

甲烷/空气燃烧简化机理及其应用

江冰¹, 季强², 赵昌普³, 武昭晖¹, 胡建功¹

(1. 太原学院 机电工程系, 山西 太原 030032; 2. 泛亚汽车技术中心有限公司 研发试验中心, 上海 201201; 3. 天津大学 内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 为了找到适合活塞式发动机甲烷燃烧的化学反应动力学简化机理, 从甲烷燃烧详细化学动力学机理出发, 利用敏感性分析法, 分析了包括多个不同组分的 22 步、39 步、51 步和 58 步基元反应的 4 种不同简化机理, 并根据活塞式发动机的燃烧特点, 将这 4 种简化机理应用于均匀搅拌反应器模型内甲烷/空气预混燃烧过程的计算中。研究表明: 与详细反应机理的计算结果相比, 当采用较少步数的 22 步基元反应的简化机理时, 计算得到的燃烧温度结果误差较大, 且出现明显的峰值后移现象, 计算误差最大可达到 12.5%。但随着采用基元反应简化机理的步数增加, 这些误差明显减小。当采用 58 步基元反应的简化机理时, 计算得到的出口温度和主要组分的浓度随当量比变化的结果, 与详细反应机理计算得到的结果基本吻合, 最大误差不超过 1%。这说明 58 步的基元反应简化机理包括了主要的反应式, 计算结果具有足够的精度, 可以很好地预测甲烷/空气预混燃烧现象。

关键词: 甲烷燃烧; 简化机理; 敏感性分析; 均匀搅拌反应器

中图分类号: TK432

文献标志码: A

0 引言

由于内燃机燃用煤层气时, 可以有效降低各类废气的排放量, 所以, 煤层气发动机的研究与应用已逐渐受到重视^[1-5]。目前, 已有学者致力于研究发动机燃用甲烷^[6]和煤层气掺氢燃烧^[7-10]时的燃烧特性。然而, 要想控制好发动机中煤层气的燃烧过程, 还应首先对甲烷燃烧的化学动力学机理进行深入细致的研究。

由于在模拟计算中, 使用包含 53 种组分、325 个基元反应的甲烷燃烧详细化学动力学机理 GRI(gas research institute)-Mech3.0 时, 会存在“刚性”和计算效率的问题, 在计算复杂流动燃烧时, 无法满足对计算速度和存贮量的要求, 给流动/燃烧耦合模拟计算带来困难。因此, 必须对复杂的化学反应动力学模型进行简化, 使其能够应用于湍流火焰的计算中。

目前, 在甲烷化学反应动力学简化模型研究中, 文献[11]简化得到包括 18 种组分、14 个基元反应的含氮的甲烷/空气燃烧 14 步简化机理, 并在宽热力学参数变化范围内, 很好地预测了燃烧现象和 NO 的生成量。而文献[12]简化得到包含 14 种组分、18 个基元反应的简化机理, 并能够在较大热力学参数变化范围内, 较好地预测甲烷/空气预混燃烧现象, 获得了较高精度的点火延迟时间估计。显然, 在简化过程中, 对于究竟应包含多少种组分和多少个基元反应才比较合适的问题, 目前仍难以确定。为了对这个问题有比较清楚的认识, 本文从甲烷燃烧化学动力学机理着手, 对 4 种甲烷燃烧化学反应动力学的简化机理进行了分析和对比, 找出了较适合于煤层气发动机燃烧特性的简化机理。

1 机理的简化

1.1 计算模型与简化方法

目前, 常用的简化化学反应动力学模型的方法有准稳态假设(quasi-steady-state approximation, QSSA)法和敏感性分析法两种。利用 QSSA 方法进行简化时, 虽然不需要求解该物质的速率微分方程,

基金项目: 山西省科技攻关基金项目(20130322002)

作者简介: 江冰(1963-), 女, 河南正阳人, 副教授, 硕士, 主要从事代用燃料发动机工作过程控制方面的研究。

收稿日期: 2015-10-09

使计算量减少,但是由于平衡反应和稳态物种需要经验来判断,因此,该方法只适用于较小的组分和温度范围,且人为误差较大。而敏感性分析通过删去对反应过程影响不大的基元反应来减小化学反应的规模,可以深入直观地分析组分、基元反应和反应条件等因素对系统反应参数变化的敏感程度,因而这种方法近年来得到了较广泛的应用。

本文采用敏感性分析法,建立起一套甲烷点火燃烧的化学反应动力学模型简化方法,得到相应的简化化学反应动力学模型,并在均匀搅拌反应器条件下进行计算和检验。

受限于篇幅,本文不再详细列出模型的控制方程。

1.2 机理的简化过程

首先,将详细机理 GRI-Mech 3.0 运用到一维预混层流火焰模型中,计算典型工况下甲烷的燃烧现象,得出预混层流火焰反应式;然后,通过敏感性分析,删除计算结果中对燃烧过程影响不明显的物质和基元反应,从而得到包含不同基元反应的简化机理;最后,再将得到的简化机理应用于均匀搅拌反应器模型中,对甲烷/空气预混燃烧过程进行计算和检验。

为了在简化过程中,找到较为合适的基元反应简化机理,本文分别研究了 22 步、39 步、51 步和 58 步不同基元反应的简化机理。表 1 为 22 步基元反应的化学式(限于篇幅的原因,39 步、51 步和 58 步基元反应的化学式不在本文中列出。)

表 1 22 步基元反应简化机理

编号	化学式
1	$O + CH_3 \rightleftharpoons H + CH_2O$
2	$O + CH_4 \rightleftharpoons OH + CH_3$
3	$O_2 + CH_2O \rightleftharpoons HO_2 + HCO$
4	$H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$
5	$H + HO_2 \rightleftharpoons O_2 + H_2$
6	$H + CH_3 (+M) \rightleftharpoons CH_4 (+M)$
7	$H + CH_4 \rightleftharpoons CH_2 + H_2$
8	$OH + CH_3 \rightleftharpoons H_2O + CH_2$
9	$OH + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H_2O$
10	$OH + CO \rightleftharpoons H + CO_2$
11	$OH + CH_2O \rightleftharpoons HCO + H_2O$
12	$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + H_2O_2$
13	$2OH (+M) \rightleftharpoons H_2O_2 (+M)$
14	$CH + H_2 \rightleftharpoons H + CH_2$
15	$CH_2 + O_2 \rightleftharpoons O + CH_3O$
16	$CH_3 + O_2 \rightleftharpoons OH + CH_2O$
17	$2CH_3 (+M) \rightleftharpoons C_2H_6 (+M)$
18	$CH_3 + CH_2O \rightleftharpoons HCO + CH_4$
19	$HCO + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + CO$
20	$N + OH \rightleftharpoons NO + H$
21	$HO_2 + NO \rightleftharpoons NO_2 + OH$
22	$CH + N_2 \rightleftharpoons HCN + N$

组分: CH_4 、 CH_3 、 CH_2 、 CH 、 CH_2O 、 HCO 、 CO 、 CO_2 、 HCN 、 CH_3O 、 C_2H_6 、 H_2 、 N_2 、 N 、 NO 、 NO_2 、 O 、 O_2 、 OH 、 H 、 HO_2 、 H_2O 、 H_2O_2

2 计算分析

2.1 敏感性分析

一般情况下,敏感性因数在化学反应剧烈的着火延迟时间附近有较大的值,而在反应完成之后或者滞燃期时,敏感性因数趋近于零。温度敏感性因数为正,表示增大该基元反应的指前因子等参数时,温度增加;温度敏感性因数为负,表示增大该基元反应的指前因子等参数时,温度下降。

对甲烷燃烧时温度敏感性分析结果表明:温度敏感性因数较大的一些基元反应为 R32、R38、R53、R98、R116、R119、R155、R156、R158 和 R161,表 2 为所对应的基元反应的化学反应方程。它们对整个化学反应的速率起着重要作用。其中,基元反应 R32、R38、R119、R155、R156 和 R161 对温度的敏感性因数为正,当这几个反应的反应速率增大时,燃烧的温度也会相应上升,即它们主要是放热反应。基元反应 R53、R98、R116 和 R158 对温度的敏感性因数为负,当这几个反应的反应速率增大时,燃烧的温度会相应下降,即它们主要是吸热反应。

表 2 温度敏感性因数较大的基元反应

基元反应	化学式	基元反应	化学式
R32	$O_2 + CH_2O \rightleftharpoons HO_2 + HCO$	R38	$H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$
R53	$H + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H_2$	R98	$OH + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H_2O$
R116	$2HO_2 \rightleftharpoons O_2 + H_2O_2$	R119	$HO_2 + CH_3 \rightleftharpoons OH + CH_3O$
R155	$CH_3 + O_2 \rightleftharpoons O + CH_3C$	R156	$CH_3 + O_2 \rightleftharpoons OH + CH_2O$
R158	$2CH_3 (+M) \rightleftharpoons C_2H_6 (+M)$	R161	$CH_3 + CH_2O \rightleftharpoons HCO + CH_4$

表3为在过量空气因数为1.0时,燃烧对 CH_4 、 CO_2 、H和OH浓度影响的敏感性分析结果。从表3可以看出:基元反应对 CH_4 、 CO_2 、H和OH浓度影响的敏感性因数变化都较大,其变化分别为: $-26.2 \sim 30.0$ 、 $-25.7 \sim 22.4$ 、 $-110.1 \sim 96.0$ 和 $-98.6 \sim 86.9$ 。相对而言,基元反应R32、R119和R158对 CH_4 、 CO_2 、H和OH浓度的影响更大。这说明,在燃烧中基元反应R32、R119和R158起着重要的作用。

表3 燃烧对 CH_4 、 CO_2 、H和OH浓度影响的敏感性分析结果

基元反应	对 CH_4 浓度影响的 敏感性因数	对 CO_2 浓度影响的 敏感性因数	对H浓度影响的 敏感性因数	对OH浓度影响的 敏感性因数
R32	-18.8	16.2	68.5	61.5
R38	-7.0	5.9	24.8	22.9
R53	14.0	-12.0	-51.7	-46.6
R98	9.2	-8.2	-34.0	-29.9
R116	8.9	-7.7	-32.8	-29.6
R119	-26.2	22.4	96.2	86.9
R155	-13.0	11.2	46.2	39.1
R156	-13.0	11.1	46.2	39.1
R158	30.0	-25.7	-110.1	-98.6
R161	-9.4	8.2	33.6	31.0

2.2 简化机理计算分析

由于内燃机的燃烧过程属于复杂的流动燃烧现象,因此,选择均匀搅拌反应器模型作为简化机理的应用来进行计算分析。

计算中均匀搅拌反应器容积 $V=67.4 \text{ cm}^3$,条件为绝热(即反应器散热速率 $Q=0$),反应物进口温度 $T^*=473 \text{ K}$,滞留时间 τ 为 0.002 s 。

图1为在 0.025 MPa 压力条件下,将采用22步、39步、51步和58步不同基元反应简化机理应用于均匀搅拌反应器时,出口温度随当量比 ϕ (实际的燃料空气比与当量条件下燃料空气比的比值)变化的计算分析结果。表4为在 0.025 MPa 压力条件下各简化模型的计算误差。

从图1可以看出:采用不同的基元反应简化机理时,均匀搅拌反应器出口温度的计算结果是有差别的。当采用22步基元反应简化机理时,无论在低压还是在高压条件下,均匀搅拌反应器出口温度的计算结果都与详细基元反应机理(GRI-Mech 3.0)的计算结果有明显的差别,误差较大。在当量比 ϕ 较小情况下,22步基元反应简化机理的计算结果明显小于详细基元反应机理的计算结果,如在 0.025 MPa 压力条件下,计算误差最大达 7.30% (见表4);而在当量比 ϕ 较大情况下,22步基元反应简化机理的计算结果明显大于详细基元反应机理的计算结果,且出现明显的峰值后移现象,计算误差在当量比 ϕ 为 1.6 时已达 -12.50% 。但随着所采用基元反应简化机理的步数增加时,这些误差明显减小。当采用51步和58步基元反应简化机理时,均匀搅拌反应器出口温度的计算结果与详细基元反应机理的计算结果的误差均明显减小,如在 0.025 MPa 压力条件下,在当量比 ϕ 为 $0.6 \sim 1.6$ 的范围内,采用51步基元反应简化机理计算时的最大计算误差为 1.31% (见表4),而采用

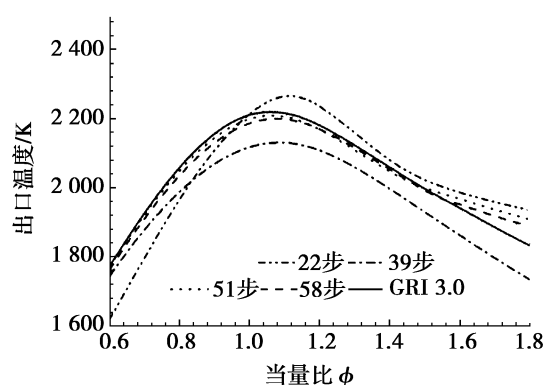


图1 在 0.025 MPa 条件下,均匀搅拌反应器出口温度随当量比的变化

58步基元反应简化机理计算时的最大计算误差已降到0.77%。特别是随着压力的增大,51步和58步基元反应简化机理的计算结果已十分接近详细基元反应机理的计算结果(具体的计算误差本文不再一一列出),只是在当量比 ϕ 大于1.6后,51步和58步基元反应简化机理的计算结果比详细基元反应机理的计算结果偏大一些,其主要原因是混合气浓度过稀,即对稀薄的混合气燃烧,需要更多步数的简化机理来处理才合适。

表4 在0.025 MPa条件下各简化模型的计算误差 %

步数	当量比 ϕ					
	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
22步	7.30	4.94	0	-2.39	-0.68	-12.50
39步	2.25	4.60	4.16	3.30	3.20	5.05
51步	0.84	1.31	1.13	0.46	0.87	-1.19
58步	0	0.73	0.50	0.45	0.63	-0.77

图2为将采用22步、39步、51步和58步的不同基元反应简化机理应用于均匀搅拌反应器时,反应物(O_2 、 CH_4)和主产物(CO_2 、 H_2O)物质的量浓度随当量比 ϕ 变化的计算结果,压力分别为0.025 MPa、0.100 MPa和2.000 MPa。

从图2可以看出:在不同的压力下,采用不同的基元反应简化机理时,反应物(CH_4 、 O_2)和主产物(CO_2 、 H_2O)的物质的量浓度随当量比 ϕ 的变化情况也是有差别的。当采用22步基元反应简化机理时,无论在低压还是在高压条件下,反应物(CH_4 、 O_2)和主产物(CO_2 、 H_2O)的物质的量浓度都与详细基元反应机理的计算结果有明显的差别,且误差较大,如0.025 MPa压力条件下,在当量比 ϕ 为0.6~1.6时,反应物(CH_4 、 O_2)和主产物(CO_2 、 H_2O)的最大计算误差分别为-1300%(ϕ 为1.6)(此处出现这么大的相对误差是由于详细基元反应机理的计算结果接近于0)、-39.1%(ϕ 为1.0)、-25.7%(ϕ 为1.6)和25.6%(ϕ 为0.6)。产生这些较大误差的原因是,采用22步基元反应简化机理计算时,由于机理过于简化,有一些重要的基元反应没有被考虑,所以造成了计算较大误差的出现。然而,随着采用基元反应简化机理步数的增加,这些误差明显减小。当采用51步和58步基元反应简化机理时,特别是随着压力的增大,其计算结果已十分接近详细基元反应机理的计算结果,其最大误差均不超过1%。这说明此时对燃烧起主要作用的重要基元反应已基本上得到了考虑。

以上的计算结果表明:采用22步基元反应简化机理时,其计算结果与详细基元反应机理的计算结果相比,误差较大,只有采用较高步数的基元反应简化机理时,如采用58步基元反应简化机理,其计算结果才会接近详细基元反应机理的计算结果。

3 结论

(1)对甲烷/空气燃烧采用不同步数的基元反应简化机理时,出口温度、反应物和主产物物质的量浓度的计算结果与采用详细反应机理计算所得结果相比,存在明显的差别。当采用较少步数基元反应

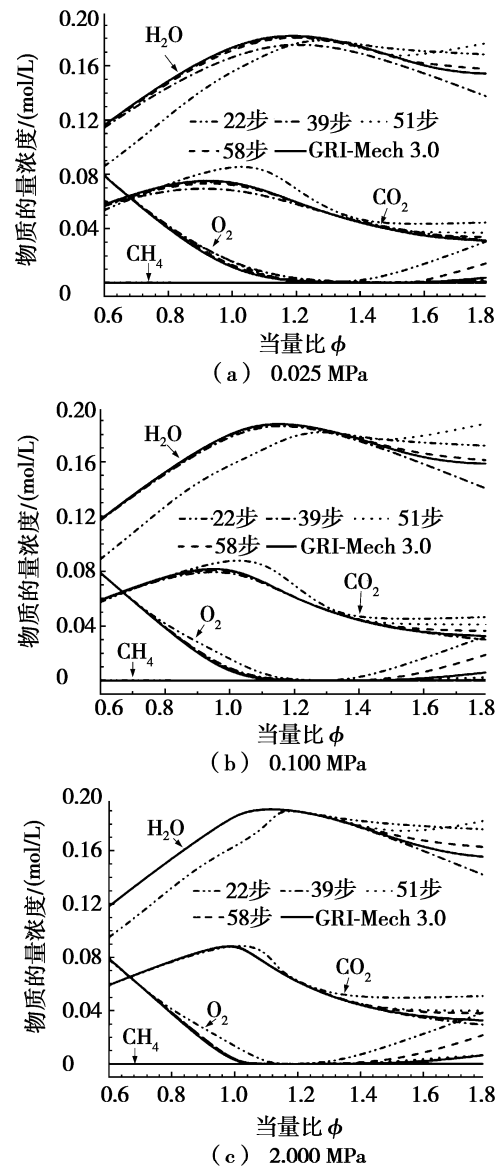


图2 不同压力下,均匀搅拌反应器反应物和主产物物质的量浓度随当量比的变化

的简化机理,计算误差较大,但采用较多步数的基元反应简化机理时,计算误差逐步减小。

(2)在均匀搅拌反应器的燃烧条件下,应用22步甲烷/空气基元反应简化机理时,计算得到的出口温度和主要组分物质的量浓度随当量比的结果与详细机理的计算结果相比,存在着较大的差别。在当量比较小的情况下,22步基元反应简化机理的计算结果明显小于详细基元反应机理的计算结果,如在0.025 MPa压力条件下,计算误差最大达7.3%;而在当量比较大情况下,计算结果明显大于详细基元反应机理的计算结果,且出现明显的峰值后移现象,如在0.025 MPa压力条件下,计算误差在当量比 ϕ 为1.6时已达12.5%。

(3)在均匀搅拌反应器的燃烧条件下,应用58步甲烷/空气基元反应简化机理时,计算得到的出口温度和主要组分物质的量浓度随当量比变化的结果与详细机理的计算结果吻合较好,最大误差不超过1%,说明在均匀搅拌反应器的燃烧条件下,采用58步甲烷/空气基元反应简化机理来模拟是合适的。

(4)对属于复杂流动燃烧的发动机煤层气燃烧问题,采用如58步的多步数甲烷/空气基元反应简化机理来进行模拟计算较为合适。

参考文献:

- [1] 李从心,张欣,刘建华. 发动机燃用煤层气燃料时燃烧特性的试验研究[J]. 汽车工程,2010,32(1):951-955.
- [2] 李从心,张欣,胡准庆,等. 发动机燃用煤层气燃料燃烧和排放性能试验研究[J]. 内燃机工程,2009,30(5):31-35.
- [3] 左承基,郭威,钱叶剑,等. 火花点火式变组分煤层气发动机的工作稳定性和排放特性[J]. 内燃机学报,2003,21(5):329-332.
- [4] 左承基,钱叶剑,顾红兰. 煤层气发动机HC和NO排放模型及试验[J]. 农业机械学报,2005,36(9):1-4.
- [5] 顾红兰. 火花点火式发动机燃用变组分煤层气的燃烧模型研究[J]. 内燃机工程,2004,25(5):72-75.
- [6] TAIBLSKANDAR M. Combustion characteristics of methane in a direct injection engine using spark plug fuel injector[J]. Jurnal kejuruteraan,2010,22:43-52.
- [7] SILVANA D I, PAOLO S, BIANCA M V. Experimental investigation on the combustion process in a spark ignition optically accessible engine fueled with methane/hydrogen blends[J]. International journal of hydrogen energy,2014,39(18):9809-9823.
- [8] MANFRED K, HELMUT E, MARKUS S. Mixtures of hydrogen and methane in the internal combustion engine-synergies, potential and regulations[J]. International journal of hydrogen energy,2012,37(15):11531-11540.
- [9] MCTAGGART C G P, ROGAK S, MUNSHI S R, et al. Combustion in a heavy-duty direct-injection engine using hydrogen-methane blend fuels[J]. International journal of engine research,2009,10(1):1-13.
- [10] MANFRED K, HELMUT E, MARKUS S. Variable mixtures of hydrogen and methane in the internal combustion engine of a prototype vehicle: regulations, safety and potential[J]. International journal of vehicle design,2010,54(2):137-155.
- [11] 董刚,任祝寅,陈义良. CH₄/空气含氮燃烧的14步简化机理[J]. 燃料化学学报,2003,31(1):39-43.
- [12] 刘合,陈方,刘洪,等. 甲烷/空气预混超声速燃烧的18步简化机理[J]. 燃烧科学与技术,2012,18(5):467-472.