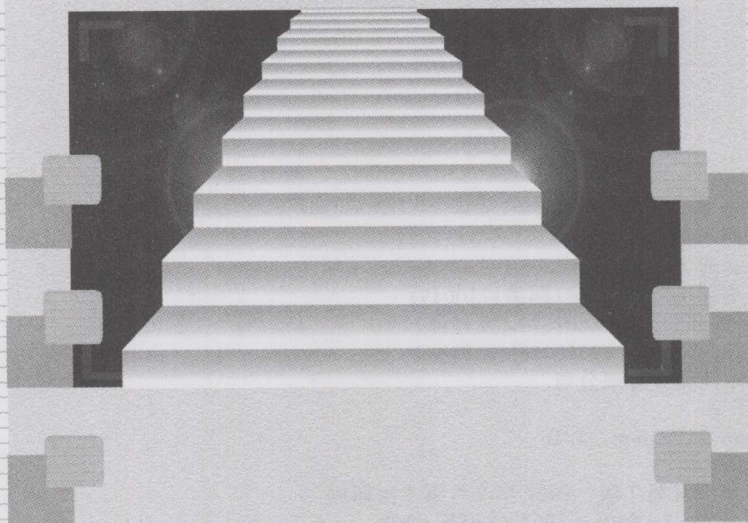
 西安交通大学 学术文库

内燃机替代燃料燃烧学

主编 蒋德明 黄佐华

参编 吴东垠 高 剑 廖世勇

汪 映 张俊强



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

内容简介

本书的主要内容是西安交通大学内燃机研究所对近十年来在内燃机替代燃料燃烧学方面研究工作的小结,内容包括:替代燃料的热物性,混合燃料生成的物理-化学问题,替代燃料的喷射特性,替代燃料的预混层流燃烧;气体燃料、醇类燃料、二甲醚、生物柴油、含氧混合燃料、F-T 油以及溶气燃油的燃烧和排放特性。

本书主要供动力机械及工程、车辆工程及相关学科的高年级本科生、研究生作教材使用,也可供对替代燃料有兴趣的技术人员、经营和管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

内燃机替代燃料燃烧学/蒋德明,黄佐华主编. —西安:
西安交通大学出版社,2007.9
ISBN 978-7-5605-2507-5

I. 内… II. ①蒋…②黄… III. 内燃机-燃料-燃烧学
IV. TK407.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 105667 号

书 名	内燃机替代燃料燃烧学
主 编	蒋德明 黄佐华
出版发行	西安交通大学出版社
地 址	西安市兴庆南路 10 号(邮编:710049)
电 话	(029)82668357 82667874 (发行部) (029)82668315 82669096 (总编办)
印 刷	西安东江印务有限公司
印 数	628 千字
开 本	787mm×1092mm 1/16
印 张	25.875
版 次	2007 年 9 月第 1 版 2007 年 9 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978-7-5605-2507-5/TK·102
定 价	50.00 元

版权所有 侵权必究

前 言

世界范围的石油资源短缺和环境问题的日趋严重,促使人们对内燃机替代燃料研发的重要性和迫切性的认识更加深入。特别在我国,由于经济建设突飞猛进,人民生活不断改善,汽车进入寻常百姓家已成为现实,2006年中国汽车的年产量已达728万辆,仅次于美国和日本,居世界第3位(《广州日报》2007年2月11日),但我国2006年原油产量为18368万吨,石油(包括原油和成品油)的进口为16287万吨,相比2005年增长19.6%,2006年我国石油的对外依存度已高达47%(www.cinic.org.cn)。因此,对我国妥善地解决内燃机替代燃料问题更具有重大的社会经济意义和国家能源安全的战略意义。

自1998年以来,西安交通大学内燃机研究所在国家科技部973基础研究重大项目(No. 2001CB209206, No. 2001CB209207, No. 2001CB209208),国家自然科学基金重大项目(No. 50136040)和福特—中国研究与发展基金项目连续3期(No. 50122166)的强力支持下,较系统地开展了内燃机替代燃料燃烧学的研究,本书的主要内容就是我们在该领域近十年来研究工作的一个小结。由于内燃机替代燃料燃烧学所包含的内容极为广泛,一个小小的研究集体不可能涉及问题的全部,因此在撰写本书时为求得较全面反映内燃机替代燃料研究的进展,也摘要地编入了国内外在这一领域的最新研究成果。作者们期望本书关于内燃机替代燃料燃烧学的较系统材料能为后续的研究提供借鉴,特别是为青年学生提供一本较全面和深入的参考书籍,并能为解决长期困扰我国的能源和环境问题贡献一点微薄的力量。

本书由西安交通大学内燃机研究所蒋德明、黄佐华教授担任主编,蒋德明教授编写了本书的第1,2,7,8,10,12章和第3章第1节;黄佐华教授编写了本书的第6,11章;吴东垠副教授编写了第3章的第2,3节;高剑博士(现在日本广岛大学)编写了第4章第1节;廖世勇副教授(现在重庆通讯学院)编写了第5章;汪映博士编写了第9章;张俊强高级工程师、博士(现在AVL上海研究中心)编写了第4章第2节和第13章。此外作者们感谢本研究所周龙保教授、刘圣华教授、王锡斌副教授和黄勇成副教授等对本书出版的支持和所作的贡献。

内燃机替代燃料燃烧学是一门正处于发展阶段的交叉性学科,目前国内有许多高校、研究所和工厂都有涉及,整个研究工作方兴未艾,诸多理论分析和试验方法仍在探索之中。我们深感自己的理论知识(特别是化学方面的)和实践经验不足,差错难免,谨请读者不吝指正。

最后,作者们还要感谢中华人民共和国科技部、自然科学基金会和美国福特汽车公司对本项目的资助,感谢西安交通大学出版社对本书出版的支持,感谢邹林副编审出色的编辑工作。

蒋德明

2007年春节于西安交通大学
汽车工程系

常用符号和英文缩写表

1. 英文字母

A	面积, $\text{m}^2, \text{cm}^2, \text{mm}^2$
A/F	空燃比
b_e	有效燃油消耗率(或比油耗), $\text{g}/(\text{kW} \cdot \text{h})$
b_{eq}	当量有效燃油消耗率, $\text{g}/(\text{kW} \cdot \text{h})$
b_i	指示燃油消耗率, $\text{g}/(\text{kW} \cdot \text{h})$
C_i	摩尔浓度, kmol/m^3
C_p	比定压热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
C_v	比定容热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
CA	曲轴转角, $^\circ\text{A}$
D	气缸直径, mm
d	直径, mm
$\frac{dQ}{d\varphi}$	放热率, $\text{kJ}/^\circ\text{CA}$
$dx/d\varphi$	燃烧率, $1/^\circ\text{CA}$
F/A	燃空比
f	频率, Hz ; 自由度
h_c	表面传热系数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
$H(h)$	焓或比焓, J, kJ 或 $\text{J}/\text{kg}, \text{kJ}/\text{kg}$
$H_u (LHV)$	燃料低热值, $\text{MJ}/\text{kg}, \text{kJ}/\text{kg}$
i	气缸数
k	空气等熵指数; 热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
K	消光系数, m^{-1}
L	长度, $\text{m}, \text{cm}, \text{mm}, \mu\text{m}, \text{nm}$
M	摩尔质量
M_e	转矩, $\text{N} \cdot \text{m}, \text{kN} \cdot \text{m}$
m	质量, kg
$\dot{m}$	流量, kg/s
n	发动机转速, r/min
P_e	有效功率, kW
P_i	指示功率, kW
$p_0 (p_{ref})$	环境压力(参考压力) MPa, kPa

p_{ini}	起始压力,MPa
p_{inj}	起喷压力,MPa
p_{max}	最高燃烧压力,MPa
p_{me}	平均有效压力,MPa,(bar),kPa
p_{mi}	平均指示压力,MPa,(bar),kPa
Q	热量,J,kJ
$\dot{Q}$	热流量,W,kW
$\dot{q}$	表面热流量,W/m ² ,kW/m ²
R	气体常数,kJ/(kg·K)
Re	雷诺数
S	冲程,mm;熵,J/K,kJ/K
s	比熵,J/(kg·K),kJ/(kg·K)
T	温度,K
t	温度,℃
$t(\tau)$	时间,ms,s,min,h
$T_r(t_r)$	气缸出口燃气温度 K,(℃)
$u(U)$	比热力学能,kJ/kg;流速,m/s,cm/s
v_m	活塞平均速度,m/s
V	体积(容积),cm ³ ,L,m ³
V_h	气缸工作容积,cm ³ ,L
We	韦伯数
$x(x_b)$	已燃燃料分数
x_i	摩尔分数
Y_i	质量分数

2. 希腊字母

α	火焰拉伸率,1/s
γ	比热容比
ϵ	压缩比
ζ	掺烧比,%
ζ_b	馏出率,%
$\eta_{cat}(\eta_{conv})$	催化效率,%
η_e	有效热效率
η_i	指示热效率
η_m	机械效率
θ_{fd}	供油提前角,℃A
θ_{inj}	喷油提前角,℃A
θ_{ig}	点火提前角,℃A
μ	流量系数,动力粘度,Pa·s
μ_0	物质的量变化系数

ν	运动粘度($\nu=\mu/\rho$), m^2/s , mm^2/s
ρ	密度, kg/m^3 , g/cm^3
σ	表面张力, N/m
τ	冲程数
$\tau_i(\tau_{\text{id}})$	滞燃期, ms , (或 $^{\circ}\text{CA}$)
$\Phi(\phi)$	当量比(当量燃空比), 孔径
$\varphi(\theta)$	曲轴转角, $^{\circ}\text{CA}$
φ_{th}	燃烧持续期, $^{\circ}\text{CA}$ (或 ms)
ϕ_a	过量空气系数
ϕ_r	残余废气系数
ϕ_z	喷油持续角, $^{\circ}\text{CA}$
ω	角速度, rad/s
Ω	涡流比

3. 英文缩写

ASI	喷射开始后, ms , $^{\circ}\text{CA}$
ATDC(atdc)	上止点后, $^{\circ}\text{CA}$
BTDC(btdc)	下止点前, $^{\circ}\text{CA}$
BMEP	平均有效压力, MPa , kPa
BSEC	有效比能耗, $\text{kJ}/(\text{kW} \cdot \text{h})$, $\text{MJ}/(\text{kW} \cdot \text{h})$
BSFC	有效燃油消耗率, $\text{g}/(\text{kW} \cdot \text{h})$
BSCO	有效 CO 比排放, $\text{g}/(\text{kW} \cdot \text{h})$
BSHC	有效未燃 HC 比排放, $\text{g}/(\text{kW} \cdot \text{h})$
BSNO _x	有效 NO _x 比排放, $\text{g}/(\text{kW} \cdot \text{h})$
BSPM	有效微粒比排放, $\text{g}/(\text{kW} \cdot \text{h})$
BSU(FSN)	波许(Bosch)烟度单位(滤纸烟度单位)
CARB	美国加州大气资源局
COV	燃料循环变动系数
CN	十六烷值
CR	共轨式燃油喷射系统
DEE	二乙基醚
DMM	二甲氧基甲烷
DME	二甲基醚
ECE	欧洲经济委员会
EGR	废气再循环
ELR	欧洲负荷响应循环
ESC	欧洲稳态循环
ETC	欧洲瞬态循环
FBL	回火极限
FTL	Fisher - Troper 法合成油

IMEP	平均指示压力,MPa,kPa
ISFC	指示燃油消耗率,g/(kW·h)
LML	稀燃失火极限
LEV	低排放车辆
MBT	相应最大扭矩的最小点火提前角,°CA
MEOH(MeOH)	甲醇
MON	马达法辛烷值
MTBE	甲基叔丁基醚
PAH	多环(核)芳烃
RON	研究法辛烷值
RME	菜籽油甲酯
SMD(d_{32})	油粒 Sauter 平均值
SME	大豆油甲酯
Trade-off Curve	权衡(折衷)曲线
ULEV	超低排放车辆
VOF	可蒸发的有机成分
WOT	节气门全开
ZEV	零排放车辆

目 录

前言

常用符号和英文缩写表

第 1 章 内燃机替代燃料概论	(1)
1.1 发展内燃机替代燃料已是我国当务之急	(1)
1.2 替代燃料的要求和分类	(2)
1.3 甲醇	(3)
1.4 乙醇	(9)
1.5 二甲醚(DME)	(10)
1.6 合成油	(13)
1.7 生物柴油	(18)
1.8 气体燃料	(22)
1.9 替代燃料的全寿命分析	(25)
参考文献	(27)
第 2 章 替代燃料的热物性	(28)
2.1 气体混合燃料的热物性计算	(28)
2.2 利用分子理论估算替代燃料的热物性	(37)
2.3 液体混合燃料的热物性	(45)
参考文献	(46)
第 3 章 混合燃料生成的物理-化学基础	(47)
3.1 液体燃料的互溶问题	(47)
3.2 乳化理论和乳化液的发展	(50)
3.3 乳化液喷雾微爆现象的实验观察和分析	(61)
参考文献	(80)
第 4 章 替代燃料的喷射特性	(85)
4.1 醇类燃料的旋流喷射特性	(85)
4.2 溶气燃油的喷射特性	(100)
参考文献	(138)
第 5 章 替代燃料的预混层流燃烧	(141)
5.1 概述	(141)
5.2 层流燃烧速度和燃烧气体 Markstein 长度	(142)
5.3 火核早期发展特性	(144)

5.4	层流火焰传播特性	(146)
5.5	着火极限	(155)
5.6	稀释极限	(159)
	参考文献	(161)
第 6 章	气体燃料的燃烧和排放特性	(164)
6.1	天然气-氢气-空气预混合气的燃烧特性	(164)
6.2	天然气高压喷射的喷流和燃烧特性	(182)
6.3	缸内直喷天然气的燃烧特性	(189)
6.4	火花点火发动机燃用天然气掺氢(进气管混合供气)时的燃烧特性	(207)
6.5	火花点火缸内直喷天然气发动机不同喷射时刻下的燃烧特性	(212)
6.6	缸内直喷天然气掺氢发动机的燃烧和排放特性	(216)
	参考文献	(232)
第 7 章	含氧燃料燃烧和排放特性总论	(234)
7.1	含氧燃料对柴油机燃烧和排放特性的影响	(234)
7.2	含氧燃料降低微粒排放的化学反应动力学机理	(241)
	参考文献	(250)
第 8 章	醇类燃料的燃烧和排放特性	(251)
8.1	甲醇-汽油混合液的燃烧和排放特性	(251)
8.2	甲醇发动机的非常规排放	(262)
8.3	直喷式柴油机燃用乙醇-柴油时的燃烧和排放特性	(267)
8.4	改性甲醇燃料	(272)
	参考文献	(277)
第 9 章	二甲醚燃料的燃烧和排放特性	(279)
9.1	二甲醚燃料的物理化学特性	(279)
9.2	二甲醚的喷雾特性	(281)
9.3	二甲醚的供油系统	(286)
9.4	二甲醚的燃烧与排放特性	(291)
9.5	二甲醚发动机的特殊问题	(307)
9.6	二甲醚/柴油混合燃料的互溶特性及发动机性能	(309)
	参考文献	(312)
第 10 章	生物柴油的燃烧和排放特性	(314)
10.1	生物柴油的蒸馏特性	(314)
10.2	生物柴油(以大豆油甲酯为例)的燃烧和排放特性	(315)
10.3	生物燃料对人类健康和环境的影响	(317)
	参考文献	(320)
第 11 章	含氧混合燃料的燃烧和排放特性	(321)
11.1	柴油机燃用柴油-碳酸二甲酯混合燃料的燃烧与排放特性	(321)

11.2	柴油机燃用柴油-甲醇混合燃料的燃烧与排放特性	(330)
11.3	柴油机燃用柴油-乙醇混合燃料的燃烧与排放特性	(350)
11.4	柴油机燃用柴油-二甲氧基甲烷混合燃料的燃烧与排放特性	(357)
11.5	柴油机燃用柴油-己二酸二乙酯混合燃料的燃烧与排放特性	(364)
	参考文献	(374)
第 12 章	F-T 油的燃烧和排放特性	(376)
12.1	国产 F-T 柴油的燃烧与排放特性	(376)
12.2	F-T 油混合柴油时排放的比较	(381)
12.3	在涡轮增压轿车用柴油机上各种液体替代燃料排放的比较	(384)
	参考文献	(387)
第 13 章	溶气燃油的燃烧和排放特性	(388)
13.1	溶气燃油的物性及对发动机性能的影响	(388)
13.2	溶有甲烷-柴油混合燃料发动机经济性和热效率分析	(388)
13.3	甲烷-柴油混合燃料发动机燃烧特性分析	(389)
13.4	溶有甲烷-柴油混合燃料发动机排放特性分析	(392)
13.5	NO _x 、碳烟和当量比油耗的 trade-off 曲线	(395)
13.6	供油提前角对甲烷-柴油混合燃料发动机性能影响	(396)
	参考文献	(399)
附录:	常用单位换算简表	(400)

第 1 章 内燃机替代燃料概论

1.1 发展内燃机替代燃料已是我国当务之急

能源是人类赖以生存和发展的重要物质基础之一,化石能源(主要指煤、石油、天然气)仍是当今世界的主要能源,我国是一个贫油、贫气、富煤的国家,根据已有资料的统计,我国已探明石油的可采储量约占世界储量的 2.3%,天然气可采储量约占世界储量的 0.9%,煤炭的可采储量约占世界储量的 11.6%,若按人均储量计算则均在世界人均值之下。表 1.1 列出我国能源资源的基本情况。从表 1.1 可以看到,我国是一个以煤为主要能源(占 75%以上)的国家,加上我国有丰富的水力资源,再辅以核能发电,因此全国的电力供应是有充分保证的。当前的主要问题是石油产、储量不足,车用燃料的替代是研究开发的重点。在中国的石油消耗中,除了一部分作为化工原料应用外,交通运输占到 50%左右。目前,我国汽车销售量每年以 100 万辆增长,年增长率超过 30%,据预测 2020 年我国汽车保有量将从 2003 年的 2 400 万辆左右猛增到 1.3 亿辆以上,对车用燃料需求增长强劲。2005 年我国开采原油 18 083.9 万吨,进口原油 12 708 万吨,进口成品油 3 143 万吨,生产 5 405 万吨汽油和 11 062 万吨柴油,2005 年我国石油对外依存度已达 44%^[1](以上数据仅供参考),这一情况对我国的能源安全和国民经济可持续发展都是一个大的隐患。据有关专家估计,为满足我国汽车所用汽油和柴油的需要,到 2010 年,全国需用石油量为 3.3~3.5 亿吨,缺口大约 1.5~1.6 亿吨,到 2020 年缺口有可能达到 2.5~2.7 亿吨。

表 1.1 我国能源资源的基本情况

原国家计委能源、中国环 境与发展合作委员会等	可采资源量			探明剩余可储量		采收率
	总量	折合亿 t 煤当量	%	总量	折合亿 t 煤当量	%
能源总量		20 000	100			
化石能源		16 000	80			
(一) 煤	2.1 万亿 t	15 000	75	1 万亿 t	7140	50
(二) 其它化石能源		996	5			
1 石油	140 亿 t	200	1	23 亿 t	32	10~20~30
2 石油气	1.2 万亿 m ³	17	0.1	0.1 万亿 m ³	1.4	
3 天然气		140	0.7	7 220 亿 m ³	8.2	60
4 煤层气		102	0.5			
5 核能		420	2.1			已计入 4/万采收率
6 地热能		117	0.6			

(摘自:1997 年第三次煤炭资源预测和评估报告,1994 年第二次全国油气资源评价报告)

针对上述情况,国家发改委于2004年11月29日发布了《节能中长期专项规划》,提出了十大重点节能工程,其中节约和替代石油工程就是十大工程之一,其具体内容为:

1. 冶金、电力、石油石化、建材、化工等企业以洁净煤、石油焦、天然气、可燃性气体为燃料及原料的节代油改造工程;

2. 以煤化工、天然气化工、生物质化工产品替代石油化工产品;

3. 发展混合动力汽车、燃气汽车、醇类燃料汽车、燃料电池汽车、太阳能汽车等清洁汽车;

4. 推广机动车节油技术;

5. 醇醚类燃料及煤炭液化技术的示范及醇类燃料的推广;

6. 制定《节约石油管理条例》等配套措施。

“十一五”(2006年至2010年),实现节约和替代石油3 800万吨。

由于内燃机的替代燃料本身都是比较清洁的燃料,因此它既能起到节约石油消耗的作用,又能起到保护环境的作用;是一件利国、利民的大事。自2002年以来,国家发改委已举行过多次以内燃机替代燃料为主题的国内外专家论证会,落实科学发展观,优化能源消费结构,改善生态环境,实现经济、社会可持续发展。在经过多次研讨以后,多数专家已形成以下共识(人民网,2006年8月7日)。

(1) 我国应加大对替代能源的开发和利用,推进包括煤基醇醚燃料、生物质液体燃料、煤制油、天然气等替代能源的多元化发展。

(2) 甲醇(methanol)作为车用替代燃料在经济上可行,只要遵守操作规程,对人体健康的影响不大。二甲醚(demethylether, DME)前途很好,原料应以煤为主,重点考虑年产200万吨以上的大规模甲醇、二甲醚项目。

(3) 包括乙醇(ethanol)在内的生物质油应“不与民争粮,不与民争地”,扩大原料来源,并合理考虑运输半径。

(4) 对于煤制油,将在2010年以后进入快速发展期,当前应防止盲目投资。

因此“以煤为基础,多元化发展,重点发展醇醚燃料”将成为我国近期替代燃料发展的主要内容。

总之,各国总是根据本国的资源和技术成熟程度来制定自己的替代燃料发展战略的。例如巴西地处热带适宜甘蔗生产,自1975年开始就实施“燃料乙醇”计划,2005年生产乙醇1 200万吨,替代了当年汽油消费量的45%,在南非由于长期进行煤间接液化合成油的研究,大型工业化装置技术已经成熟,现已形成年耗煤4 500万吨,生产合成油750万吨的规模。

1.2 替代燃料的要求和分类

可以作为内燃机替代燃料的物质很多,在选择研究对象时,主要考虑以下几点:

(1) 替代燃料的资源是否丰富、稳定,最好能够再生;

(2) 生产工艺简单,原始投资不要过大,使燃料成本低廉;

(3) 与现有的车辆技术体系和基础设施的兼容性好,因此最好是液体燃料;

(4) 替代燃料的生产过程对环境友好;替代燃料的本身就是清洁燃料或超清洁燃料;

(5) 汽车应用替代燃料后,对汽车的动力性和经济性影响不大,有所改进则更好。

要全部满足上述要求的替代燃料至今尚未发现,只能按照具体情况趋利避害。

根据目前全世界替代燃料的使用情况,总体上可以把它分成三大类。

① 含氧燃料(醇/醚/酯)。主要是甲醇(CH_3OH)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、二甲醚($\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$)以及生物柴油(主要是各种食用油残油的甲酯和乙酯)。

② 合成油。主要是由煤、天然气或生物质生产的液体燃油。

③ 气体燃料。主要是压缩天然气(CNG)、液化天然气(LNG)、液化石油气(LPG)、氢气、煤层气、沼气以及多种多类的煤气。在本章以下各节中将对上述代表性的替代燃料作更详细的介绍。

在表 1.2 示出部分替代燃料的主要性能参数,由于表中所列燃料产地不同,资料来源不同,所列数据不一定绝对正确,有更精确的要求时,应针对具体燃料直接测定。

在选用替代燃料时,对替代燃料的主要性能参数必须进行仔细研究,并和汽油或柴油进行对比,从而对原发动机采取必要的技术改造措施,其中特别重要的参数有:

a. 替代燃料的含氧量、自燃温度、辛烷值(火花点火发动机)、十六烷值(压燃式发动机)、与汽油及低芳烃含量柴油的互溶性与稳定性(作混合燃料应用时);

b. 替代燃料的低热值,化学计量空燃比;

c. 燃料的粘度与润滑性能;

d. 与弹性密封材料的兼容性;

e. 燃料本身及燃烧排放物的毒性;

f. 燃料本身的生物降解性。

1.3 甲醇

早在上世纪 80 年代末,美国政府曾花了三年(1985~1987 年)时间写出了《世界上最清洁的汽车发动机燃料是甲醇燃料》以及《未来汽车发动机燃料是甲醇燃料》两份政策性咨文^[2],建议大力发展和推广甲醇替代燃料,但后来因石油价格不断回落(至 1993~1995 年降到 15~20 美元/桶),导致上述计划无果而终。但是上述文件中提供的技术资料正好可以作为我国发展甲醇替代燃料的参考。甲醇除了作为内燃机的替代燃料使用外,同样是制造醋酸、甲醛和 MTBE(甲基叔丁基醚, methyl tertiary butyl ether)等的重要化工原料,2005 年全世界甲醇年产量为 4 117.5 万吨,我国为 617 万吨,甲醇生产装置向大型化方向发展,年产量在 100~200 万吨的装置已不罕见。

1.3.1 由煤炭生产替代燃料的三种方法^[3]

(1) 煤直接加氢液化。煤在高温高压下加氢催化直接液化成液态烃类化合物,主要目的是取得油品。

(2) 煤间接加氢液化。煤同氧、水蒸气进行化学反应生成合成气($\text{CO} + \text{H}_2$),然后在一定压力、温度下催化反应(FT 合成, Fischer-Tropsch synthesis),合成烷烃、烯烃类等油品分子或其它化工产品。

(3) 由煤生产醇/醚燃料。由煤制甲醇的工艺流程已经十分成熟,大体上为采用粉煤在加压到 7 MPa 的炉中用纯氧连续气化制得甲醇用合成气($\text{CO} + \text{H}_2$),然后经脱硫,脱碳在 6 MPa 压力下合成甲醇,回收弛放气($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$)中的 H_2 ,回到合成塔再合成甲醇(图 1.1)

表 1.2 部分替代燃料的主要性能参数^①

燃料 性质		D2 柴油	FTL	生物柴油	汽油	天然气 CNG	丙烷 (LPG 主 要成分)	氢	甲醇	乙醇	DMM ^②	DME ^③	DEE ^④
分子式		C ₁₀ ~C ₂₁	C ₉ ~C ₂₀	随燃料与 酯类而异	C ₅ ~C ₁₂	CH ₄	C ₃ H ₈	H ₂	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ O —CH ₂ —OCH ₃	CH ₃ —O —CH ₃	C ₂ H ₅ —O —C ₂ H ₅
辛烷值		20~30	—	—	70~97	130	105	—	110	108	—	—	—
十六烷值		40~55	>74	>48	13~17	低	低	低	<5	<8	49	>55	>125
自燃温度/℃		250	250	—	420	650	466	585	463	423	237	235	160
沸点/℃		188~343	177~354	182~338	25~210	-162	-30	-252.8	65	78	42	-24.9	34.4
Reid 蒸气压/kPa@37.8℃		<1.37	—	—	55~103	—	1171	—	31.7	15.8	773	797.4	110.2
蒸发潜热/kJ·kg ⁻¹		250	—	—	297	—	—	—	1100	862	—	410	—
化学计量空燃比/质量·质量		15.0	15.2	13.8	14.5	16.4	15.7	34.3	6.45	9.0	7.0	9.0	11.1
着火极限/体积%浓		7.6	—	—	6.0	13.9	9.5	74.2	36.9	19.0	14.9	27.0	9.5
着火极限/体积%稀		1.4	—	—	1.0	5.0	2.4	4.2	7.3	4.3	3.3	3.4	1.9
低热值/MJ·kg ⁻¹		43.05	43.27	38.39	43.05	48.28	46.39	120.17	19.94	26.75	23.74	27.60	33.90
化学计量混合气热值/kJ·m ⁻³		3 789	—	—	3 810	3 400	3 730	3 190	3 906	3 864	—	3 750	—
动力粘度/CP(℃)		4.0 (@20℃)	2.1 (@37.8℃)	3.5 (@37.8℃)	0.34 (@20℃)	—	0.10	8.5×10 ⁻³	0.57 (@20℃)	1.19 (@20℃)	—	0.13 (@20℃)	—
体积质量(@15.6℃)		0.86	0.783	0.880	0.750	—	0.506	—	0.796	0.794	0.86	0.66	0.74
密度/g·mL ⁻¹		0.848	0.781	0.878	0.747	—	0.504	—	0.794	0.792	0.998	0.659	0.712

注：①各种燃料因产地不同，性能参数有所不同，以上数据供参考

② DMM(Methylal)，二甲氧基甲烷

③ DME(Dimethylether)二甲基醚

④ DEE(Diethylether)二乙基醚

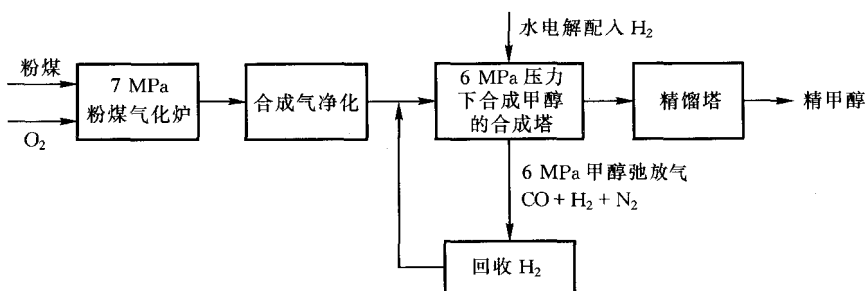
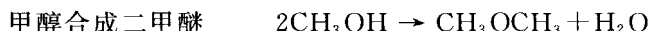
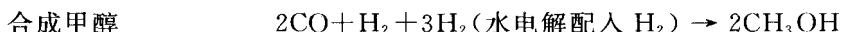
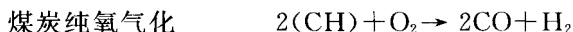


图 1.1 大型化甲醇生产流程示意图

其主要反应式为：



在表 1.3 上示出上述三种煤炭转化方式技术性的比较，在表 1.4 上示出它们的经济性比较。由表 1.3 和表 1.4 所示数据可知，由煤进行醇/醚燃料的合成是技术要求比较低、经济性较高的途径。

表 1.3 煤炭三种主要转化途径的技术比较

项目	直接加氢液化	间接加氢液化	醇/醚燃料合成
煤种适应性	差 要求煤中氢含量高，氧和水含量低，灰分小于 5%，硫氮等杂原子的含量小。一般选用褐煤、长焰煤等年轻煤为原料，要求 200 目以下	强 无特殊要求，原则上含碳物质均可作为原料	强 无特殊要求，原则上含碳物质均可作为原料
反应条件	苛刻，440~450℃，15~30 MPa	较为温和，250~350℃，3.0~5.0 MPa	温和，200~300℃，3.0~10 MPa
产物组成	为烃类混合物，组成复杂，含有少量 S,N 等杂原子，需进一步加工	为烃类混合物，组成复杂，不含 S,N 等杂原子，需进一步加工	产品单一，组成简单，不含 S,N 等杂原子，无需加工，直接使用
产品种类	品种多，除汽、柴油外可生产其它烃类化合物	品种多，除汽油、柴油外还可生产其它烃类化合物	产品单一，组成简单，无其它产物
回收率	较低	较低	较高
元素利用率	只利用煤气中 C,H 元素，而 O 元素被脱除	只利用煤中 C,H 元素，而 O 元素被脱除	充分利用煤中的 C,H,O 元素，利用率最高
生产过程中环境评价	大量使用催化剂，造成固体废物污染	一般	较好
工业化应用情况	20 世纪 20~40 年代，德国曾工业化，后由于石油工业发展而关闭。20 世纪 70 年代开始研究新的加氢液化工艺，并进行了工业化试验，但未有工业化生产装置建立，国内正在建设百万吨工业装置	20 世纪 50 年代，南非 Sasol 公司开始工业化应用，目前正向多元发展，以煤为原料的间接液化工艺正被天然气原料所取代，国内正在进行千吨级工业试验。工业规模生产有待时日	甲醇工业自 20 世纪 20 年代工业化以来，取得了长足的发展，目前世界甲醇生产能力达 40 Mt/a，最大生产装置约 1.2 Mt/a，我国生产能力约为 4.5 Mt/a，正在建设的最大规模为 600 kt/a

表 1.4 煤炭三种主要转化途径的经济性比较

项目	直接加氢液化	间接加氢液化	醇/醚燃料合成
吨产品耗煤/t	4~4.5	4.5~5.5	甲醇燃料 1.5~1.7,二甲醚燃料 2~2.2
1 Mt/a 建设投资/亿元	神华预算 65	Sasol 100	30~40
吨产品成本/元·t ⁻¹	1 457	300	甲醇燃料 700~900,二甲醚燃料 1 500~2 000
效益规模/kt·a ⁻¹	>2 000	>1 000	规模可大可小,灵活性较强
应用方式	与汽油、柴油一样使用	与汽油、柴油一样使用	汽油低比例掺烧,甲醇与目前汽油一样使用。高比例掺烧和纯甲醇燃料以及二甲醚燃料,需新建加油系统和改造汽车发动机
使用情况	未进行车队实验研究	未进行车队实验研究	美国等发达国家已进行了长时间商业运行,我国在山西等地进行了大规模车队运营,取得了成功经验

1.3.2 燃料甲醇主要性能参数的影响

甲醇既可作为火花点火发动机的替代燃料,也可作为压燃式发动机的替代燃料,既能作 100% 的替代(M100),也可和汽油(或柴油)混合使用,即部分替代(如 M10,M15,...,M85 等),但主要是以混合燃料形式用于火花点火发动机。

由表 1.2 所示甲醇的主要性能参数,可以预示它作为替代燃料时有以下特点:

(1) 甲醇的辛烷值高,在火花点火发动机上使用可以提高压缩比以改善热效率,根据掺烧甲醇量的多少,压缩比可提高 0.5~5 个单位。

(2) 甲醇的十六烷值低,着火性能不好,在压燃式发动机上使用时要采用火花塞、电热塞或热面点火,或者在低比例掺烧时(<15%)用十六烷值改进剂,主要是一些有机硝酸酯类物质和有机过氧化物,例如亚硝酸异戊酯(C₅H₁₁O₂N)就常用来提高燃料的十六烷值。此外,由于甲醇和柴油的均匀混合比甲醇和汽油的均匀混合难得多,因此除非有特殊需要,不太推荐甲醇在柴油机上应用。

(3) 甲醇是含氧燃料,含氧量达 50%。根据经验,燃料含氧量达 34% 以上,发动机在任何工况下均不生成碳烟。由于燃料本身带氧,使整个燃烧室内氧分布比较均匀,有利于燃烧完全,使 CO 和 HC 的排放降低,燃烧效率提高。

(4) 甲醇的低热值较低,汽油的热值大约是它的 2.16 倍,也就是甲醇的理论替代比大约是 2.1,但由于甲醇的热效率和燃烧效率均可做得比汽油高,因此实际替代比可以降低到 1.5~1.7,因此在使用甲醇时供油系统将因循环供油量的变动要作相应改变。

(5) 在定容燃烧弹中测出的甲醇的层流火焰速度为 32.7 cm/s,汽油为 25.2 cm/s,在相同条件下,甲醇的燃烧速度将高于汽油,燃烧的定容度高,燃烧持续期短,有利于提高热效率。

(6) 甲醇蒸发潜热比汽油大得多,它对进气管、进气道、气缸内蒸发吸热,降低了它们的温度并减少了对冷却水传热,有利于提高充量系数和减少传热损失。

(7) 甲醇的着火极限比汽油、柴油的宽得多,但由于甲醇的化学计量空燃比又比汽油、柴油的小得多,因此甲醇比汽、柴油更适宜稀燃,实验表明在全速全负荷下常规汽油机可在 $\phi_a =$