

正庚烷氧化基态 OH 基浓度时程吸收光谱诊断

许星长, 伍宏环, 黄文林, 张鑫, 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: 为了提供宽温度范围下正庚烷模型的微观验证数据, 利用激波管反射激波方法结合紫外吸收光谱诊断技术, 以 OH 基的 A-X(0,0) 跃迁 $R_1(5)$ 谱线中 306.686 8 nm 为中心诊断波长, 测量了温度 1 197~1 690 K、压力 150 kPa、当量比 1.0、燃料初始体积分数 0.1% 下, 正庚烷/氧气/氩气混合气氧化过程中 OH 基浓度时程。结果表明, 激波管真空度和漏气率是影响 OH 基浓度峰值的主导因素, 结果分析中必须给予考虑以确保实验结果的准确性。实验观测到了正庚烷氧化过程 OH 基浓度时程演变的 3 种形态, 发现入射激波引起的非理想物理边界层效应对 OH 基浓度时程测量影响显著。与已有的 5 个代表性正庚烷模型预测值比较发现, 当前工况下模型可准确预测各温度下 OH 基浓度时程演变趋势, 但各模型在同时预测宏观点火延迟和微观 OH 基浓度方面仍有缺陷, 温度越低, 各模型对点火延迟期的预测偏差越大。反应 $\dot{C}H_3 + H\dot{O}_2 = CH_3\dot{O} + \dot{O}H$ 对正庚烷模型点火延迟预测性能影响较大, 对该反应动力学参数的深入研究有助于完善正庚烷机理。

关键词: 正庚烷; 吸收光谱; OH 基浓度时程; 动力学模型

中图分类号: TN23 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202109013 **文章编号:** 0253-987X(2021)09-0113-08



OSID 码

Laser Absorption Spectrum Measurement of OH Concentration Time-Histories in n-heptane Oxidation

XU Xingchang, WU Honghuan, HUANG Wenlin, ZHANG Xin,

HUANG Zuohua, ZHANG Yingjia

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

Abstract: To provide microscopic validation data for n-heptane models over a wide temperature range, microsecond-resolved OH concentration time-histories were measured behind reflected shock waves in the oxidation of stoichiometric n-heptane (volume fraction of 0.1%)/O₂/Ar mixtures over the temperature (T_5) range of 1 197–1 690 K at the pressures (p_5) around 150 kPa. The OH time-histories were monitored by narrow-linewidth ring dye laser absorption near 306.7 nm at the well-characterized $R_1(5)$ transition of the OH A-X(0, 0) band. Results reveal that vacuum degree and leaking rates are the two dominant factors affecting peak value of the measured OH concentrations. Three morphologies of OH time-histories in n-heptane oxidation were observed, and the non-ideal physical boundary layer effect caused by incident shock wave shows a significant effect on OH concentration. Five commonly used mechanisms of n-heptane generally show acceptable predictions in the trend of OH time-histories at various temperatures, but are still not satisfactory in predicting both ignition delay time and OH time-histories

收稿日期: 2021-03-11。 作者简介: 许星长(1993—),男,硕士生;张英佳(通信作者),男,教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51888103);陕西省杰出青年科学基金资助项目(2018JC-002)。

网络出版时间: 2021-06-02

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20210601.1737.010.html>

simultaneously, and it shows that the lower the temperature, the greater the deviation between the model simulations and experimental measurements during induced ignition time. Reaction of $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{H}\dot{\text{O}}_2 = \text{CH}_3\dot{\text{O}} + \dot{\text{O}}\text{H}$ has a great impact on the predictions in ignition delay times of n-heptane models, and further study on the kinetic parameters of this reaction is beneficial to refining the n-heptane models.

Keywords: n-heptane; absorption spectrum; OH concentration time-histories; kinetic models

燃烧化学反应动力学机理是理解燃料氧化过程中微观反应路径和燃料燃烧过程中污染物形成机制的重要手段,同时也是燃烧室计算流体力学仿真的必要化学反应源项,构建燃烧宏微观信息保真的反应动力学模型对燃料释热描述和污染物预测十分关键。正庚烷十六烷值为56,与柴油接近,常用于构建实际燃油模型替代物^[1]。众所周知,与小分子活性自由基相关的链分支和链传播反应在很大程度上决定了碳氢燃料的初始氧化^[2],其中OH基作用的燃料消耗反应占比较高,因此正庚烷氧化过程OH基浓度时程的准确测量对于正庚烷动力学模型的微观尺度验证与优化有重要意义。

激波管吸收光谱诊断技术是定量捕获燃料氧化进程瞬态自由基浓度时程的主流手段,目前国际上利用该技术开展OH基浓度定量测量工作的小组十分有限,主要有斯坦福大学Hanson小组和阿卜杜拉国王科技大学(KAUST)Farooq小组^[1-6]。国内学者主要利用平面激光诱导荧光技术(PLIF)定性测量燃料燃烧过程OH基浓度^[7-9],尚未发现OH基浓度定量测量工作。

尽管国际上对正庚烷氧化机理已开展了广泛研究,但仍仅有4篇文章公开报道了正庚烷氧化过程OH基浓度时程实验结果,且均来自斯坦福大学Hanson小组^[1,3-5]。2010年,Davidson等采用多物种同步吸收方法,测量了燃料初始体积分数0.03%、化学计量比下正庚烷/氧气/氩气混合气在1300~1600 K、200 kPa下氧化过程 $\dot{\text{O}}\text{H}$ 、 C_2H_4 、 H_2O 、 CO_2 和n-C₇H₁₆的浓度^[4]。研究显示,文献模型均不能准确预测所有已测物种浓度时程^[10-12]。Vasu等首次测量了高压(1500 kPa)、1121~1271 K下,燃料初始体积分数0.1%、当量比0.5下正庚烷/氧气/氩气混合气氧化过程OH基浓度时程^[1]。研究显示,将Chaos模型中反应 $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{H}\dot{\text{O}}_2 = \text{CH}_3\dot{\text{O}} + \dot{\text{O}}\text{H}$ 的速率系数由原值增大4倍后^[10],该模型对工况1271 K、1500 kPa的OH基浓度快速上升期的预测与实验值吻合。

尽管文献中已有正庚烷氧化OH基浓度时程

实验数据,但数据覆盖的温度、浓度范围较窄,尚未形成宽工况数据集验证效果,且未考虑激波管非理想物理效应对吸收光谱诊断的影响。鉴于此,本文采用反射激波结合紫外光谱吸收诊断方法,开展宽温度工况正庚烷氧化过程中OH基浓度实验测量,分析入射激波边界层引起的反射激波压力抬升对OH基浓度诊断的影响,以及较低温度下现有模型预测OH基浓度的适用性。通过OH基产率分析、敏感性分析以及反应路径分析,明晰正庚烷氧化过程中主导OH基生成和消耗的关键反应。

1 实验设备和方法

1.1 动力学激波管

本文吸收光谱诊断实验在西安交通大学动力学激波管上完成,设备详细介绍参见文献[13]。

实验前,使用3级真空泵组(机械泵(Leybold D60C)/罗茨泵(Leybold WAU501)/分子泵(KYKY FF-200/1200))将激波管管体抽真空至 1×10^{-2} kPa以下,漏气率为 3×10^{-4} kPa·min⁻¹,以保证氧化环境的洁净度。破膜后,形成的近平面入射激波和固壁反射激波将实验混合气2次加热升压,达到目标工况,允许在近绝热环境下的有效实验时间内发生快速低放热氧化反应。利用安装在实验段端面的4个等间距压力传感器(PCB113B26)和3个时间间隔计数器(Fluke PM6690)测量入射激波速度,按激波线性衰减反推端面处入射激波马赫数。由端面压力传感器(PCB113B03)检测反射激波压力 p_5 ,利用Gaseq^[14]计算反射激波温度 T_5 ,所有信号均由横河示波器(Yokogawa DL750)采集。

1.2 OH基吸收光谱诊断系统

实验以OH基A-X(0,0)跃迁R₁(5)谱线306.6868 nm作为中心诊断波长,吸收诊断系统如图1所示。

固体激光器(Spectra-Physics Millennia eV 5)输出5 W的532 nm波长连续光,经过环型染料腔(Sirah Matisse 2 DR)中的染料射流后激发形成功率小于1 W、波长为613.3736 nm的红光。染料腔

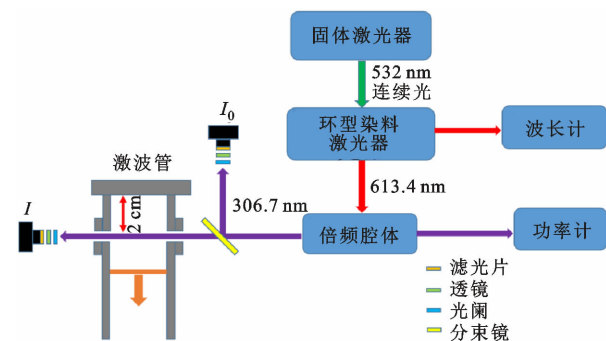


Fig. 1 Schematic diagram of OH diagnostic system

输出的红光进入倍频腔体 (spectra-physics wave train), 形成功率大于 5 mW、波长为 306.686 8 nm 的紫外光。利用分束镜将倍频腔输出的紫外光分成两束, 分别进入探测器 1 (参考光强 I_0) 和探测器 2 (实验光强 I)。两个探测器前均装有中心波长为 307 nm 的紫外滤光片用以消除杂光对吸收信号测量的影响。两束光路中放置中性密度滤光片, 用于调节两个光电探测器接收的光信号强度, 保证 I_0 和 I 在实验前的一致性, 实现共模抑制。

根据 Beer-Lambert 定律确定 OH 基摩尔分数

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = pLk_{\text{OH}}x_{\text{OH}} \quad (1)$$

式中: k_{OH} 为 OH 基光谱吸收系数; p 为实验压力; L 为激光在激波管中穿过的距离 (本文为 8 cm); x_{OH} 为 OH 基的摩尔分数。

本研究中 OH 基摩尔分数误差主要源于混合气配气(5%)、反射激波后温度(2%)、线强度与线型函数(2%)、波长(2%)、激光光强(0.6%)以及管体真空度与漏气引起的偏差。将真空度与漏气率引起的实际混合气空气量差异考虑到 OH 基摩尔分数数值模拟中,可消除管体气密性产生的偏差。去除了管体真空度和漏气引起的偏差,由标准误差均方根法评估本实验 OH 基摩尔分数总误差约为 6.2%。

1.3 实验混合气制备

使用无水级(水摩尔分数小于等于 10^{-5})正庚烷、高纯氧气(体积分数大于 99.999%)和高纯氩气(体积分数大于 99.999%),在 130 L 不锈钢混合罐中制备燃料初始体积分数为 0.1%、当量比为 1.0 的目标混合气。为最小化杂质干扰,配气前使用 3 级真空泵组将混气罐抽真空至 0.1 Pa 以下。配气时,用电容薄膜真空计(INFICON CDG025D)对正庚烷和氧气浓度进行实时监测;使用压力变送器

(Rosemount 3051T)对氩气浓度进行实时监测。配气后静置 12 h 以上,以确保混气罐内混合气充分扩散和混合。

2 结果与讨论

2.1 实验数据可靠性验证

本文实验数据是自团队搭建动力学激波管光谱吸收诊断系统以来所测第一组有效数据,故在开展目标实验前,需进行实验结果可靠性验证。本文先与斯坦福大学在相同工况下所测 OH 基摩尔分数^[3]进行比较,同时采用 Zhang 模型理论预测值^[15]作为辅助参考,进行实验数据的可靠性论证,如图 2 所示。由图可以看出,本文实测 OH 基摩尔分数形态的 3 阶段演化规律(急速上升、缓慢上升和组分平衡)与斯坦福大学实验值和 Zhang 模型预测值总体符合较好,但 OH 基摩尔分数峰值略高于斯坦福大学。

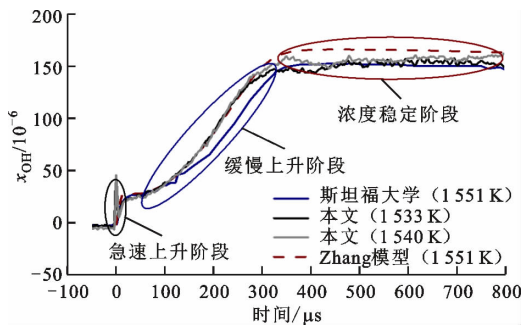


图2 典型工况下实验数据可靠性验证(1 550 K, 200 kPa)
Fig.2 Reliability verification of experimental measurement at typical pressure and temperature (1 550 K, 200 kPa)

别为 7.78、6.75 和 6.10 kPa,低压段因真空度和漏气率而产生的空气量差异分别为 12.7、12.2 和 11.3 Pa。由图可知,真空度和漏气率产生的空气量差异分别使 Zhang 模型预测的 OH 基摩尔分数峰值增加了 9.7%、10.4%、10.2%,而本文测得的 OH 基摩尔分数峰值与斯坦福大学的最大偏差约为 13%,可见真空度和漏气率的差异是导致本文实测 OH 基摩尔分数峰值比斯坦福大学测量值高的主要原因。

2.2 点火延迟期定义

为避免化学释热对吸收光谱诊断结果产生干扰,本文用低燃料浓度实验来保证氧化过程无显著压力变化。分别采用激发态 OH^{*} 自发光和基态 OH 基浓度信息定义点火延迟期,如图 4 所示,尽管基态 OH 基和激发态 OH^{*} 浓度到达峰值的时间一致,但仍存在一定差异。普遍认为,当两种定义偏差小于 20%时可认为一致^[16]。

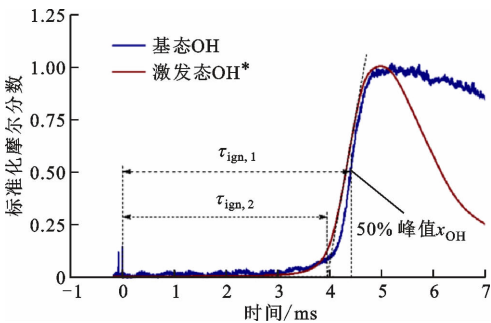


图 4 不同定义方式下的点火延迟期

Fig. 4 Different definitions of ignition delay time

2.3 正庚烷氧化基态 OH 基浓度时程分析

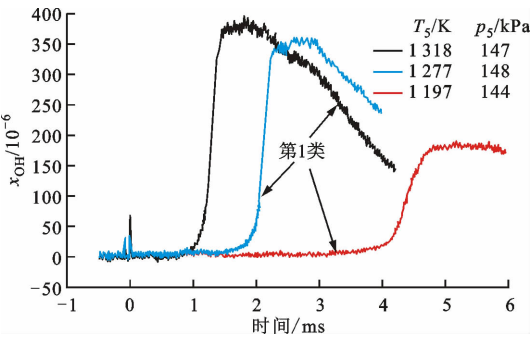
2.3.1 OH 基浓度时程的温度依赖行为 图 5 和表 1 给出了 150 kPa、1 197~1 690 K 下正庚烷氧化过程基态 OH 基浓度时程吸收光谱诊断结果,由图可以看出,温度越低,OH 基摩尔分数峰值越低,点火延迟期越长。OH 基浓度形态受温度影响显著,大致可以分为 3 类:第 1 类为 OH 基浓度单阶段、单峰时程演化,如图 5a 中 3 个温度对应的 OH 基浓度时程所示,其特点为从零时刻开始的一段时间内 OH 基摩尔分数保持为零,后快速爬升,达到峰值后短时间内维持平衡,随后陡降,温度越低,峰值维持期越长;第 2 类为 OH 基浓度两阶段、双峰时程演化,如图 5b 中 1 414 和 1 498 K 对应的 OH 基浓度时程所示,其特点为从零时刻开始 OH 基摩尔分数迅速上升,达到第 1 个峰值后浓度缓慢下降,后保持恒定直到 2 次攀升至第 2 个峰值出现,再维持一段

时间后缓慢下降;第 3 类为 OH 基浓度两阶段、单峰时程演化,如图 5b 中 1 592 和 1 690 K 对应的 OH 基浓度时程所示,其特点为从零时刻开始,OH 基摩尔分数迅速上升,但未能形成明显小峰,而是相对缓慢继续攀升,达到峰值后在短时间内维持峰值,随后缓慢下降。

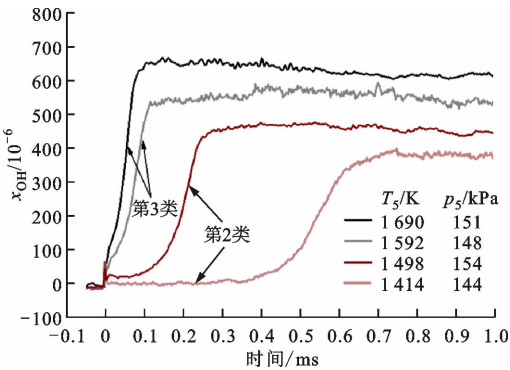
表 1 实验数据汇总

Table 1 Summary of experimental data

T_5/K	p_5/kPa	$\tau_{\text{ign},1}/\mu\text{s}$	$\tau_{\text{ign},2}/\mu\text{s}$	$x_{\text{OH}}/10^{-6}$
1 690	151	48	33	754
1 592	148	74	47	660
1 498	154	200	144	540
1 414	144	543	436	448
1 318	145	1 283	1 169	386
1 277	148	2 123	1 983	356
1 197	144	4 382	3 951	184



(a)第 1 类基态 OH 基浓度曲线



(b)第 2、3 类基态 OH 基浓度曲线

图 5 正庚烷氧化 OH 基浓度演化历程的温度依赖特征

Fig. 5 Temperature dependence of OH time-histories in n-heptane oxidation

2.3.2 非理想激波物理边界层对 OH 基浓度的影响 激波管实际流动中存在非理想因素,最为显著的是由入射激波引起的非理想黏性流体产生的边界层与反射激波交互作用使着火诱导期压力升高,通

常用 dp/dt 表征该过程引起的压力升高率。考虑本文混合气中 10^{-6} 量级燃料和高稀释气含量,氧化过程放热可忽略,图 6 中 OH 基曲线可以证实。在 $1\,700\,\mu\text{s}$ 前并未观测到 OH 基生成,说明该过程中燃料未发生显著氧化反应,可判断压力升高由物理边界层引起。在本文实验条件下, dp/dt 的典型值为 $4\%\text{ms}^{-1}$ 。

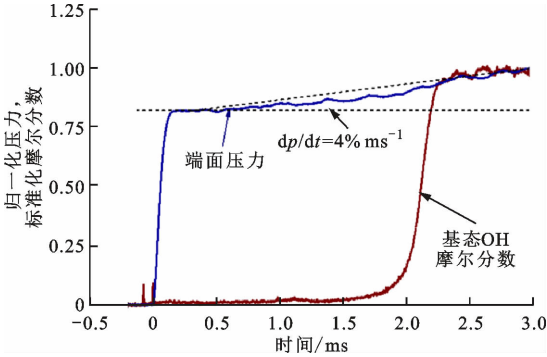
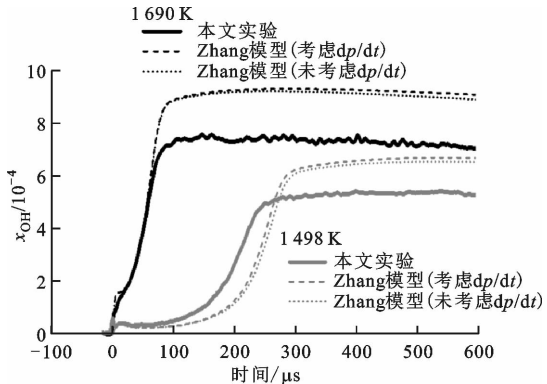
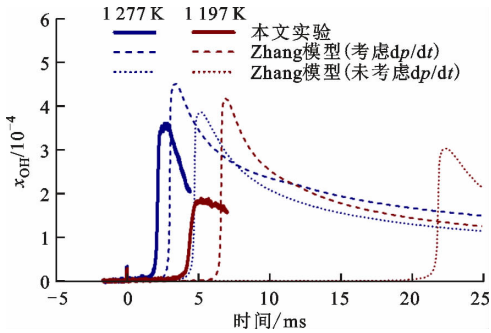


图 6 非理想边界层效应引起的反射激波压力变化
Fig. 6 Effect of non-ideal boundary layer on reflected shock pressure time-histories

图 7 给出了典型温度条件下激波边界层对 OH 基浓度模拟结果的影响,这里以 Zhang 模型为例。



(a) 点火延迟期小于 1 ms



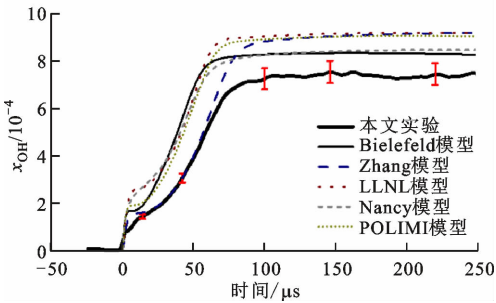
(b) 点火延迟期大于 1 ms

图 7 压力升高率对 OH 基浓度时程模拟的影响
Fig. 7 Effect of pressure rise rate on model prediction of OH time-histories

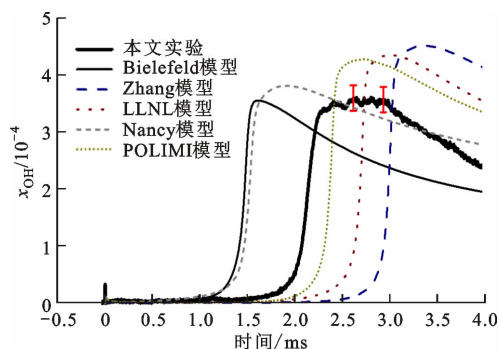
由图可以看出,边界层引起的压力升高,导致诱导期温度升高,OH 基摩尔分数峰值增加,化学反应发生时刻提前,这种影响在低温条件点火延迟期较长工况下尤为明显。在 $1\,498$ 和 $1\,690\,\text{K}$ 下点火延迟期较短,诱导期 dp/dt 对环境压力影响较小,对 OH 基浓度时程模拟结果影响可忽略;当温度降低至 $1\,197\,\text{K}$ 时,不考虑 dp/dt 的理想绝热等压模拟,机理预测的 $\tau_{\text{ign},1}$ 约为实验值的 5 倍。考虑了 $4\%\text{ms}^{-1}$ 的压力升高率后,机理预测值从 $21.8\,\text{ms}$ 缩短至 $6.6\,\text{ms}$ 。可见, dp/dt 在 $1\,277\,\text{K}$ 以下对 OH 基摩尔分数影响十分显著,意味着模拟低温工况 OH 基浓度时程时必须考虑 dp/dt 的影响。

2.3.3 动力学模型的微观瞬态 OH 基浓度验证
鉴于实验观测到 OH 基浓度时程 3 种温度依赖特征,本文选取 $1\,277$ 和 $1\,690\,\text{K}$ 两个典型温度下 OH 基摩尔分数实验数据来验证低压环境正庚烷模型对微观瞬态组分信息预测能力。需指出的是,在所有实验中,管体真空度保持在 $9.7\,\text{Pa}$ 水平,但不同实验工况下完成时间略有偏差,本文估计各实验条件下实验段混合气的空气量最大差异为 $14\,\text{Pa}$,并在模拟时对混合气成分进行了修正,以保证模拟组分更接近实际实验组分。

鉴于前文非理想激波物理边界层对 OH 基摩尔分数的影响分析,低温工况 ($1\,277\,\text{K}$) 模拟时考虑 dp/dt 的影响,比较结果如图 8 所示。由图可以看出,5 个模型均能较好地捕捉正庚烷氧化 OH 基摩尔分数曲线形态规律^[15,17-20],但各模型对 OH 基摩尔分数峰值、 $\tau_{\text{ign},1}$ 的预测存在明显差异。在 $1\,690\,\text{K}$ 、 $151\,\text{kPa}$ 时(见图 8a),5 个模型对 $\tau_{\text{ign},1}$ 的预测值较接近,其中 Zhang 模型对 OH 基摩尔分数 1 次跃升的预测与实验值最接近,Bielefeld 模型次之,而 Zhang 模型是所选模型中唯一可准确预测 OH 基摩尔分数 2 次爬升的模型,但仍过高预测了其峰值。Bielefeld 模型和 Nancy 模型对 OH 基摩尔分数峰值的预测与实验值较接近。在 $1\,277\,\text{K}$ 、 $148\,\text{kPa}$ 时



(a) $1\,690\,\text{K}$, $151\,\text{kPa}$



(b) 1277 K, 148 kPa

图8 正庚烷动力学模型对OH基浓度时程预测比较

Fig. 8 Comparison of OH time-histories between experiment and simulation

(见图8b), Bielefeld模型和Nancy模型对OH基摩尔分数峰值的预测均在实验值的误差范围内, 而Zhang模型、POLIMI模型和LLNL模型预测值均比实验值偏高。5个模型对 $\tau_{\text{ign},1}$ 的预测与实验值偏差较大, 温度越低, 模型对OH基摩尔分数的预测与实验值偏差越大。

3 动力学分析

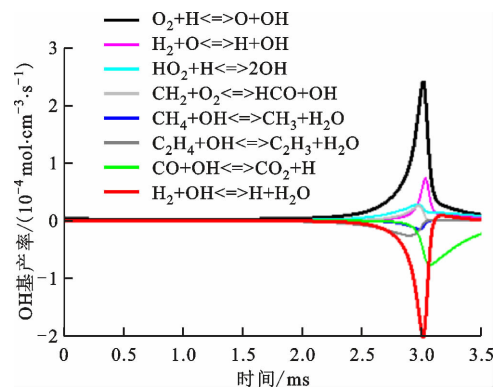
3.1 OH基产率分析与敏感性分析

为探究前述3类OH基浓度时程行为发生的动力学内因, 综合前文实验值与机理预测值的对比结果, 本文选择Zhang机理在1277和1690 K 2个典型工况下开展OH基产率分析和OH基敏感性分析^[15]。OH基敏感性系数定义式为^[21]

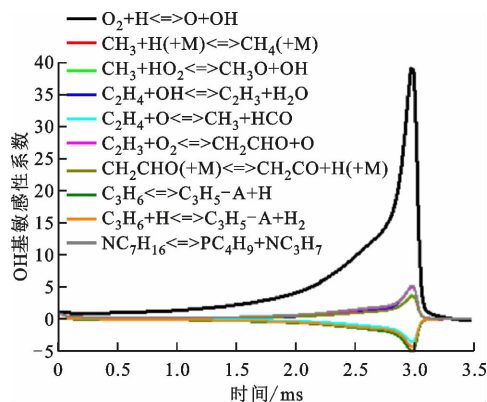
$$S(i) = \frac{dx_{\text{OH}}}{dk_i} \frac{k_i}{x_{\text{OH}}} \quad (2)$$

式中: $S(i)$ 为反应 i 的 OH 基敏感性系数; k_i 为反应 i 的速率系数。

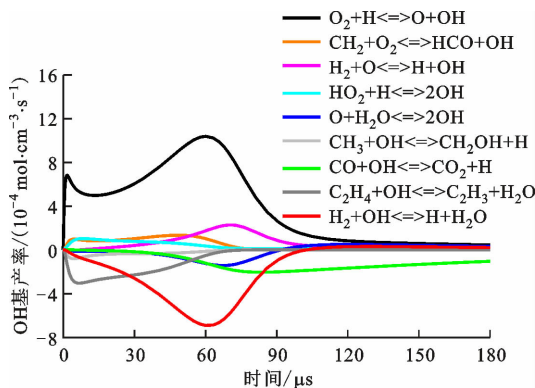
OH 基产率分析与敏感性分析结果如图9所示。从OH基产率和敏感性分析结果来看, 在两个



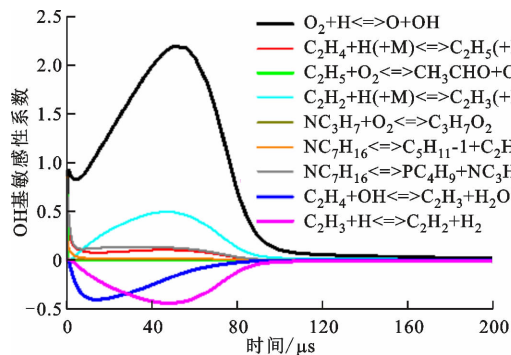
(a) 1277 K 时 OH 基产率分析



(b) 1277 K 时 OH 基敏感性分析



(c) 1690 K 时 OH 基产率分析



(d) 1690 K 时 OH 基敏感性分析

图9 不同温度下基态OH基产率及敏感性分析

Fig. 9 Production rate and sensitivity analysis of OH at different temperatures

温度下, 反应 $\dot{\text{H}} + \text{O}_2 = \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}$ 均是主导 OH 基生成的反应, 反应 $\text{H}_2 + \dot{\text{O}} = \dot{\text{H}} + \dot{\text{O}}\text{H}$ 均是主导 OH 基消耗的反应。在1277 K 时, 初始阶段正庚烷解离并进一步反应产生 H 原子的速度较慢, 同时低温条件链分支反应 $\dot{\text{H}} + \text{O}_2 = \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}$ 反应速率受限, 反应体系中的 H 原子以及 H 原子与 O_2 反应产生的痕量 OH 基会轰击燃料分子及燃料解离产物生成稳定物种, 导致1277 K 下1700 μs 前体系中 OH 基浓度为0(见图5a)。随着反应进行, 反应体系中

燃料分子逐渐消耗,反应体系温度有所上升,链分支反应 $\dot{\text{H}} + \text{O}_2 = \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}$ 速率加快,并演变为着火期间的主导反应。在 1 690 K 下,初始阶段 OH 基浓度急速上升的主要原因是:正庚烷高温解离生成烷基并进一步反应生成 H 原子的速度加快,随后 H 原子通过链分支反应 $\dot{\text{H}} + \text{O}_2 = \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}$ 迅速生成 OH 基。可见,初始阶段 OH 基生成速度与生成量取决于燃料自身解离和解离产物的后续氧化过程对 H 原子的产率^[22]。在反应进行一段时间后,反应体系中已有的 OH 基和 H 原子轰击燃料分子和燃料解离产物生成稳定物种,如反应 $\dot{\text{C}}_2\text{H}_3 + \dot{\text{H}} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ 和 $\text{C}_2\text{H}_4 + \dot{\text{O}}\text{H} = \dot{\text{C}}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。这些氢提取反应与 OH 基生成反应形成竞争,决定第 2 阶段 OH 基浓度爬升形态^[23]。1 498 K 时,在燃料自由基和稳定分子竞争 H 原子和 OH 基的作用下,OH 基浓度在急剧上升后有所下降,从而形成第 2 类时程演化的 1 次尖峰(见图 5b);随着温度的增加, $\dot{\text{H}} + \text{O}_2 = \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}$ 反应加快,其对 OH 基生成主导性作用加强,导致 1 690 K 时未能形成短暂 OH 基浓度下降行为,表现为第 3 类浓度时程演化(见图 5b)。

3.2 OH 基反应路径分析

从上述分析可知,各模型对 OH 基浓度时程的预测分歧主要表现在较低温工况。为此,本文以 1 277 K 为例,利用 Zhang 机理进行 OH 基反应路径分析,如图 10 所示^[15]。由图可以看出,链分支反应 $\dot{\text{H}} + \text{O}_2 = \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}$ 对 OH 基生成贡献最大,占比 53%,其次是反应 $\dot{\text{H}} + \text{H}\dot{\text{O}}_2 = 2\dot{\text{O}}\text{H}$,占比 17%,其他反应对 OH 基生成贡献均低于 6%。对于 OH 基消耗,贡献最大反应为 $\text{C}_2\text{H}_4 + \dot{\text{O}}\text{H} = \dot{\text{C}}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$,占

比为 33%,其次是反应 $\text{H}_2 + \dot{\text{O}}\text{H} = \dot{\text{H}} + \text{H}_2\text{O}$,占比 18%。此外,OH 基与 CH_2O 、 C_2H_6 、 C_3H_6 的反应也贡献了 OH 基的消耗。

反应 $\dot{\text{H}} + \text{O}_2 = \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}$ 的速率系数, Zhang 机理采用的是 Hong 等的直接实验测量值,其误差在 10% 以内^[24]。因此,本研究认为,对机理预测基态 OH 基优化,需重点关注反应 $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{H}\dot{\text{O}}_2 = \dot{\text{C}}\text{H}_3\dot{\text{O}} + \dot{\text{O}}\text{H}$ (R99)、 $\text{C}_2\text{H}_4 + \dot{\text{O}}\text{H} = \dot{\text{C}}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (R248) 和 $\dot{\text{H}} + \text{H}\dot{\text{O}}_2 = 2\dot{\text{O}}\text{H}$ (R27)。R99 对点火延迟期影响显著,但由于实验过程 $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ 浓度难以定量,获得其速率系数 k_{99} 难度较大。本文将 He 等 k_{99} 推荐值的 4.5 倍($3.5 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)整合到 Zhang 机理中^[25],使机理对 OH 基浓度时程的预测结果得到明显改善,且与点火延迟期吻合更好,如图 11 所示。本文与斯坦福大学对正庚烷氧化 OH 基浓度时程研究对比见图 12。

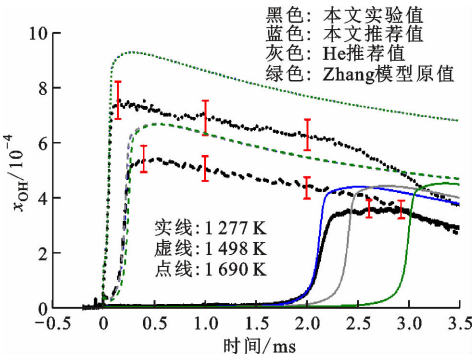


图 11 Zhang 模型采用不同 k_{99} 对 OH 基浓度时程的预测值与实验值比较

Fig. 11 Comparison of OH time-histories measured in this work and predicted by Zhang model with different k_{99}

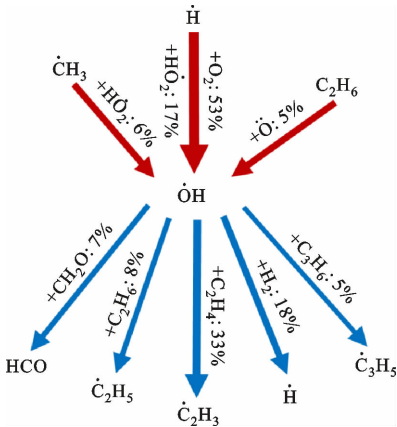


图 10 1 277 K、148 kPa 下正庚烷氧化 OH 基反应路径分析(以 20% 燃料消耗计)

Fig. 10 Reaction path analysis of OH in n-heptane oxidation at 1 277 K and 148 kPa (20% fuel consumption)

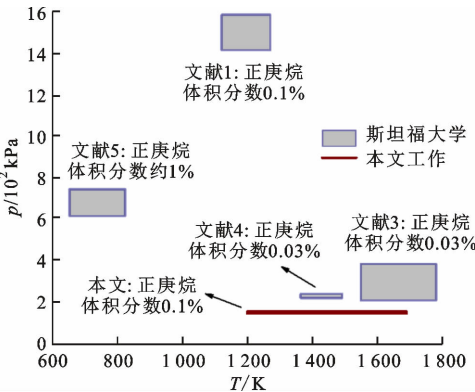


图 12 本文与斯坦福大学对正庚烷氧化 OH 基浓度时程研究工况比较

Fig. 12 Comparison of experimental conditions between Stanford University and this work

4 结 论

本文利用反射激波结合紫外光谱吸收诊断方法,以 OH 基的 A-X(0,0)跃迁 $R_1(5)$ 谱线中 306.686 8 nm 为诊断波长,测量了 1 197~1 690 K、150 kPa 下化学计量比正庚烷/氧气/氩气混合气氧化过程中 OH 基浓度时程,有效拓展了现阶段正庚烷模型微观验证数据工况,得出以下结论。

(1)当前数据与斯坦福大学存在差异的主要原因因为管体的真空度与漏气率差异。本文观测到 OH 基浓度时程 3 种演化行为:OH 基浓度单阶段、单峰时程演化;OH 基浓度两阶段、双峰时程演化;OH 基浓度两阶段、单峰时程演化。

(2)本文所选 5 个代表性正庚烷模型均不能同时准确预测 OH 基摩尔分数峰值和爬升时刻。低温工况下验证 OH 基浓度时程时需考虑非理想物理边界层的影响。优化反应 $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{H}\dot{\text{O}}_2 = \text{CH}_3\dot{\text{O}} + \dot{\text{O}}\text{H}$ 的速率系数,使模型预测低温点火延迟得到改善,但对 OH 基摩尔分数峰值预测无明显改善。对该反应动力学参数的深入研究有助于改善正庚烷氧化机理。

参考文献:

- [1] VASU S S, DAVIDSON D F, HANSON R K. OH time-histories during oxidation of n-heptane and methylcyclohexane at high pressures and temperatures [J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(4): 736-749.
- [2] DAVIDSON D F, OEHLSCHLAEGER M A, HERBON J T, et al. Shock tube measurements of iso-octane ignition times and OH concentration time histories [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002, 29(1): 1295-1301.
- [3] DAVIDSON D F, HERBON J T, Horning D C, et al. OH concentration time histories in n-alkane oxidation [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2001, 33(12): 775-783.
- [4] DAVIDSON D F, HONG Z, PILLA G L, et al. Multi-species time-history measurements during n-heptane oxidation behind reflected shock waves [J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(10): 1899-1905.
- [5] CAMPBELL M F, WANG S, GOLDENSTEIN C S, et al. Constrained reaction volume shock tube study of n-heptane oxidation: ignition delay times and time-histories of multiple species and temperature [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(1): 231-239.
- [6] LIU D, GIRI B R, FAROOQ A. A shock tube kinetic study on the branching ratio of methanol+OH reaction [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(1): 153-162.
- [7] 唐青龙, 耿超, 李明坤, 等. 激光诱导荧光法测量内燃机双燃料燃烧过程中的甲醛和羟基 [J]. *物理化学学报*, 2015, 031(012): 2269-2277.
TANG Qinglong, GENG Chao, LI Mingkun, et al. Laser-induced fluorescence measurements of formaldehyde and OH radicals in dual-fuel combustion process in engine [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(12): 2269-2277.
- [8] 刘海峰, 文铭升, 杨智, 等. 发动机缸内自燃着火与火焰传播的调控 [J]. *内燃机学报*, 2020, 38(3): 12-21.
LIU Haifeng, WEN Mingsheng, YANG Zhi, et al. Optical diagnostics on combustion mode between auto-ignition and flame propagation in engines [J]. *Transactions of CSICE*, 2020, 38(3): 12-21.
- [9] 张猛, 王金华, 谢永亮, 等. $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{air}$ 预混湍流火焰前锋面结构探测 [J]. *西安交通大学学报*, 2013, 47(11): 14-18.
ZHANG Men, WANG Jinhua, XIE Yongliang, et al. Measurement of flame front structure of turbulent premixed flames for $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{air}$ mixtures [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2013, 47(11): 14-18.
- [10] CHAOS M, KAZAKOV A, ZHAO Z, et al. A high-temperature chemical kinetic model for primary reference fuels [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2007, 39(7): 399-414.
- [11] CURRAN H J, GAFFURI P, PITZ W J, et al. A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation [J]. *Combustion and Flame*, 1998, 114: 149-177.
- [12] SHUL'PINA L S, KIRILLOVA M V, POMBEIRO A J L, et al. Alkane oxidation by the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NaVO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ system in acetonitrile and water [J]. *Tetrahedron*, 2009, 65(12): 2424-2429.
- [13] ZHANG Y, HUANG Z, WEI L, 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.
- [14] MORLEY C. Gaseq: a chemical equilibrium program for Windows [CP/OL]. [2021-02-15]. <http://www.gaseq.co.uk/>.

(下转第 140 页)