

乙醇均质压燃燃烧的化学反应动力学模拟

刘发发, 谷艳华, 彭亚平, 李 华, 郭英男

(吉林大学 汽车工程学院, 长春 130022)

摘要:应用 0-D 单区模型耦合乙醇氧化反应详细化学动力学机理, 对乙醇均质压燃燃烧反应化学动力学进行了数值模拟研究。分析了乙醇氧化消耗的主要途径及乙醇的燃烧反应机理中的关键中间产物和重要的基元反应, 并总结出了乙醇总体氧化流程。研究结果表明: 在乙醇氧化消耗的主要途径中, $C_2H_5OH + OH \rightarrow$ 产物占主导, 单个基元反应中以 R145 $C_2H_5OH + OH = CH_3CH_2O + H_2O$ 为主, 其次为 R144 $C_2H_5OH + OH = CH_3CHOH + H_2O$ 。乙醇氧化经裂解反应、脱氢反应最终形成支链反应, 乙氧基 C_2H_5O 的三种同分异构体在链分支中决定了链分支的进行方向。

关键词:动力机械及工程; 均质压燃; 乙醇; 模拟计算; 化学动力学

中图分类号:TK421 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5497(2009)01-0021-06

Numerical simulation on chemical reaction kinetics of ethanol HCCI combustion

LIU Fa-fa, GU Yan-hua, PENG Ya-ping, LI Hua, GUO Ying-nan

(College of Automotive Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China)

Abstract: The numerical simulation was performed on the homogeneous charge compression ignition (HCCI) combustion of ethanol by means of the 0-D single zone model coupled with the modified detailed chemical kinetics mechanism of ethanol oxidation reaction. The main consuming paths of ethanol oxidation as well as the key intermediate products and the important elementary reactions in the ethanol combustion reactions were sorted. The results show that the reaction path $C_2H_5OH + OH \rightarrow$ products is a dominant path over all key ethanol consuming paths, and the ethanol oxidation reaction R145: $C_2H_5OH + OH = CH_3CH_2O + H_2O$ is the most important elementary reaction and the reaction R144: $C_2H_5OH + OH = CH_3CHOH + H_2O$ is the second important in all important elementary reactions. The unimolecular decomposition and dehydrogenation of ethanol initiate the branched chain reaction, and the 3 isomers of radical C_2H_5O determine the direction of the reaction chain branching.

Key words: power machinery and engineering; HCCI; ethanol; numerical simulation; chemical reaction kinetics

均质充量压缩着火(HCCI)燃烧方式在 20 世纪 70 年代就已开始出现。Onishi^[1] 和 Noguchi

等^[2] 分别在二冲程发动机上实现了 HCCI 燃烧。随着环境与能源矛盾的加剧以及排放法规的日益

收稿日期: 2007-08-23.

基金项目: “973”国家重点基础研究发展规划项目(2007CB210004); 吉林大学“985 工程”项目.

作者简介: 刘发发(1982-), 男, 博士研究生. 研究方向: 内燃机工作过程优化及控制. E-mail: fafa.liu@163.com

通信作者: 郭英男(1946-), 男, 教授, 博士生导师. 研究方向: 内燃机工作过程优化及控制. E-mail: guoyn@jlu.edu.cn

严格, HCCI 燃烧因其具有高效率、低 PM 排放、超低 NO_x 排放潜力等优点受到广泛的重视, 成为内燃机工作者的研究热点。HCCI 的着火与燃烧过程受燃料与空气的化学反应动力学控制^[3], 研究燃料 HCCI 燃烧的着火和燃烧过程对于扩大 HCCI 发动机的运行范围和提高性能具有理论指导意义。在我国制定“乙醇燃料发展计划”后, 乙醇燃料的研究、应用得到了巨大的发展, 其中乙醇汽油已经全面推广使用、柴油醇也形成了技术储备、纯乙醇 HCCI 发动机的试验研究也取得很大成果^[4-8]。作者利用 CHEMKIN 软件, 采用 0-D 单区模型耦合改进的乙醇氧化反应详细化学动力学机理, 对乙醇均质压燃燃烧反应化学动力学进行了数值模拟研究。

1 计算模型

本文采用美国 Lawrence Livermore 国家实验室公布的热力学数据和乙醇氧化反应详细化学动力学机理^[9]。在这些数据的基础上, 对乙醇氧化机理进行了修改。在原乙醇氧化机理中添加了扩

充的 Zeldovich 机理用于 NO_x 排放的预测; 为了贴近真实的大气成分, 在成分中加入了惰性气体 Ar。改进后的乙醇氧化机理最终涉及到了 62 种中间产物和最终产物, 395 步基元反应。计算中采用了 0-D 单区发动机模型, 通过经验公式来考虑壁面传热损失。

2 计算结果与实验结果对比

试验与计算发动机为一台将 CA6110 柴油机的第六缸改造成 HCCI 燃烧单缸的实验机, 即把第六缸的进排气系统、供油系统独立出来, 燃用乙醇燃料。前五缸仍然燃用柴油来拖动第六缸。发动机为自然吸气、直列、四冲程、水冷式; 缸径×冲程为 110 mm×120 mm; 排量为 1.14 L; 压缩比为 17:1。

图 1 为计算结果与实验结果的比较。从图中可以看出, 由于单区模型的固有缺点, 计算的缸内压力曲线较试验测得压力曲线更陡, 但最高压力峰值与燃烧始点吻合良好。

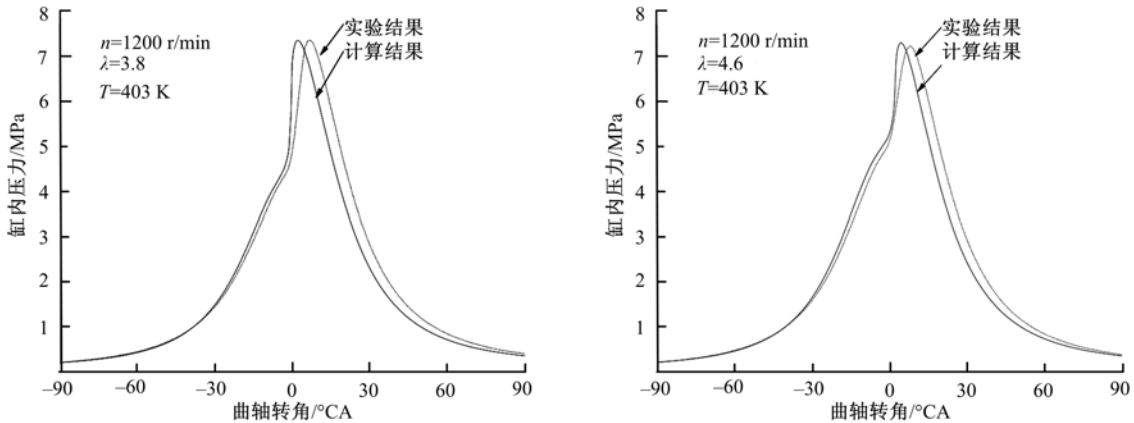


图 1 计算结果与实验结果的对比

Fig. 1 Comparison of computed and measured pressure profile

3 结果与分析

3.1 乙醇氧化消耗途径分析

在乙醇的氧化燃烧过程中, 乙醇主要通过以下几种途径消耗:

- (1) 乙醇裂解: $C_2H_5OH + M \rightarrow \text{产物}$ 。
- (2) 乙醇脱氢反应: $C_2H_5OH + OH \rightarrow \text{产物}$;
 $C_2H_5OH + O \rightarrow \text{产物}$; $C_2H_5OH + CH_3 \rightarrow \text{产物}$;
 $C_2H_5OH + H \rightarrow \text{产物}$; $C_2H_5OH + HO_2 \rightarrow \text{产物}$ 。

乙醇的裂解反应主要作用是反应链的引发, 通过反应链建立起活性基潭; 脱氢反应是乙醇消

耗的主要途径, 其使乙醇氧化成不同的中间产物从而完成整个燃烧氧化过程。表 1 给出了在整个乙醇氧化燃烧过程中起着重要作用的相关裂解、脱氢基元反应, 其化学反应速率如图 2 所示。从图 2 可见: $R145 C_2H_5OH + OH = CH_3CH_2O + H_2O$ 的反应速率无论在氧化初期还是后期都最大, 在整个氧化过程中它一直占主导地位; 在初期除了 $R149 C_2H_5OH + O = C_2H_4OH + OH$ 、 $R151 C_2H_5OH + O = CH_3CH_2O + OH$ 外其余反应均明显参与乙醇氧化消耗进程; 随着缸内温度的增加, 乙醇与氧的反应增强, 这体现为 $C_2H_5OH + O$

→产物的反应速率急剧增加,如图 2 中 R149、R151 所示。

表 1 乙醇直接氧化消耗相关重要基元反应

Table 1 Important cell reaction related to ethanol oxidation		
反应类型	序号	基元反应
乙醇裂解	R139	$C_2H_5OH(+M)=CH_3+CH_2OH(+M)$
	R140	$C_2H_5OH(+M)=C_2H_5+OH$
脱氢反应	R149	$C_2H_5OH+O=C_2H_4OH+OH$
	R150	$C_2H_5OH+O=CH_3CHOH+OH$
→产物	R151	$C_2H_5OH+O=CH_3CH_2O+OH$
	R143	$C_2H_5OH+OH=C_2H_4OH+H_2O$
脱氢反应	R144	$C_2H_5OH+OH=CH_3CHOH+H_2O$
	R145	$C_2H_5OH+OH=CH_3CH_2O+H_2O$
→产物	R153	$C_2H_5OH+CH_3=CH_3CHOH+CH_4$
	R155	$C_2H_5OH+CH_3/HO_2 \rightarrow \text{产物}$

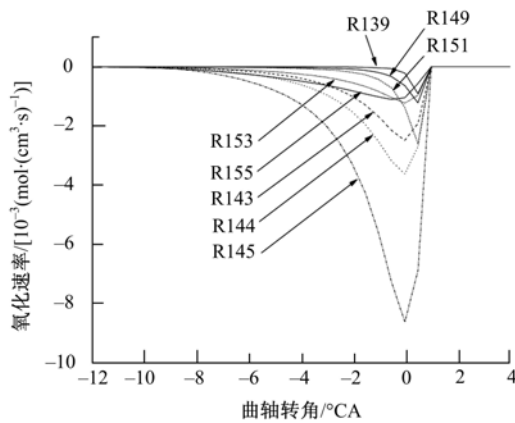


图 2 乙醇氧化反应速率

Fig. 2 Reaction rate of ethanol oxidation

图 3 为各种乙醇消耗途径所消耗乙醇量的比较。很明显,在整个氧化过程中 $C_2H_5OH+OH \rightarrow$ 产物消耗的乙醇量超过 60%, 它为主要的乙醇消耗途径, 其次为 $C_2H_5OH+O \rightarrow$ 产物消耗乙醇 15%, 而 $C_2H_5OH+CH_3 \rightarrow$ 产物仅消耗了 9% 的乙

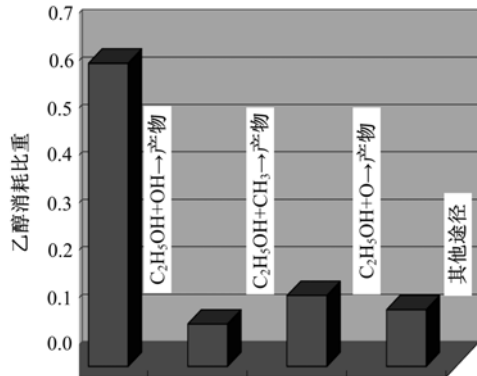


图 3 各种途径消耗乙醇对比

Fig. 3 Comparison of ethanol consumed

醇。剩余的乙醇燃料主要通过裂解以及与 HO_2 等其他活性基反应消耗掉。就单个基元反应而言, 研究发现 R145 是主要的乙醇消耗反应, 其乙醇消耗量超过 35%, 其次是 R144 消耗了 16%。

3.2 乙醇燃烧反应机理

3.2.1 链的起始与形成

随着汽缸内温度、压力升高, 乙醇氧化所需的热、化学条件逐渐具备, 乙醇直接裂解消耗。链的引发步为: R139 $C_2H_5OH(+M)=CH_3+CH_2OH(+M)$ 、R140 $C_2H_5OH(+M)=C_2H_5+OH$, 经敏感性分析发现, 在两个链起始反应中以 R139 为主, 图 4 为其敏感性分析。

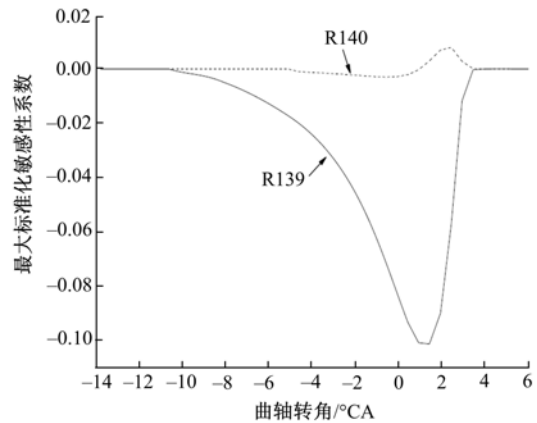


图 4 乙醇敏感性分析

Fig. 4 Normalized sensitivity coefficients of ethanol

乙醇 C—C、C—O 键的均裂形成链串反应并引起活性基的增长, 这可以通过如下所示的链串反应来说明。

链串反应 1: R139 $C_2H_5OH(+M)=CH_3+CH_2OH(+M)$; R71 $CH_2OH+O_2=CH_2O+HO_2$; R34 $CH_3+HO_2=CH_3O+OH$; R59 $CH_3O(+M)=CH_2O+H(+M)$ 。

链串反应 2: R140 $C_2H_5OH(+M)=C_2H_5+OH$; R196 $C_2H_5+HO_2=CH_3CH_2O+OH$; R159 $CH_3CH_2O+M=CH_3+CH_2O+M$ 。

图 5 为链串反应中相关基元反应的反应速率。在链串反应 1 中, 乙醇 C—C 键断裂生成 CH_2OH 和甲基, CH_2OH 再氧化成甲醛和自由基 HO_2 , 自由基间甲基和 HO_2 反应生成甲氧基 CH_3O 和 OH 基, 之后 CH_3O 分解成甲醛和自由基 H, H 与 O_2 进一步发生支化链反应, 即 $R2 O_2+H=O+OH$ 使反应链进一步增长。链串反应 2 中乙醇的 C—O 键断裂生成乙基 C_2H_5 和 OH, C_2H_5 进一步氧化成 CH_3CH_2O , 之后 CH_3CH_2O

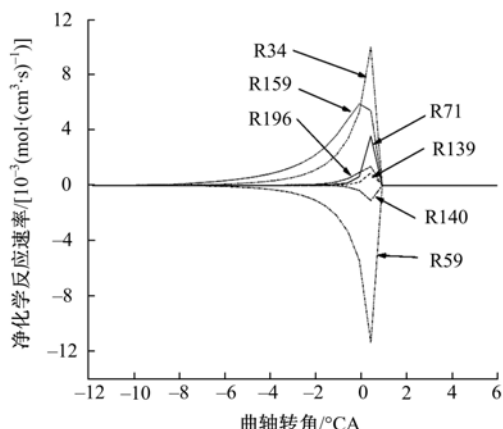


图 5 链串反应中相关基元的反应速率

Fig. 5 Reaction rate of cluster reaction

裂解使得反应链得到延伸。此外, HO₂、CH₃、OH、O 活性基等与乙醇发生脱氢反应引发其他的反应链。

3.2.2 脱氢反应及链分支的形成

从上面的分析可知,脱氢反应在乙醇消耗中占主导地位。乙醇脱氢生成乙氧基(C₂H₅O),它主要有 3 种同分异构体:CH₃CH₂O、CH₃CHOH、C₂H₄OH。从图 6 中的对比分析可知,在 3 种异构体中 C₂H₄OH 的生成速率和消耗速率都不如其他两种异构体,这体现到摩尔分数含量上就是 C₂H₄OH 的含量远高于 CH₃CH₂O、CH₃CHOH。

从图 6(b)~6(d)可知,C₂H₅O 的同分异构体的主要氧化方向如下:

C₂H₄OH: 由反应 R199 C₂H₄ + OH = C₂H₄OH 生成了乙烯 C₂H₄,而 C₂H₄ 则主要与 OH、O 反应生成 C₂H₃、HCO、CH₂HCO 等,其中 C₂H₃ 通过 R213 C₂H₃ + O₂ = CH₂HCO + O, CH₂HCO 通过反应 R238 CH₂HCO + O₂ = CH₂O + CO + H 被氧化。

CH₃CHOH: 由反应 R165 CH₃CHOH + O₂ = CH₃HCO + HO₂ 氧化成 CH₃HCO。

CH₃CH₂O: 通过 R158 CH₃CH₂O + M = CH₃HCO + H + M、R159 CH₃CH₂O + M = CH₃ + CH₂O + M、R196 C₂H₅ + HO₂ = CH₃CH₂O + OH 三个反应分别生成 CH₃HCO、CH₂O、C₂H₅ 等。由反应 R165、R158 等生成的 CH₃HCO 主要与 OH 基通过 R175 CH₃HCO + OH = CH₂HCO + H₂O、R176 CH₃HCO + OH = CH₃ + HCOOH 生成 CH₂HCO 和甲酸 HCOOH,其中 HCOOH 主要被氧化成 CO。CH₂O、HCO 等其他产物最终被氧化成 CO、CO₂。

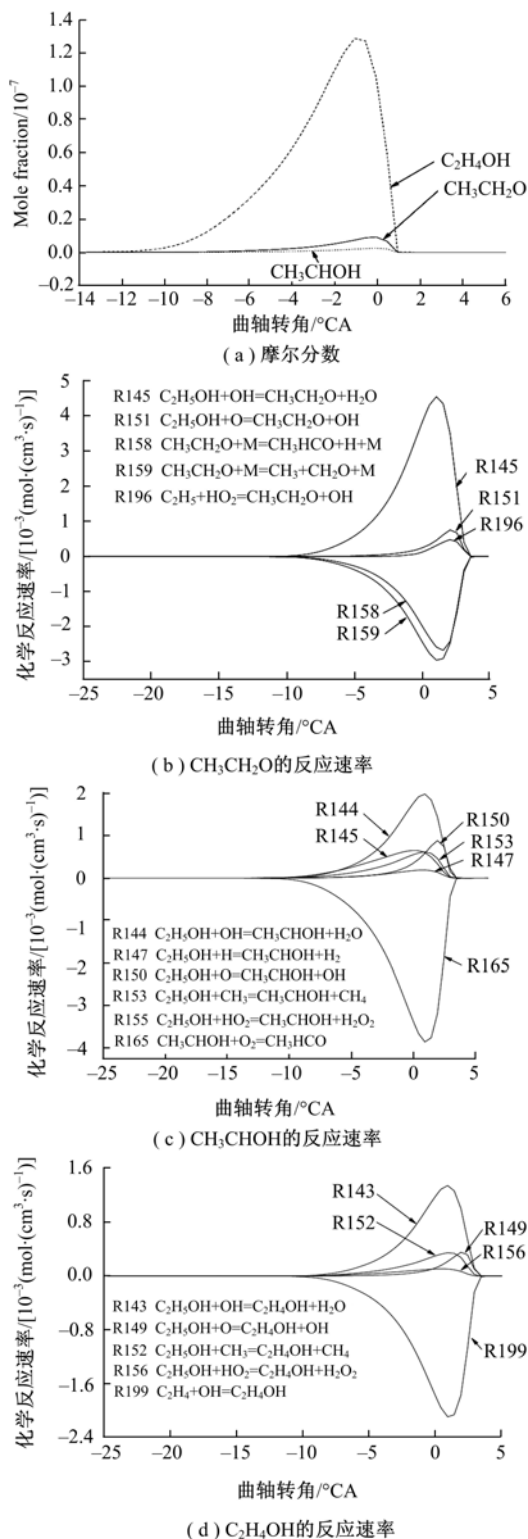
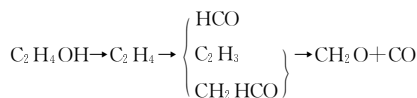


图 6 C₂H₅O 异构体的摩尔分数及反应速率
Fig. 6 Mole fractions and reaction rates of isomer of C₂H₅O

乙氧基的 3 种同分异构体氧化途径如下:





由此也可看出支链形成方向。

图 7、图 8 为相关反应的化学反应速率及主要中间产物的摩尔浓度的历程曲线。

由上面的分析可以总结出乙醇的总体反应流程,如图 9 所示。

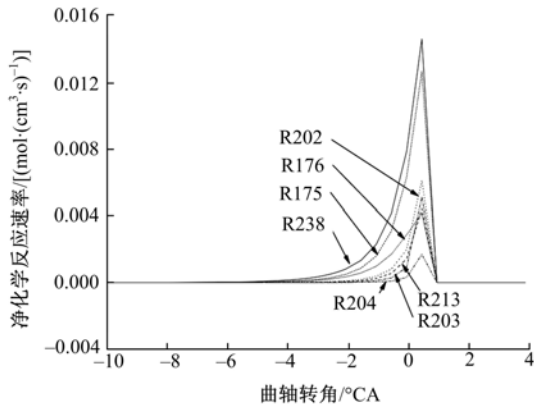


图 7 相关反应的反应速率

Fig. 7 Reaction rate of related reaction

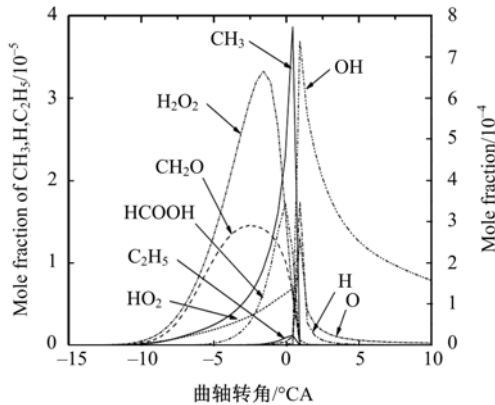


图 8 主要中间产物的摩尔浓度

Fig. 8 Mole fractions of major species

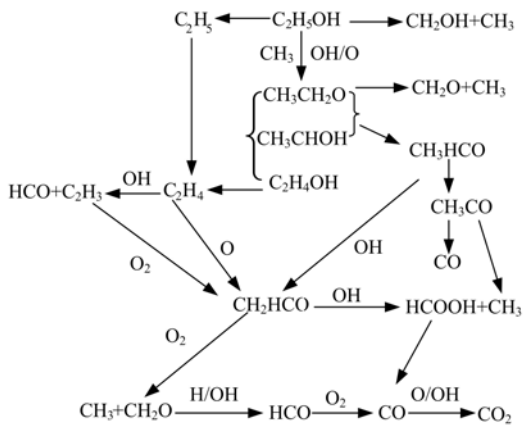


图 9 乙醇氧化的总体反应流程图

Fig. 9 Detailed scheme of ethanol oxidation

3. 2. 3 CO、NO_x 生成机理

由上文分析可知,CO 主要来源于醛类的氧化,图 10 为主要的 CO 生成、消耗基元反应的反

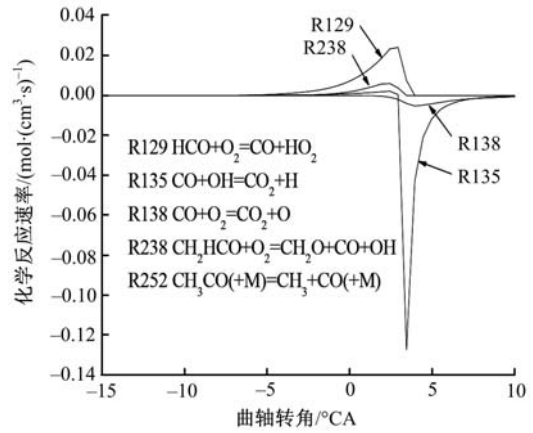


图 10 CO 反应速率分析

Fig. 10 Analysis of CO reaction rates

应速率分析。从图中可以看出,在 CO 生成反应中 R129 $\text{HCO}+\text{O}_2=\text{CO}+\text{HO}_2$ 占主导,其次为 R238 $\text{CH}_2\text{HCO}+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{O}+\text{CO}+\text{OH}$;在 CO 消耗反应中,R135 $\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$ 占主导。在这一过程中 CO 的氧化释放出大量的热。图 11 为具体的 NO_x 生成基元反应的反应速率,从图可见 NO_x 在缸内温度快达到峰值附近才开始生成,NO 的生成以 R388 $\text{N}_2\text{O}+\text{O}=\text{NO}+\text{NO}$ 和 R393 $\text{NO}+\text{O}+\text{M}=\text{NO}_2+\text{M}$ 为主。

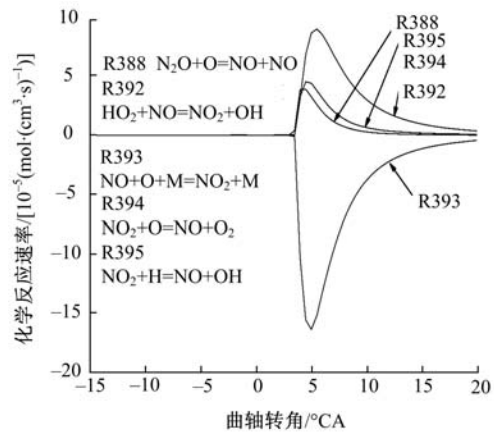


图 11 NO_x 反应速率分析

Fig. 11 Analysis of NO_x reaction rates

4 结 论

(1)在乙醇消耗途径中,脱氢反应占主导。其中 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{OH} \rightarrow$ 产物消耗乙醇的比重超过 60%,其次为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{O} \rightarrow$ 产物达 15%;单个基元反应中 R145 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{OH}=\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}+$

H_2O 是主要的乙醇消耗反应, 占乙醇消耗量的 35% 以上, 其次是 $\text{R144 } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$, 消耗了 16%。

(2) 乙醇中 C—C、C—O 的均裂形成链串反应, 为链分支的建立奠定了基础; 乙醇脱氢反应中生成三种乙氧基($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) 同分异构体, 它们在链分支中决定了链分支的进行方向。经分析, 得出了乙醇氧化的整体反应流程。

(3) CO 主要源自醛类的氧化, 其中 $\text{R129 } \text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$ 占主导, 其次为 $\text{R238 } \text{CH}_2\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{OH}$; CO 通过 $\text{R135 } \text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ 等基元反应继续氧化成 CO_2 并释放大量的热。在 NO_x 的形成机理中, 以 NO 生成机理为主, 其主要通过 $\text{R388 } \text{N}_2\text{O} + \text{O} = \text{NO} + \text{NO}$ 和 $\text{R393 } \text{NO} + \text{O} + \text{M} = \text{NO}_2 + \text{M}$ 在缸内温度接近峰值时生成。

参考文献:

- [1] Onishi S. Active thermo-atmosphere combustion(A-AC)-a new combustion process for internal combustion engines[C]//SAE Paper 790501.
- [2] Noguchi M, Tanaka Y, Tanaka T, et al. A study on gasoline engine combustion by observation of intermediate reactive products during combustion[C]//SAE Paper 790840.
- [3] Department of energy efficiency and renewable energy office of transportation technologies (USA). Homogeneous charge compression ignition (HCCI) technology[R]. Washington D. C., US Congress, 2001.
- [4] 王莹. 我国推广车用乙醇汽油现状及相关政策[J]. 国际石油经济, 2005, 13(5): 48-55.
- [5] 刘金山, 郭英男, 程鹏, 等. 乙醇燃料 HCCI 单缸试验机系统开发及试验研究[J]. 内燃机工程, 2006, 27(6): 26-29.
- Liu Jin-shan, Guo Ying-nan, Cheng Peng, et al. Development and experiment of a single cylinder engine for ethanol fuel in HCCI mode[J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2006, 27(6): 26-29.
- [6] 刘金山, 郭英男, 谭满志, 等. 乙醇燃料内燃机均质压燃的工作区域[J]. 吉林大学学报: 工学版, 2006, 36(3): 327-330.
- Liu Jin-shan, Guo Ying-nan, Tan Man-zhi, et al. HCCI operating region of internal combustion engine with ethanol as fuel[J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2006, 36(3): 327-330.
- [7] 谭满志, 郭英男, 黄为钧, 等. 乙醇柴油着火促进剂对发动机排放的影响[J]. 车用发动机, 2006(2): 6-8.
- Tan Man-zhi, Guo Ying-nan, Huang Wei-jun, et al. Effect of ignition improver on emissions of a ethanol-diesel blended fuels engine[J]. Vehicle Engine, 2006(2): 6-8.
- [8] 郭英男, 谭满志, 刘金山, 等. 增压中冷柴油机燃用柴油醇燃烧特性的试验研究[J]. 燃烧科学与技术, 2004, 10(2): 135-139.
- Guo Ying-nan, Tan Man-zhi, Liu Jin-shan, et al. Experimental investigation on the combustion characteristics of using diesohol for the turbocharged diesel engine with intercooler[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2004, 10(2): 135-139.
- [9] Marinov Nick M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation[J]. International Journal of Chemical Kinetic, 1999, 31(3): 183-220.