

甲烷掺氢自点火非平衡态热力学熵损分析

伍宏环, 洪聪结, 曹军, 黄佐华, 张英佳

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为明晰天然气掺氢发动机非平衡燃烧过程主要熵损源, 本文利用自点火压力时程对文献中 5 个代表性 CH_4/H_2 燃烧动力学模型性能进行再评估, 基于非平衡态热力学理论初步建立了基元反应熵损评估方法, 结合详细动力学模型分析了不同约束条件下(温度、当量比、掺氢比) CH_4/H_2 混合气自点火过程中基元反应熵损贡献及其变化规律。结果表明, 反应初始温度升高, 化学反应熵损减少, 不完全燃烧损失增加。 H_2 掺混虽未显著降低 CH_4 燃烧最低熵损值, 但有效扩展了 CH_4 低熵损燃烧区。对比了不同温度、不同掺氢比下熵损速率和总熵损的时程演化, 分析了 HO_2 和 $\dot{\text{O}}\text{H}$ 自由基产率及其主导基元反应熵损贡献, 揭示了初始温度和掺氢对燃烧熵损影响的动力学机制。进一步对比不同反应路径关键物种吉布斯自由能, 从热力学角度解释了 CH_4 高/低温氧化路径熵损差异。研究结果在基元反应水平上揭示了 H_2 介入对 CH_4 燃烧熵损的影响机制, 可为探索减少天然气掺氢发动机熵损的控制方法提供理论依据。

关键词: 自点火; 掺氢; 非平衡态热力学; 反应熵损; 基元反应

中图分类号: TK431 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtub202211014 **文章编号:** 0253-987X(2022)11-0138-10

Non-Equilibrium Thermodynamic Analysis on Exergy Destruction During Auto-Ignition of Methane-Hydrogen Blends

WU Honghuan, HONG Congjie, CAO Jun, HUANG Zuohua, ZHANG Yingjia

(State Key Laboratory of Multiphase Flows in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: This paper analyzes the main sources of exergy destruction during the non-equilibrium combustion of the hydrogen-natural gas engine. The performance of five representative CH_4/H_2 kinetic models in the literature is re-evaluated and a method for calculating exergy destruction of elementary reactions is preliminarily established based on non-equilibrium thermodynamics. Combined with the selected kinetic model, the exergy destruction behaviors during the auto-ignition of CH_4/H_2 mixtures under different initial conditions (temperatures, equivalence ratios, hydrogen ratios) are numerically analyzed. According to the results, with the initial temperature increases, exergy destruction caused by chemical reaction decreases, while exergy destruction from incomplete combustion increases. Moreover, H_2 addition shows little effect on the total exergy destruction, but effectively extends the low exergy destruction zone of CH_4 combustion. The time histories of exergy destruction at different temperatures and varied H_2 additions are compared; the rates of production (ROP) of HO_2 and $\dot{\text{O}}\text{H}$ radicals, as well as the contribution of the elementary reactions that dominate their generation and consumption to the exergy

destruction, are analyzed, to reveal the effects of initial temperature and H_2 addition on exergy destruction of CH_4 combustion. Furthermore, the discrepancy in exergy destruction between CH_4 high-/low-temperature oxidation pathways is thermodynamically clarified by comparing the Gibbs free energy of key species during fuel oxidation. The research results reveal the effects of H_2 addition on exergy destruction during CH_4 combustion at molecular reaction level, and is expected to provide theoretical guidance for further reducing exergy destruction of hydrogen-natural gas engine combustion.

Keywords: auto-ignition; H_2 addition; non-equilibrium thermodynamic; exergy destruction; elementary reaction

提高燃烧热效率是内燃机研发一直追求的核心目标,也是实现国家“双碳”目标的重要途径^[1]。作为典型低碳燃料,天然气因其辛烷值高、抗爆性能好等优点被广泛应用于内燃机^[2],但是因其正四面体的分子结构,导致天然气核心组分 CH_4 的 C—H 键能高,活性低,火焰传播速度慢,稀燃极限窄且循环变动大^[3-4]。氢气(H_2)作为零碳燃料,掺混至天然气可提高燃烧速率,拓宽稀燃极限,该燃烧技术已在内燃机中得到了验证和应用。研究表明, H_2 添加可显著改善燃烧过程,同时实现热效率提升和污染物排放降低的双重目标^[5]。

尽管掺氢对天然气发动机热效率的提升作用已被明确,但是相关热力循环与评价研究均依据热力学第一定律,难以识别“非约束燃烧”过程能量品质变化。为此众多学者从热力学第二定律出发对燃烧过程的不可逆性(熵损, exergy destruction)进行分析,以探究高效燃烧的潜在途径^[6-7]。Caton^[8]定量评估了不同运行条件、设计参数和燃料类型下某型汽油机的熵损。研究发现,对于大多数工况,燃烧过程可导致约 20%~23% 的总熵损。其中,当量比、EGR(exhaust gas recirculation)率、进口氧含量对燃烧过程熵损变化较为敏感。Gharehghani 等^[9]和 Amjad 等^[10]研究发现甲烷(CH_4)燃烧熵效率高于汽油,认为 CH_4 更高的燃烧温度导致了该行为发生。Rakopoulos 等^[11]在关于发动机熵分析综述研究中总结到,凡可提高燃烧系统压力和温度水平的因素,包括提高充量系数、提升压缩比、燃烧室壁面绝热等措施均可减少燃烧过程的不可逆性,降低熵损失。此外,国内外对燃烧过程熵损来源微观尺度的研究也开展了相关工作。Dunbar 和 Lior^[12]利用“有限熵增”假设率先探讨了 CH_4/H_2 燃烧过程的熵损来源,将燃烧过程熵损分为 4 个部分:黏性耗散、化学反应、热传导以及质量扩散。Nishida 等^[13]基于熵守恒方程分析了 CH_4/H_2 典型非受限层流预

混火焰中的熵损来源。研究发现,化学反应是预混火焰熵损的主要来源,而热传导是扩散火焰的主要熵损源^[14]。化学反应作为燃烧过程熵损源的主导地位也在 Liu 等^[15]关于 CH_4/H_2 预混燃烧的研究中被发现。为进一步揭示化学反应造成燃烧过程熵损的微观机制, Sun 等^[16]利用非平衡热力学理论结合详细化学反应动力学机理,分析了汽油模型替代物燃烧过程熵损,发现总熵损失在燃烧过程中出现 3 次峰值,对应燃烧的 3 个阶段:①燃料分子破碎成小分子自由基片段反应阶段(fuel fragment reactions);②过氧化氢循环反应(H_2O_2 loop reactions stage^[17]);③CO 等小分子与 H、O 等活性自由基的快速氧化阶段。该认识与余浩等^[18]在正丁醇熵损研究中得出的结论一致。进一步, Liu 等^[19]在内燃机热力边界下研究了正庚烷自燃过程反应路径变化对不可逆熵损失的影响,其研究结果从理论层面证明采用分阶段燃烧(浓燃料/空气混合气进行低温重整,将大分子燃料转化为低温中间产物,随后对中间产物进行稀释高温燃烧)控制燃烧化学反应路径可以降低燃烧过程不可逆熵损失、提高热效率。此外, Zhang 等^[20]阐明了掺混甲醇/乙醇对 DME 绝热定容自燃过程熵损的影响规律。研究发现,尽管甲醇/乙醇添加对 DME 总熵损无显著影响,但是可拓宽发动机低熵损运行工况,掺混甲醇效果尤为明显。

上述研究着力于揭示内燃机燃烧过程熵损“细节”,可为寻找抑制过程熵损、提高发动机做功潜力的技术手段提供理论依据。目前针对天然气掺氢燃烧熵损分析主要集中于热力学边界条件对熵损的宏观影响^[9,21],缺乏对燃烧反应过程熵损微观机制的认识。为此,本文结合详细动力学模型,分析 CH_4/H_2 混合气自点火过程中不同基元反应的熵损贡献,旨在探明不同热力边界条件下 CH_4/H_2 燃烧熵损的微观机制,为进一步提高天然气掺氢发动机热效率提供理论支撑。

1 烟损理论分析方法

本文选取绝热定容体系分析 H_2 掺混对 CH_4 自点火过程烟损的影响, H_2 体积分数为 0~40%。Zhang 等^[22]指出, 当 H_2 掺混比低于 40% 时, CH_4 化学主导氧化过程, 混合气仍表现为典型的碳氢燃料自点火行为。

燃料化学烟由反应和扩散烟组成, 可表示为^[23]

$$E_{\text{ch}} = \sum_i N_i (\mu_i^0 - \mu_{i,0}) \quad (1)$$

式中: E_{ch} 为燃料化学烟; N_i 为第 i 种物质的量; μ 为化学势, 上标 0 代表物理寂态 (restricted dead state), 下标 0 代表环境状态 (dead state)。本文中, 环境状态采用 Kameyama-Yoshida 模型, 即 $T_0 = 298.15 \text{ K}$, $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$, O_2 的体积分数为 20.34%、 N_2 为 75.6%、 H_2O 为 3.12%、 CO_2 为 0.03%, 其他气体为 0.91%。

对于理想气体而言, 混合气中某物质化学势数值上等于其摩尔吉布斯自由能, 可表示为

$$\mu_i = h_i - Ts_i(T, p_0) + RT \ln \left(\frac{x_i p}{p_0} \right) \quad (2)$$

式中: h_i 和 s_i 分别为第 i 种物质的摩尔焓和摩尔熵, 其数值依据 NASA 格伦研究中心最小二乘法拟合得到的 NASA Lewis 多项式确定; x_i 为第 i 种物质的摩尔分数; R 、 T 、 p 、 p_0 分别为通用气体常数、混合气温度、压力以及环境压力。

体系在给定的 T 、 p 时, 总熵 $S(T, p)$ 可表示为

$$S(T, p) = \sum_i N_i s_i = \sum_i N_i \left(s_i(T, p_0) - RT \ln \left(\frac{x_i p}{p_0} \right) \right) \quad (3)$$

根据 Gouy-Stodla 公式^[24], 系统烟损 E_{D} 与过程熵产 S_{g} 以及环境温度 T_0 成正比, 可表示为

$$E_{\text{D}} = T_0 S_{\text{g}} \quad (4)$$

由于本文致力于探究基元反应的烟损贡献, 故选取绝热等容均质 CH_4/H_2 体系开展分析, 忽略熵增方程中的黏性耗散、传热和传质项造成的熵产, 故单位体积熵产速率 $S_{\text{g}, \text{rate}}$ 可简化为^[25]

$$S_{\text{g}, \text{rate}} = - \sum_i \frac{\mu_i \omega_i}{T} \quad (5)$$

式中: μ_i 和 ω_i 分别为第 i 种物质的化学势和生成速率。同样地, 熵平衡方程可简化为

$$\Delta S = S_{\text{g}} \quad (6)$$

结合式(4)和式(5), 反应过程中第 j 个基元反应造成的烟损速率可表示为

$$E_{\text{D}, \text{rate}_j} = - T_0 \sum_k \frac{\mu_k \omega_k}{T} \quad (7)$$

式中: 下标 k 代表参与反应 j 的所有反应物及产物。反应 j 在 Δt 时间内造成的烟损为

$$AE_{\text{D}, j} = E_{\text{D}, \text{rate}_j} \Delta t \quad (8)$$

由此, 在整个燃烧过程反应 j 累计造成的烟损 $E_{\text{D}, j}$ 和化学反应造成的总烟损 E_{D} 可分别表示为

$$E_{\text{D}, j} = \sum_n AE_{\text{D}, j} \quad (9)$$

$$E_{\text{D}} = \sum_j E_{\text{D}, j} \quad (10)$$

式中 n 为燃烧过程总计算步数。

为方便比较不同混合气烟损, 定义烟损分数

$$f_{\text{D}, j} = \frac{E_{\text{D}, j}}{E_{\text{ch}}} \times 100\% \quad (11)$$

$$f_{\text{D}} = \sum_j f_{\text{D}, j} \quad (12)$$

式中: $f_{\text{D}, j}$ 为基元反应 j 造成的烟损分数; f_{D} 为总反应烟损分数。此外, 由于碳氢燃料燃烧时的高温高压环境往往会促进单分子离解, 导致燃烧结束时化学烟并未完全释放, 所造成的不完全转化损失分数可表示为

$$f_{\text{D}, \text{incomp}} = \frac{E_{\text{incomp}}}{E_{\text{ch}}} \times 100\% \quad (13)$$

式中: E_{incomp} 为燃烧结束时系统剩余的化学烟。考虑到废气烟难以回收利用, 本文将 E_{incomp} 同样视为烟损失。因此, 总烟损分数为

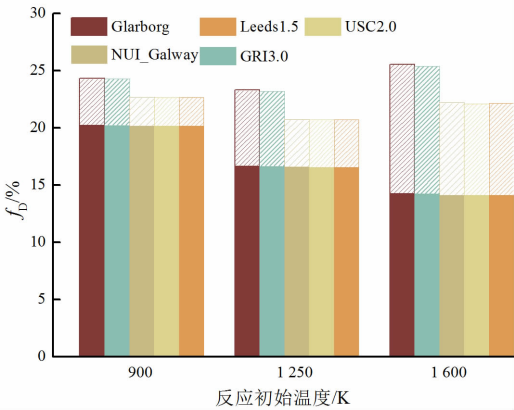
$$f_{\text{D}, \text{total}} = f_{\text{D}} + f_{\text{D}, \text{incomp}} \quad (14)$$

综上所述, 系统烟损可分别由经典热力学方法(式(6))和非平衡热力学方法(式(5))计算。本课题组基于非平衡态热力学理论自行编译化学基元反应烟损计算程序, 利用 Cantera 零维反应器模型^[26]求解质量方程和能量方程, 获取反应过程温度、压力、物种摩尔分数及其产率(rate of production)等信息, 结合上述非平衡热力学计算方法求取各基元反应的烟损贡献。需要说明的是, 本计算方法假设了系统热力学数据在所选取计算时间步长 Δt 内为恒定值, 因此, 与真实非稳态燃烧过程存在一定差异。为确保计算结果的准确性, 本文对经典热力学和非平衡态热力学两种方法在给定 Δt 时间内计算的总烟损进行实时比较, 并设误差阈值为 0.1%, 即如果二者相对误差超过 0.1%, 计算时间步长 Δt 减半直至满足精度要求。

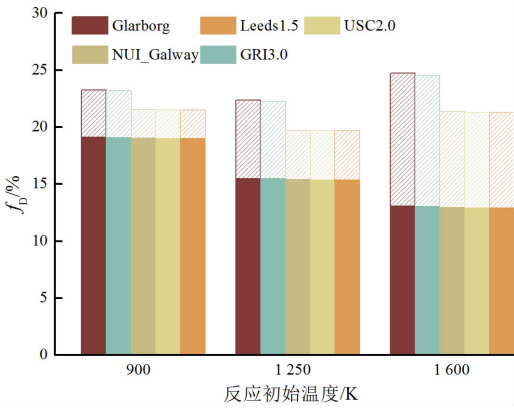
2 化学反应动力学模型压力时程评估

化学反应动力学模型的选择对基元反应烟损计

算结果准确性至关重要,为此,本文选取 5 个较有代表性的 CH_4 机理——NUI_Galway^[27]、GRI3.0^[28]、USC2.0^[29]、Leeds 1.5^[30]、Glarborg^[31] 进行评估。图 1 比较了上述 5 个模型在 900~1 600 K 下对 CH_4/H_2 混合气自点火过程焓损计算结果。可以看到,不同模型计算的化学反应焓损分数 f_{D} (实心柱体) 差异不大(小于 0.2%)。对于不完全燃烧焓损 $f_{\text{D, incomp}}$ (剖面状柱体), Glarborg^[31] 和 GRI3.0^[28] 计算的结果相对偏高,而其他 3 个模型计算结果基本一致。由焓损计算的经典热力学方法(式(4)和式(6))可知,系统焓损取决于体系燃烧前后状态熵变,由热力学参数决定。图 1 的对比结果说明,宏观上反应焓损 E_{D} 对模型热力学数据库的选择并不敏感。



(a) 100% CH_4 , $p=5.0\text{ MPa}$, $\varphi=0.5$

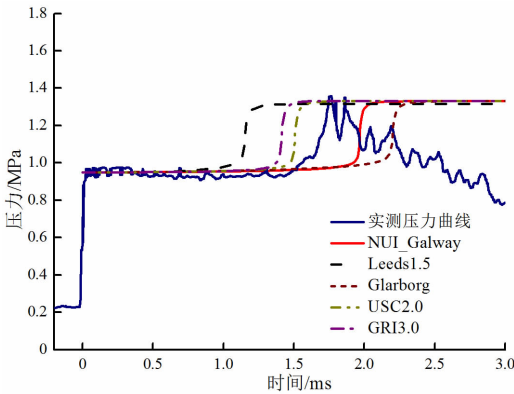


(b) 60% CH_4 / 40% H_2 , $p=5.0\text{ MPa}$, $\varphi=0.5$

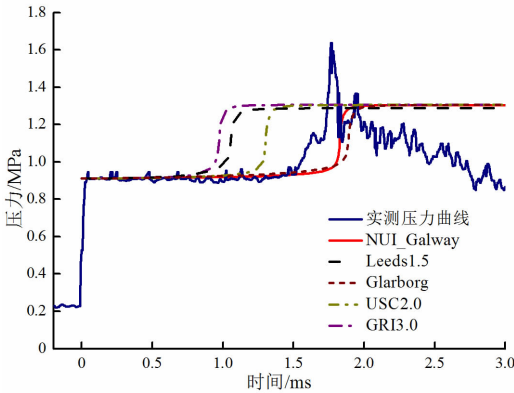
图 1 不同甲烷机理焓损计算结果对比
Fig. 1 Comparisons of exergy destruction calculated by different methane models

从非平衡态热力学(式(5)和式(7))角度出发可以看出,基元反应造成的焓损与反应温度、压力时程和基元反应速率均相关,不仅依赖于模型热力学数据,更取决于动力学数据的选取。尽管上述模型已

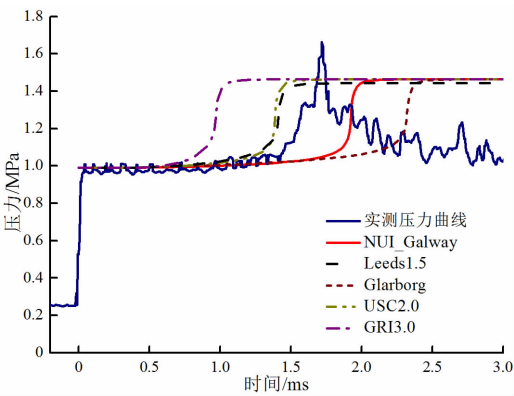
被点火延迟期、层流火焰速度和物种浓度时程广泛验证,但是鲜有对自点火温度、压力演化等细观过程进行对比。因此,利用本课题组前期激波管上测得的 CH_4/H_2 混合气($\varphi=0.5$, 氩气稀释, 稀释比为 1:4) 自点火压力时程曲线^[22], 对上述 5 个模型进行验证, 如图 2 所示。Davidson 和 Hanson^[32] 认为, 描述自点火行为为最重要的两个特征是着火压力峰值和压力陡增时刻, 前者与着火发生后的瞬态放热率相关, 后者用于考察点火延迟期与实验结果的一致性。从图 2 可以看出, 5 个模型计算的着火压力峰值接近。其中, CH_4 压力时程的实测值与模拟值接近; 掺 H_2 后模型预测的压力峰值与纯甲烷相比无显著变化, 但是略低于实测值。对压力陡增时刻(点火延迟)的比较发现, 对于 3 种混合气, Leeds 1.5^[30]、GRI3.0^[28] 和 USC2.0^[29] 模型均过快地预测了混合气的着火, 而 NUI_Galway^[27] 和 Glarborg^[31] 模型低估了混合气点火延迟期。考虑到激波管燃烧波加速着火以及物理边界层的影响^[22], NUI_Galway^[27] 预测效果更为合理, 即该模型对于各基元反应焓损的计算更为准确。综上, 本文选取 NUI_Galway^[27] 作为原始计算模型, 探究热力边界以及 H_2 掺混比对 CH_4 自点火过程焓损的影响机制。



(a) 100% CH_4 , $T=1439\text{ K}$, $p=950\text{ kPa}$



(b) 80% CH_4 / 20% H_2 , $T=1350\text{ K}$, $p=912\text{ kPa}$



(c) 60% CH₄/40% H₂, T=1 220 K, p=990 kPa

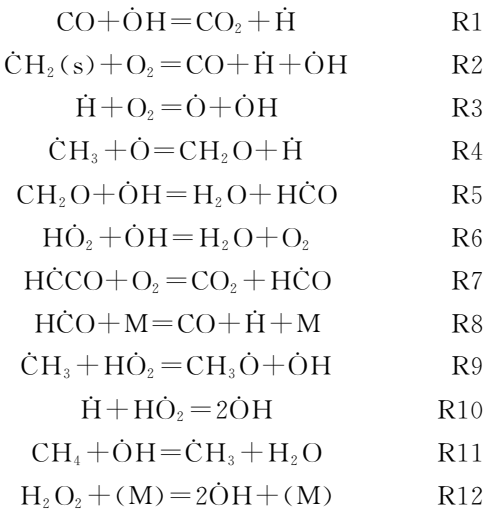
图 2 CH₄/H₂ 自点火压力时程实测值^[22]与模型预测值的对比

Fig. 2 Comparisons of measurements^[22] and model predictions of CH₄/H₂ auto-ignition pressure time-histories

3 结果和讨论

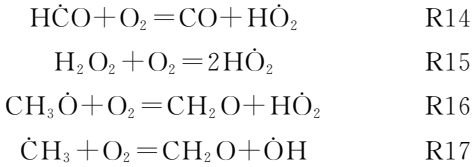
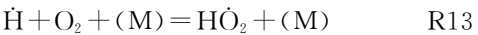
3.1 甲烷掺氢燃烧理论分析

图 3 给出了 1 100 K、5.0 MPa 下 CH₄/H₂/空气稀混合气(φ=0.5, 20% H₂ 掺混)典型自点火燃烧过程, 工况对标压缩比为 19.8 的自吸式天然气 HCCI 发动机自燃条件^[33]。其中燃烧速率最大的前 12 个基元反应 R1~R12 为



可以看到, 总燃烧速率 $E_{\text{D, rate}}$ 峰值出现在温度陡升时刻。其中, 基元反应 R1 和 R2 燃烧速率最大。从燃烧速率峰值出现时刻来看, 反应 R1 与其他反应相比主要作用在燃烧“后期”。

图 4 进一步给出了体系自点火过程中燃烧贡献最大的前 12 个基元反应(占燃烧过程总燃烧的 58.1%), 其中反应 R13~R17 为



可以看出, 反应 R9 和 R11 是反应过程中燃烧的主要来源。对比图 3 和图 4 可以发现, 具有高燃烧速率的基元反应并不意味着该反应贡献的燃烧也同样大, 例如, R9 燃烧速率明显小于反应 R1 和 R2, 但是却是反应体系中燃烧贡献最大的反应, 这主要是反应持续时间的不同所致, 该机制将在后文讨论。进一步观察发现, 反应过程中无论是对燃烧速率峰值还是反应燃烧, 其主要贡献源为小分子自由基的反应, 尤其是涉及 $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ 和 $\dot{\text{O}}\text{H}$ 自由基的反应。

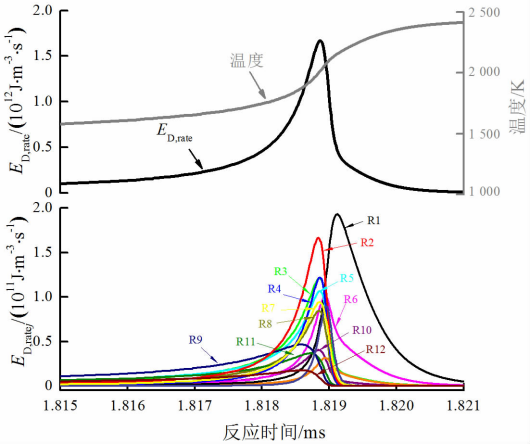


图 3 CH₄/H₂/空气混合气自点火过程中总燃烧速率和主要基元反应燃烧速率 $E_{\text{D, rate}}$ 变化

Fig. 3 Overall $E_{\text{D, rate}}$ and $E_{\text{D, rate}}$ of elementary reactions during CH₄ auto-ignition with 20% H₂ addition

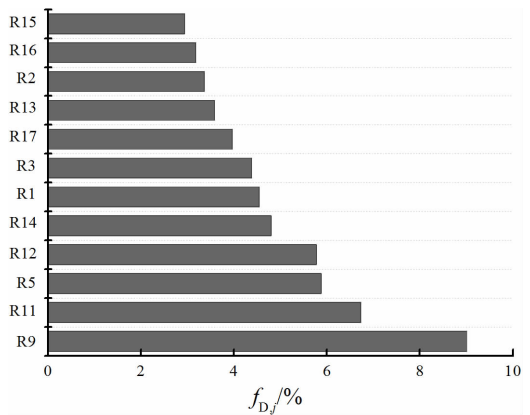


图 4 CH₄/H₂/空气混合气自点火过程中基元反应造成的燃烧损失分数 $f_{\text{D, } j}$

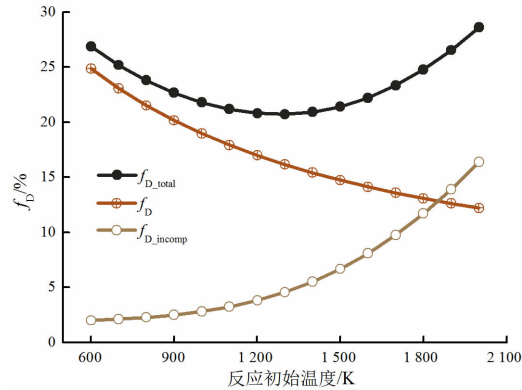
Fig. 4 Exergy destruction fraction $f_{\text{D, } j}$ of dominant elementary reactions during CH₄ auto-ignition with 20% H₂ addition

3.2 热力边界对甲烷燃烧焓损的影响

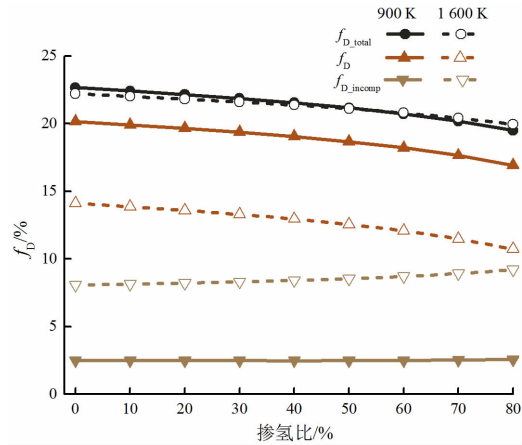
为探究减少燃烧过程焓损的可行方法,本文研究了初始热力边界对 CH₄/H₂ 体系燃烧焓损的影响。图 5(a)给出了 5.0 MPa 下 CH₄/空气稀混合气($\varphi=0.5$)燃烧过程焓损对初始温度 T_{in} (600~2 000 K)的依赖关系。可以看到,温度升高,化学反应焓损分数 f_D 减小,不完全燃烧焓损 $f_{D,incomp}$ 增加,反应产物高温离解导致了二者呈现的反向趋势。由于化学反应焓损与不完全燃烧损失此消彼长的关系,总焓损分数 $f_{D,total}$ 随着温度变化呈现先减小后增加的趋势。在 $T_{in}=1\ 300\text{ K}$ 时, $f_{D,total}$ 达到最低值(20.73%),相比低温 600 K 和高温 2 000 K 工况, $f_{D,total}$ 分别降低了 6.2% 和 7.9%。掺氢比对 CH₄/H₂ 体系燃烧焓损影响如图 5(b)所示,掺氢比增加,体系总焓损减少,但总体并不显著。相比于 CH₄, 掺氢 40% 时, $f_{D,total}$ 在 900 K 和 1 600 K 时分别降低了 1.12% 和 0.84%。值得注意的是,掺氢比增加导致

了 $f_{D,incomp}$ 增加,主要是由于 H₂ 掺混提高了燃烧结束温度,化学平衡朝反应物方向移动,致使燃烧产物中未燃碳氢化合物(如 CO、H₂)含量增加,从而增加了系统剩余的化学焓 E_{incomp} 。

图 6 进一步给出了 5.0 MPa 下温度、当量比和掺氢比对 CH₄ 燃烧总焓损分数 $f_{D,total}$ 的综合影响。对于 CH₄ 体系,在 $T_{in}=1\ 520\sim1\ 900\text{ K}$ 、 $\varphi<0.3$ 燃烧边界条件下总焓损失较低。其中, $T_{in}=1\ 750\text{ K}$ 、 $\varphi=0.2$ 时焓损最小,为 18.9%。尽管 H₂ 掺混并未显著降低最低焓损值(40% 掺氢比时,焓损在 $T_{in}=1\ 700\text{ K}$ 、 $\varphi=0.2$ 时最小,为 17.69%), 可以看到,低焓损区域朝着更宽广的温度和当量比方向发展,且该趋势随掺氢比增加愈加明显。也就是说掺氢可扩展甲烷低焓损燃烧区域,该结果从热力学第二定律角度明晰了掺氢有利于天然气发动机的高效运行。



(a) 初始温度对焓损的影响



(b) 掺氢比对焓损的影响

图 5 燃烧约束条件对 CH₄ 燃烧焓损的影响
($p=5.0\text{ MPa}$ 、 $\varphi=0.5$ 工况)

Fig. 5 Effects of different initial conditions on the distribution of CH₄ combustion exergy destruction

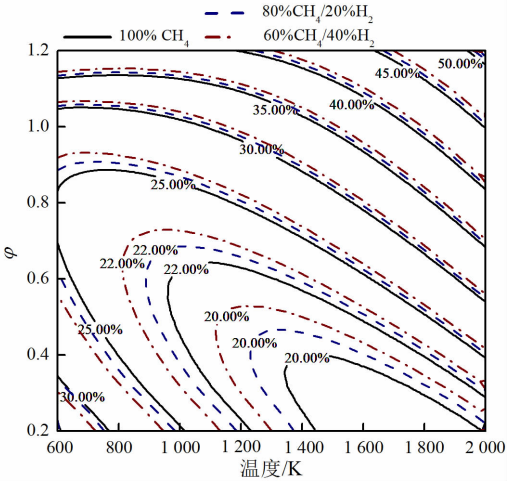


图 6 约束条件对燃烧过程总焓损分数 $f_{D,total}$ 的综合影响
Fig. 6 Combined effects of combustion boundaries on $f_{D,total}$

3.3 甲烷掺氢焓损动力学机制

由上述分析可知,提高燃烧初始温度可降低 CH₄ 燃烧化学反应焓损 E_D , H₂ 添加影响不大。为明晰 H₂ 掺混和温度变化对 CH₄ 燃烧焓损影响的内在动力学机制,本文对比了 CH₄ 和 60%CH₄/40% H₂ 两种混合气在不同温度(低温 900 K、高温 1 600 K)下焓损速率 $E_{D,rate}$ 和化学反应焓损 E_D 随时间的变化历程,如图 7 所示。

可以看到, H₂ 掺混能显著降低 CH₄ 的点火延迟期,同时增大体系焓损速率峰值。Zhang 等^[22]指出, H₂ 添加能加速系统自由基的发展,增加活性自由基 H·、O· 和 OH· 的浓度,促进 CH₄ 自点火。从式(7)可以看出,焓损速率依赖于反应物种的化学势和反应速率, H₂ 添加加速了反应的进行,因此提高

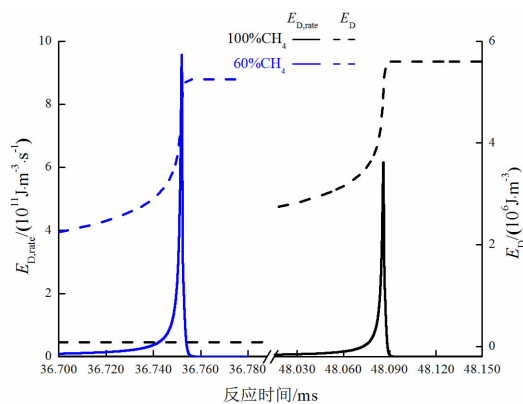
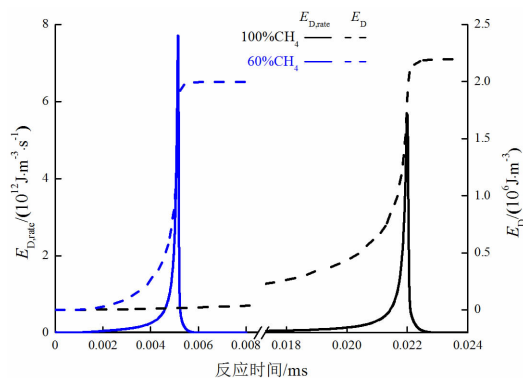
(a) $T_{in} = 900\text{ K}$ (b) $T_{in} = 1600\text{ K}$

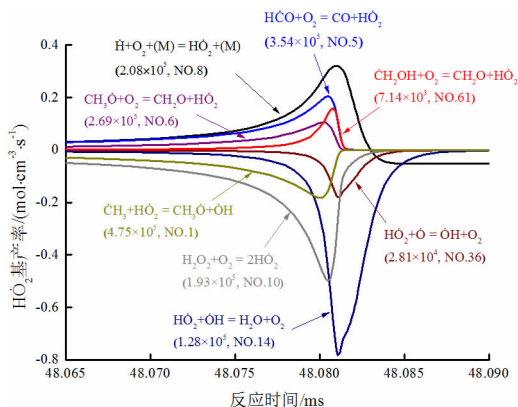
图7 烟损速率和总烟损随反应时间的变化历程

 $(p = 5.0\text{ MPa}, \varphi = 0.5\text{ 工况})$ Fig. 7 Time-histories of E_D and $E_{D,rate}$

了烟损速率峰值。尽管 H_2 提高了烟损速率,但是降低了反应烟损 E_D ,这表明反应持续时间主导了体系烟损变化,900 K(图 7(a))和 1600 K(图 7(b))两种温度工况下反应烟损 E_D 和烟损速率 $E_{D,rate}$ 曲线的对比也清晰地验证了该结论。相比于 900 K,1600 K 时 CH_4 燃烧烟损速率峰值增大了约一个数量级,但反应烟损 E_D 却显著减少,高温下反应速率加快、持续时间减少是导致该现象出现的主要原因。

化学反应烟损 E_D 本质上取决于各基元反应贡献,前文提到 E_D 主要贡献源为涉及小分子自由基,尤其是 HO_2 和 $\dot{O}H$ 自由基的反应。为了从微观层面揭示掺氢对 CH_4 燃烧烟损影响的动力学机制,本文在 $T_{in} = 900\text{ K}$ 、 $p = 5.0\text{ MPa}$ 下对 CH_4/H_2 稀混合气($\varphi = 0.5$)氧化过程 HO_2 和 $\dot{O}H$ 自由基产率进行了分析,结果如图 8 所示。图 8 中标注的括号数字第一项表示该基元反应烟损 $E_{D,j}$ 绝对值(J/m^3),第二项表示该反应造成的烟损大小排名。对于 HO_2 自由基(图 8(a)、图 8(b)), H_2 掺混对生成和

消耗 HO_2 的主导反应及其相对形态影响不明显,但相应反应对 HO_2 产率贡献的峰值绝对值增加,并缩短了反应持续期。其中,反应 $\dot{H} + O_2 + (M) = HO_2 + (M)$ 主导 HO_2 自由基的生成。对于 CH_4 体系(图 8(a)),该反应造成的烟损值为 $2.08 \times 10^5\text{ J/m}^3$,为烟损源第八贡献反应;掺氢 40% 后(图 8(b)),该反应造成的烟损值显著上升,为 $3.46 \times 10^5\text{ J/m}^3$ 。这是由于 H_2 添加增加了 $\dot{H}$ 原子浓度导致该反应通道更为活跃。与 CH_4 相关的反应,例如 $H\dot{C}O + O_2 = CO + HO_2$ 和 $CH_3\dot{O} + O_2 = CH_2O + HO_2$ 造成的烟损则呈现减少的趋势。高温下,由于 HO_2 自由基反应通道并不占优,且相应的反应持续时间大大缩短,这进一步明确了高温下反应烟损减少的原因。 H_2 掺混对 $\dot{O}H$ 自由基产率及其主导反应造成的烟损影响更为显著,如图 8(c)~图 8(d) 所示。掺氢 40% 后(图 8(d)),反应 $\dot{H} + O_2 = \dot{O} + \dot{O}H$ 取代 $\dot{O} + H_2O = 2\dot{O}H$ 主导 $\dot{O}H$ 的生成,但是该反应造成的烟损变化并不大,可归结于该反应持续时间减少抵消了烟损速率增大的效应。值得注意的是,虽然反应 $\dot{O} + H_2O = 2\dot{O}H$ 是 $\dot{O}H$ 自由基的重要来源,但其造成的烟损相对很小,这是由于反应物 H_2O 的化学势较小,导致该反应的烟损速率相对较小,进而造成不显著烟损贡献。 H_2 的 $\dot{O}H$ 氢提取反应通道($\dot{O}H + H_2 = \dot{H} + H_2O$)在掺氢后变得重要,其烟损值呈数量级增加趋势(从 $1.83 \times 10^4\text{ J/m}^3$ 增加到 $2.26 \times 10^5\text{ J/m}^3$),成为烟损第八贡献源(图 8(d))。此外,从本文 3.1 小节图 3 可以发现,反应 $H_2O_2 + (M) = 2\dot{O}H + (M)$ (R12)烟损速率峰值较小,但由于该反应持续时间较长且保持较高的反应速率(图 8(c)~图 8(d)),导致了显著的反应烟损,掺氢后成为烟损贡献最大的反应。对于 CH_4 ,反应 $\dot{C}H_3 + HO_2 = CH_3\dot{O} + \dot{O}H$ 、 $CH_2O + \dot{O}H = H\dot{C}O + H_2O$ 和 $CH_4 + \dot{O}H = \dot{C}H_3 + H_2O$ 分别为烟损源第一、第二和第四贡献反

(a) 100% CH_4 , HO_2 自由基产率分析

损的差异。可以看到, CH_4 低温化学 $\dot{\text{C}}\text{H}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ 通道呈现更大的吉布斯自由能差, 由式(15)可知, 低温路径将造成更大的反应焓损。因此, 尽量避免燃料经由低温反应路径消耗有利于减少燃烧反应焓损。发动机低温燃烧技术的进一步发展需充分考虑其过程焓损带来的负面收益。

4 结 论

本文利用压力时程实验数据, 从微观自点火层面对 5 个代表性反应动力学模型进行了再评估。基于非平衡态热力学理论, 结合详细化学反应动力学模型, 发展了非平衡燃烧过程基元反应焓损评价方法。研究了甲烷掺氢自点火过程中焓损来源及其随约束条件的变化机制, 主要结论如下。

(1) 对标天然气掺氢 HCCI 发动机运行工况 ($T_{\text{in}}=1\ 100\ \text{K}$, $p=5.0\ \text{MPa}$, $\varphi=0.5$), CH_4/H_2 自点火过程中反应焓损 E_{D} 主要来源于小分子自由基 $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ 和 $\dot{\text{O}}\text{H}$ 之间的反应。其中, 反应 R1 ($\text{CO}+\dot{\text{O}}\text{H}=\text{CO}_2+\dot{\text{H}}$) 焓损速率最大, 反应 R9 ($\dot{\text{C}}\text{H}_3+\text{H}\dot{\text{O}}_2=\text{CH}_3\dot{\text{O}}+\dot{\text{O}}\text{H}$) 则贡献了最大反应焓损。

(2) 化学反应焓损 E_{D} 和不完全燃烧焓损 E_{incomp} 随温度变化呈现相反趋势。对于 CH_4 体系, 在 $T_{\text{in}}=1\ 520\sim 1\ 900\ \text{K}$, $\varphi<0.3$ 燃烧边界条件下总焓损损失较低; 掺氢后, 体系总焓损分数 $f_{\text{D_total}}$ 随着掺氢比增加略有减少, 但有效扩展了 CH_4 低焓损燃烧区域; 化学反应焓损 E_{D} 取决于焓损速率和反应持续时间, 后者占据主导地位。掺氢和提高燃烧初始温度虽增大焓损速率, 但缩短了反应持续时间, 进而减少了反应焓损 E_{D} 。

(3) 对 $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ 和 $\dot{\text{O}}\text{H}$ 自由基进行产率分析发现, 掺氢后, 反应 $\text{H}_2\text{O}_2+(\text{M})=2\dot{\text{O}}\text{H}+(\text{M})$ 取代反应 $\dot{\text{C}}\text{H}_3+\text{H}\dot{\text{O}}_2=\text{CH}_3\dot{\text{O}}+\dot{\text{O}}\text{H}$ 成为反应焓损最大贡献源。此外, $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ 自由基生成的主要反应 $\dot{\text{H}}+\text{O}_2+(\text{M})=\text{H}\dot{\text{O}}_2+(\text{M})$ 和 H_2 的 $\dot{\text{O}}\text{H}$ 氢提取通道 ($\dot{\text{O}}\text{H}+\text{H}_2=\dot{\text{H}}+\text{H}_2\text{O}$) 变得重要, 对反应焓损贡献突出。与 CH_4 相关的焓损主导反应呈现减少趋势, 总体上减少了反应焓损。进一步对比 CH_4 不同氧化路径焓损发现, 低温路径会造成更大的反应焓损, 减少燃料低温氧化有助于减少反应焓损, 建议在发动机低温燃烧技术开发中给予充分考虑。

参考文献:

[1] 帅石金, 王志, 马骁, 等. 碳中和背景下内燃机低碳和零碳技术路径及关键技术 [J]. 汽车安全与节能学

报, 2021, 12(4): 417-439.

SHUAI Shijin, WANG Zhi, MA Xiao, et al. Low carbon and zero carbon technology paths and key technologies of ICEs under the background of carbon neutrality [J]. Journal of Automotive Safety and Energy, 2021, 12(4): 417-439.

[2] AREFIN M A, NABI M N, AKRAM M W, et al. A review on liquefied natural gas as fuels for dual fuel engines: opportunities, challenges and responses [J]. Energies, 2020, 13(22): 6127.

[3] CHO H M, HE Bangquan. Spark ignition natural gas engines: a review [J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(2): 608-618.

[4] 丁顺良, 贺帅峰, 刘津津, 等. 天然气发动机燃烧不稳定性的多尺度特性分析 [J]. 西安交通大学学报, 2022, 56(1): 31-40.

DING Shunliang, HE Shuaifeng, LIU Jinjin, et al. Multi-scale analysis of combustion instability in natural gas engine [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2022, 56(1): 31-40.

[5] ALRAZEN H A, AHMAD K A. HCNG fueled spark-ignition (SI) engine with its effects on performance and emissions [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82, Part 1: 324-342.

[6] RAZMARA M, BIDARVATAN M, SHAHBAKHTI M, et al. Optimal exergy-based control of internal combustion engines [J]. Applied Energy, 2016, 183: 1389-1403.

[7] 刘道建, 王许, 郑尊清, 等. 内燃机不同燃烧模式能量及损失分析 [J]. 燃烧科学与技术, 2021, 27(5): 529-538.

LIU Daojian, WANG Hu, ZHENG Zunqing, et al. Energy and exergy loss analysis of IC engine in different combustion modes [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2021, 27(5): 529-538.

[8] CATON J A. Exergy destruction during the combustion process as functions of operating and design parameters for a spark-ignition engine [J]. International Journal of Energy Research, 2012, 36(3): 368-384.

[9] GHAREHGHANI A, HOSSEINI R, MIRSALEM M, et al. A comparative study on the first and second law analysis and performance characteristics of a spark ignition engine using either natural gas or gasoline [J]. Fuel, 2015, 158: 488-493.

[10] AMJAD A K, KHOSHBAKHI SARAY R, MAHMOUDI S M S, et al. Availability analysis of n-heptane and natural gas blends combustion in HCCI engines [J]. Energy, 2011, 36(12): 6900-6909.

- [11] RAKOPOULOS C D, GIAKOUMIS E G. Second-law analyses applied to internal combustion engines operation [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2006, 32(1): 2-47.
- [12] DUNBAR W R, LIOR N. Sources of combustion irreversibility [J]. *Combustion Science and Technology*, 1994, 103(1/6): 41-61.
- [13] NISHIDA K, TAKAGI T, KINOSHITA S. Analysis of entropy generation and exergy loss during combustion [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002, 29(1): 869-874.
- [14] EMADI A, EMAMI M D. Analysis of entropy generation in a hydrogen-enriched turbulent non-premixed flame [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(14): 5961-5973.
- [15] LIU Yusen, ZHANG Jiabo, JU Dehao, et al. Analysis of exergy losses in laminar premixed flames of methane/hydrogen blends [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(43): 24043-24053.
- [16] SUN Hongjie, YAN Feng, YU Hao, et al. Analysis of exergy loss of gasoline surrogate combustion process based on detailed chemical kinetics [J]. *Applied Energy*, 2015, 152: 11-19.
- [17] ANDO H, SAKAI Y, KUWAHARA K. Universal rule of hydrocarbon oxidation [C]//SAE World Congress & Exhibition, Warrendale, PA, USA: SAE International, 2009: 2009-01-0948.
- [18] 余浩, 闫峰, 苏万华. 基于详细化学动力学正丁醇定容燃烧过程的损失 [J]. *内燃机学报*, 2016, 34(3): 193-200.
YU Hao, YAN Feng, SU Wanhua. Exergy losses of n-butanol constant volume combustion by simulation with detailed chemical kinetics [J]. *Transactions of CSICE*, 2016, 34(3): 193-200.
- [19] LIU Daojian, WANG Hu, LIU Haifeng, et al. Theoretical analysis on the exergy destruction mechanisms and reduction under LTC relevant conditions [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(4): 4797-4804.
- [20] ZHANG Jiabo, HUANG Zhen, HAN Dong. Exergy losses in auto-ignition processes of DME and alcohol blends [J]. *Fuel*, 2018, 229: 116-125.
- [21] SAHOO S, SRIVASTAVA D K. Quantitative and qualitative analysis of thermodynamic process of a bi-fuel compressed natural gas spark ignition engine [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2021, 40(4): e13583.
- [22] ZHANG Yingjia, HUANG Zuohua, WEI Liangjie, et al. Experimental and modeling study on ignition delays of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated pressures [J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(3): 918-931.
- [23] RAKOPOULOS C D, MICHOS C N, GIAKOUMIS E G. Availability analysis of a syngas fueled spark ignition engine using a multi-zone combustion model [J]. *Energy*, 2008, 33(9): 1378-1398.
- [24] BEJAN A, KESTIN J. Entropy generation through heat and fluid flow [J]. *Journal of Applied Mechanics*, 1983, 50(2): 475.
- [25] 李如生. 非平衡态热力学和耗散结构 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1986: 50-76.
- [26] GOODWIN D, MOFFAT H, SPETH R. Cantera version 2.2.0: an object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes [EB/OL]. [2022-01-12]. <https://www.cantera.org>.
- [27] PETERSEN E L, KALITAN D M, SIMMONS S, et al. Methane/propane oxidation at high pressures: experimental and detailed chemical kinetic modeling [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31(1): 447-454.
- [28] SMITH G P, GOLDEN D M, FRENKLACH M, et al. What's new in GRI-Mech 3.0 [EB/OL]. [2022-01-12]. <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>.
- [29] WANG Hai, YOU Xiaoqing, JOSHI A V, et al. USC mech version II: high-temperature combustion reaction model of H₂/CO/C1-C4 compounds [EB/OL]. [2022-01-12]. http://ignis.usc.edu/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC_Mech%20II.html.
- [30] HUGHES K J, TURÁNYI T, CLAGUE A R, et al. Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2001, 33(9): 513-538.
- [31] HASHEMI H, CHRISTENSEN J M, GERSEN S, et al. High-pressure oxidation of methane [J]. *Combustion and Flame*, 2016, 172: 349-364.
- [32] DAVIDSON D F, HANSON R K. Interpreting shock tube ignition data [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2004, 36(9): 510-523.
- [33] FIVELAND S B, AGAMA R, CHRISTENSEN M, et al. Experimental and simulated results detailing the sensitivity of natural gas HCCI engines to fuel composition [J]. *SAE Transactions*, 2001, 110: 2123-2134.

(编辑 武红江 杜秀杰)