

DOI: 10.7652/xjtuxb201811005

高辛烷值组分对正庚烷着火燃烧特性的影响

汪映, 白元启, 王鹏, 沈振兴
(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 采用动力学模拟方法,研究了乙醇、异辛烷和甲苯这 3 种乙醇汽油中主要高辛烷值燃料组分的引入对正庚烷着火特性的动力学影响。研究表明:在初始温度高于 1 000 K 左右的高温条件下,3 种高辛烷值燃料组分的引入对燃料着火滞燃期几乎没有影响;在中低温条件下,高辛烷值组分的引入对燃料着火滞燃期影响显著。这是因为,低温条件下高辛烷值组分的引入对正庚烷氧化脱氢反应起到了抑制作用,进而影响了随后的低温链式反应,这种抑制作用使得正庚烷低温放热减弱、温度上升缓慢、着火向后延迟。在所研究的 3 种高辛烷值燃料中,乙醇抑制正庚烷着火的效果最显著,甲苯和异辛烷延迟正庚烷着火的效果相差不大,甲苯略微强于异辛烷。

关键词: 着火滞燃期;高辛烷值燃料;正庚烷

中图分类号: TK42 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2018)11-0030-08

Effects of High-Octane Components on the Ignition Characteristics of N-Heptane

WANG Ying, BAI Yuanqi, WANG Peng, SHEN Zhenxing
(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The kinetic effects of three different kinds of high-octane components in the ethanol-gasoline such as ethanol, isooctane and toluene on the ignition characteristics of n-heptane are studied with the method of kinetic simulation. Results show that when the initial temperature is more than 1 000 K, the introduction of three different kinds of high-octane fuels has almost no influence on the ignition delay of n-heptane; whereas the high-octane fuels has obvious influence on the ignition delay of n-heptane at low initial temperatures. This is due to the fact that the introduction of high octane fuel at low temperatures inhibits the oxidative dehydrogenation of n-heptane, and hence influencing the subsequent low temperature chain reaction. In this way, the heat release of n-heptane during the low temperature stage is reduced, and the temperature rises slowly, thus the ignition is delayed. Of the three kinds of high octane fuels studied in this paper, the ethanol shows the strongest effect on delaying the ignition of n-heptane fuel. The effects of toluene and isooctane on the ignition delay of n-heptane are almost the same, and toluene shows slightly stronger delaying effect than isooctane.

Keywords: ignition delay; high octane fuel; n-heptane

国内外许多学者和研究机构都对汽油柴油宽馏分燃料发动机及其燃烧特性展开了相关研究,已有的研究表明,采用汽油/柴油宽馏分混合燃料能够改善燃料的挥发性并适当延长滞燃期,在一定程

度上有助于解决柴油机燃用传统柴油时存在的混合气形成时间短、混合气分布不均匀的问题,同时通过协同控制燃烧边界条件,可实现汽油/柴油混合燃料发动机的高效清洁燃烧^[1-5]。但是,已有的研究结果大都是从宏观物化特性解释燃料着火燃烧过程的演化^[6-8],很少有研究从动力学角度进行分析。相对于传统柴油燃料,宽馏分燃料着火延迟的动力学机理以及高辛烷值燃料的引入对高十六烷值燃料(柴油或其替代物)自着火特性有影响机制。

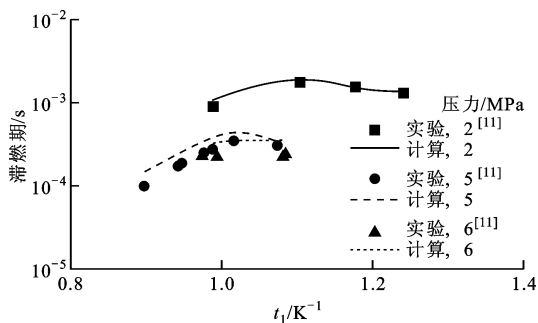
目前,全球已经有超过 40 个国家和地区在推广含氧乙醇汽油,2020 年我国也将基本实现乙醇汽油全覆盖。因此,本文拟研究乙醇、异辛烷和甲苯这 3 种乙醇汽油中的主要高辛烷值组分的引入对柴油替代物正庚烷自着火特性的影响,通过建立混合燃料自着火化学动力学模型,深入分析低比例不同高辛烷值燃料成分的引入对正庚烷着火特性的影响。研究结果将有助于完善多元燃料的着火机理,促进燃料替代物模型的发展,同时为制定合理的乙醇汽油/柴油宽馏分混合燃料配方提供基础理论数据支撑。

1 机理构建和验证

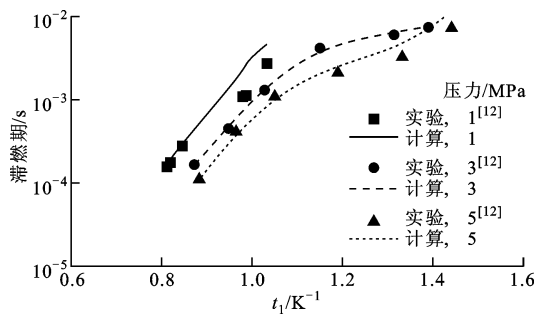
目前,国际上公认的汽油表征燃料是正庚烷、异辛烷和甲苯(TRF)的混合物,大量激波管及发动机实验都已证明,TRF 可以准确地描述实际汽油的自燃着火特性。本文采用将 IINL(lawrence livermore national laboratory)的 TRF 详细机理(包含 1 389 种组分、5 935 个基元反应)^[9]和 Mittal 等提出的乙醇化学反应动力学机理(包括 113 种组分和 710 步基元反应)^[10],通过类比、更新的方法组合成乙醇/TRF 燃烧详细机理(包括 1 390 种组分和 5 940 步基元反应)。为检查机理部分更新后是否会影响着火燃烧的计算结果,采用正庚烷^[11]、正庚烷/异辛烷/乙醇^[12]、正庚烷/异辛烷/甲苯^[11]和正庚烷/异辛烷/甲苯^[13]的激波管实验数据来验证本文采用的乙醇/TRF 燃烧详细机理,比较结果如图 1 所示,图中 $t_1 = 1\,000/T$ (T 为热力学温度)。由图 1 可知,计算值和实验值接近、滞燃期的变化规律相同,表明本文采用的乙醇/TRF 燃料机理可用于后续的计算和分析。

2 不同高辛烷值成分对燃料滞燃期的影响

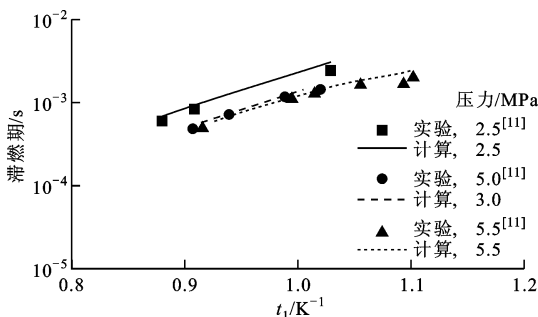
在初始压力 p_0 分别为 2、4 MPa,当量比 Φ 分别为 0.5、1.0 的条件下,采用定容均质反应器逐一模拟 20%乙醇/80%正庚烷、20%异辛烷/80%正庚



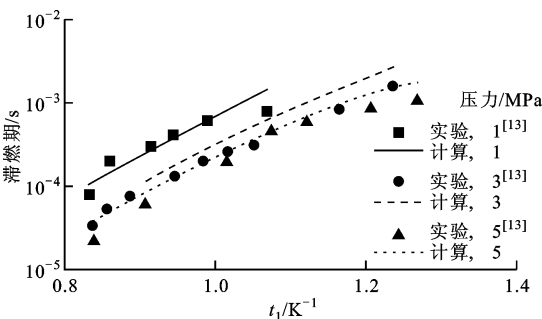
(a) 正庚烷在空气中着火



(b) 20%乙醇+62%异辛烷+18%正庚烷(体积分数)混合燃料在空气中着火



(c) 63%异辛烷+17%正庚烷+20%甲苯(体积分数)混合燃料在空气中着火



(d) 37.8%异辛烷+10.2%正庚烷+12%甲苯(体积分数)混合燃料在空气中着火

图 1 实验数据与模拟计算结果比较($\Phi=1$)

烷、20%甲苯/80%正庚烷(均为体积分数)混合燃料以及 100%正庚烷燃料的自着火过程。不同初始条件下不同燃料的滞燃期模拟计算结果如图 2 所示,

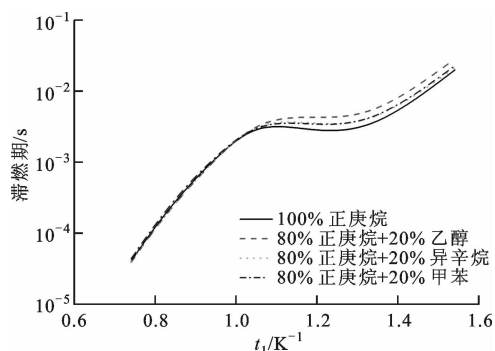
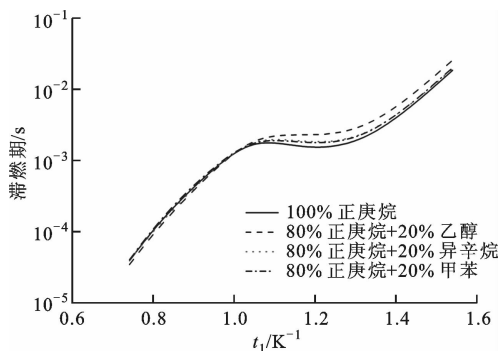
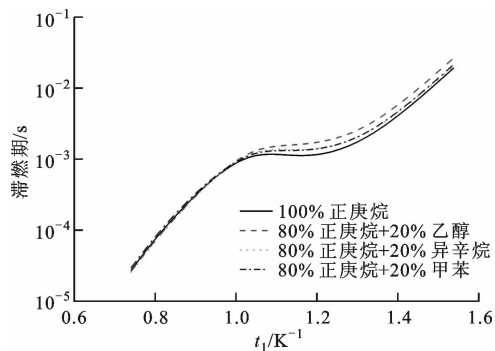
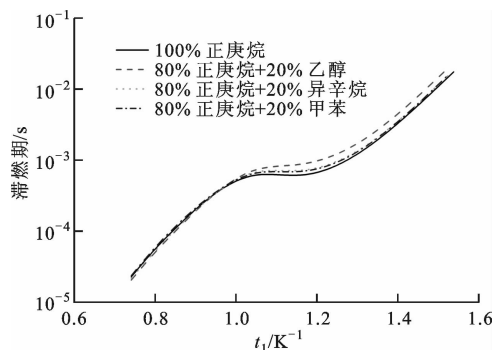
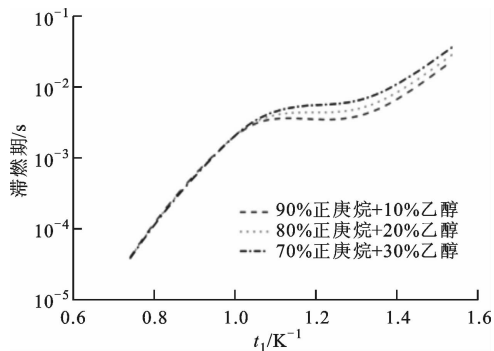
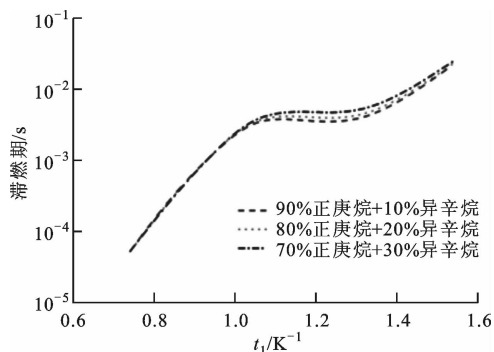
(a) $p_0 = 2 \text{ MPa}$ 、 $\Phi = 0.5$ 时的滞燃期(b) $p_0 = 2 \text{ MPa}$ 、 $\Phi = 1$ 时的滞燃期(c) $p_0 = 4 \text{ MPa}$ 、 $\Phi = 0.5$ 时的滞燃期(d) $p_0 = 4 \text{ MPa}$ 、 $\Phi = 1$ 时的滞燃期

图2 不同种类燃料的着火滞燃期比较

混入比例不高,与纯正庚烷着火类似,在不同的当量比和压力条件下不同混合燃料都呈现出负温度系数特征,并且在相同的初始压力条件下,随着当量比的减小、混合气变稀,燃料的滞燃期均延长;在相同的当量比条件下,随着初始压力的升高,所有温度下燃料的滞燃期均缩短;在本文设定的压力和当量比条件下,初始温度高于 $1\,000 \text{ K}$ 时,3种高辛烷值燃料的引入对着火滞燃期几乎没有影响;温度低于 $1\,000 \text{ K}$ 时,3种高辛烷值燃料的引入都会导致着火滞燃期的延迟,其中乙醇延迟正庚烷着火的效果最佳,甲苯和异辛烷延迟正庚烷着火的效果较接近,甲苯延迟正庚烷着火的效果略微强于异辛烷。在初始压力 p_0 为 2 MPa 、当量比 Φ 为 0.5 和高辛烷燃料掺混体积比分别为 10% 、 20% 、 30% 的条件下,本文还模拟计算了高辛烷燃料低掺混比例对燃料滞燃期的影响,结果如图3所示。由图3可知:掺混3种高辛烷值燃料中的任何一种燃料,当初始温度高于 $1\,000 \text{ K}$ 时,高辛烷值燃料掺混比例的变化对燃料着火滞燃期几乎没有影响;而温度低于 $1\,000 \text{ K}$ 时,随着高辛烷值燃料掺混比例的增加,燃料的着火滞燃期略有延长。由于高辛烷值燃料成分的引入对滞燃期的影响在负温度系数(NTC)区域($750 \sim 900 \text{ K}$)和低温区较为明显,因此本文主要围绕低温条件下燃料自着火燃烧的特性展开研究。

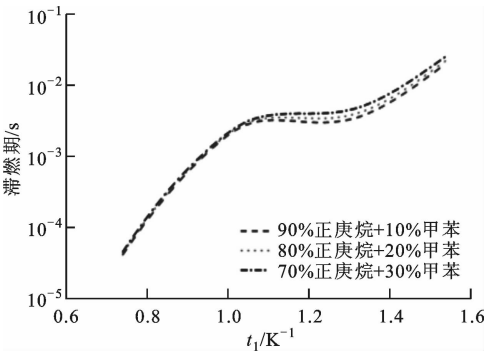


(a) 乙醇/正庚烷燃料滞燃期的变化



(b) 异辛烷/正庚烷燃料滞燃期的变化

滞燃期定义为温度升高率的最大值所对应的时刻。由图2可知:由于在本研究中高辛烷值燃料组分的



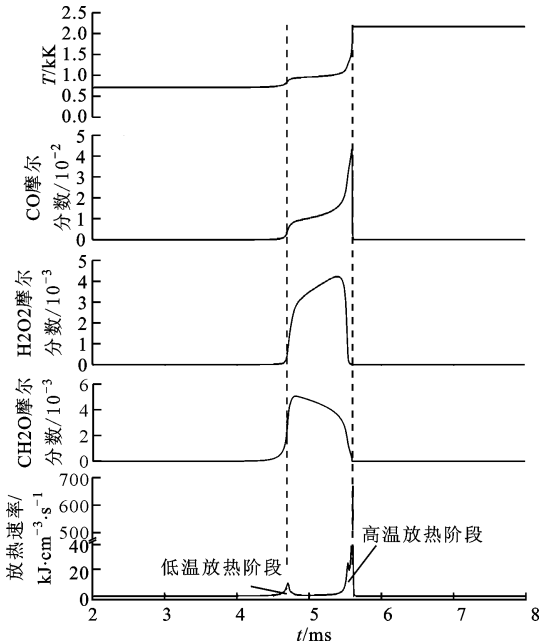
(c) 甲苯/正庚烷燃料滞燃期的变化

图 3 高辛烷值燃料掺混比例对着火滞燃期的影响

3 低温着火放热过程分析

3.1 中间基元分析

图 4 给出了初始温度为 700 K、初始压力为 2 MPa、当量比为 0.5 时正庚烷单独着火燃烧时的动力学计算结果。由图 4a 可知:纯正庚烷燃料着火燃烧放热时,正庚烷在低温阶段被大量消耗,庚酮 NC7KET 是正庚烷低温反应的重要产物,庚酮的生成消耗了大量正庚烷,而且随着低温放热峰的出现庚酮几乎被消耗殆尽;OH 基元和 HO2 基元是正庚烷燃料着火自燃过程中的重要自由基,它们的浓度变化与高、低温放热速率峰值的出现相对应,在很大程度上影响了反应的快慢。由图 4b 可知,低温着火放热阶段和高温着火放热阶段之间的重要物种是 CH2O 和 H2O2。H2O2 通常在温度高于 1 000 K 时才能大量分解,而在中低温下它的活性较低,不能大规模地直接参与燃料氧化反应。CH2O 在低温放



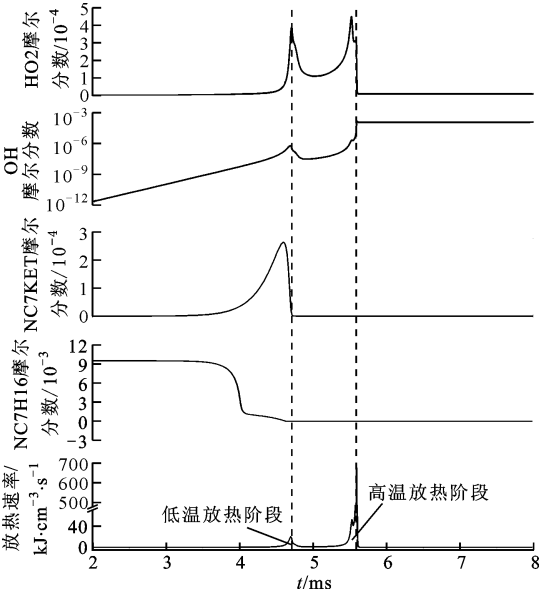
(b) 温度、CO、H2O2、CH2O 变化曲线

图 4 正庚烷着火燃烧放热计算结果

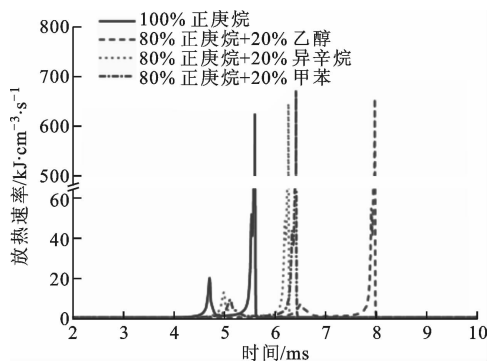
热阶段和高温放热阶段之间不断积累并在高温放热阶段开始前消耗转化成 HCO,进而反应演化成高温阶段的重要基元 CO。

图 5 给出了初始温度为 700 K、初始压力为 2 MPa、当量比为 0.5 时正庚烷中混入 3 种不同高辛烷值燃料组分后的低温着火放热计算结果,包括放热速率和重要反应物摩尔分数随时间的变化趋势。由图 5 可知:加入低比例高辛烷值燃料后,3 种混合燃料着火放热过程仍存在低温燃烧放热阶段和高温燃烧放热阶段,但是随着高辛烷燃料的混入,整体放热过程变缓并向后延迟,低温放热阶段峰值下降且高温放热阶段所占比例上升;与滞燃期变化趋势类似,3 种高辛烷值燃料中乙醇延迟正庚烷高低温放热阶段的效果最明显,异辛烷和甲苯延迟正庚烷高低温放热过程的效果相差不多,甲苯的延迟效果略强于异辛烷。由图 5b 可知,随着高辛烷值燃料的引入,庚酮的摩尔分数峰值下降,峰值出现时间推迟,并且 3 种高辛烷值燃料延迟庚酮摩尔分数峰值出现并降低峰值的效果为乙醇大于甲苯,甲苯大于异辛烷。

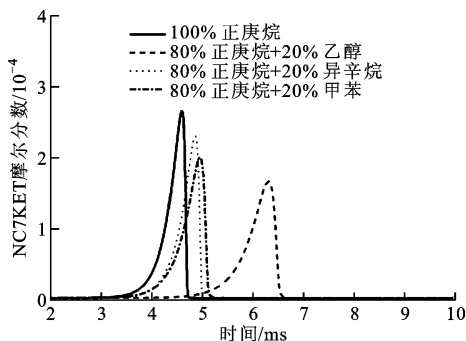
由图 5c 可知,HO2 是正庚烷最初脱氢反应的主要活性产物之一,在含有高辛烷值成分的氛围内,它的生成和消耗速度变缓,因此高辛烷值成分的引入对正庚烷最初的氧化脱氢反应起到了抑制作用,进而影响了随后的低温链式反应,这种抑制作用使得正庚烷低温放热减弱,放热速率大大下降,温度上升缓慢,这就是燃料着火向后延迟的重要原因。由



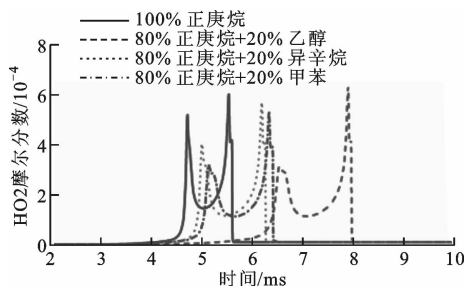
(a) HO2、OH、NC7KET、NC7H16 变化曲线



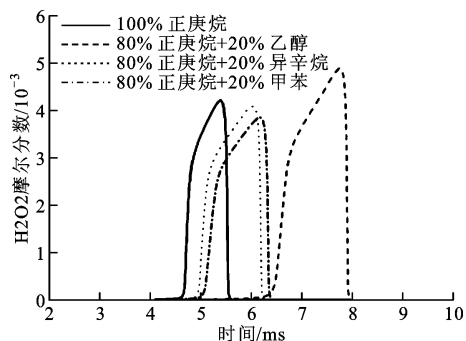
(a) 放热速率曲线



(b) NC7KET 摩尔分数变化曲线



(c) HO2 摩尔分数变化曲线



(d) H2O2 摩尔分数变化曲线

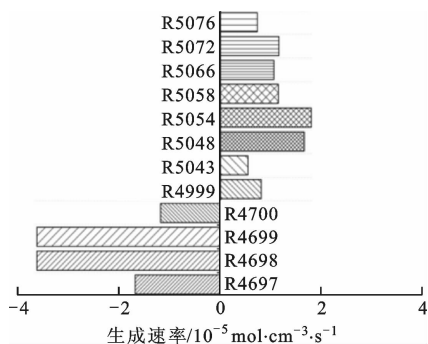
图5 正庚烷中加入不同高辛烷值燃料后的低温着火放热计算结果

图5d可知,相对于异辛烷和甲苯,乙醇的引入在低温下使相对活跃的HO2和OH更多地转化相对不活跃的H2O2,对整个燃料的氧化进程表现出抑制

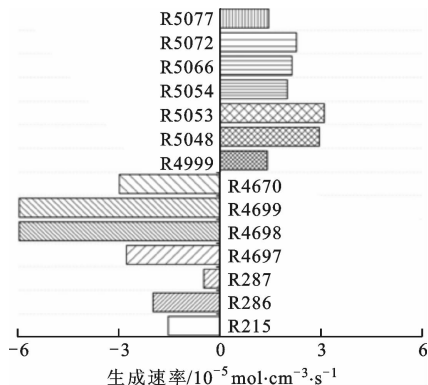
作用,这也是乙醇抑制正庚烷低温氧化的重要原因。

3.2 OH基元生成速率分析

正庚烷低温条件下的着火通常是由生成OH基的链分支反应来控制的,因此本文采用OH基的生成速率(ROP)分析来进一步对比和研究不同混合燃料的低温着火特性。为了评价动力学对着火过程的影响,对随着温度显著升高的着火时刻前进行动力学分析,以消除温度升高对动力学分析带来的影响。Merchant等提出,在OH基元浓度为其基元池累积浓度的2/3时(约为2/3滞燃期所对应的时刻)进行自由基的ROP分析,可以忽略温度升高对动力学分析的影响^[14]。图6给出了初始温度为700 K、初始压力为2 MPa、当量比为0.5的条件下,正庚烷及其混入不同高辛烷值燃料成分时OH基生成速率和消耗速率最大的一些基元反应。图6中化学反应式的标号如表1所示。由图6可知:正庚烷分子的氢抽离反应会导致大量OH基元的消耗(NC7H16+OH=C7H15+H2O),随着高辛烷值燃料成分的引入,异辛烷、乙醇和甲苯分子自身的氢抽离反应也会大量消耗OH基元,这就造成了高辛烷值燃料分子与正庚烷分子竞争OH基元,最终抑制了正庚烷的氧化进程;OH基元生成速率最大的反应都是正庚烷反应产物的链分支反应,而高辛烷燃



(a) 100%正庚烷 OH 基生成速率



(b) 20%乙醇+80%正庚烷 OH 基生成速率

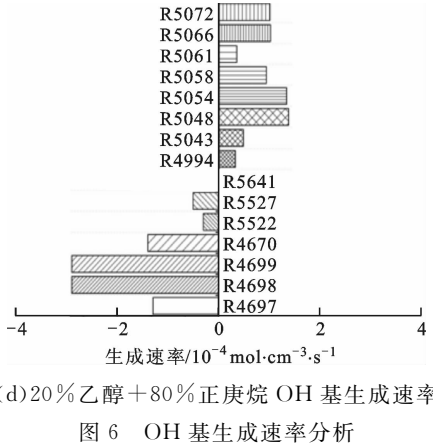
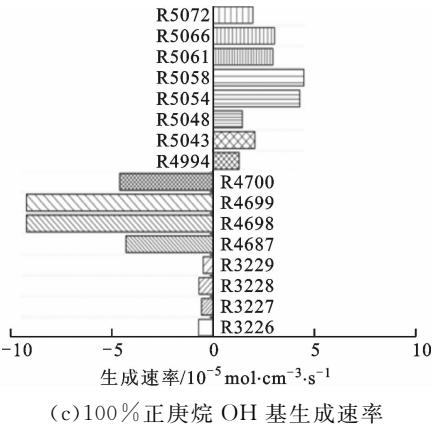


图 6 OH 基生成速率分析

料自身的化学反应对 OH 基元的生成无显著的促进作用。

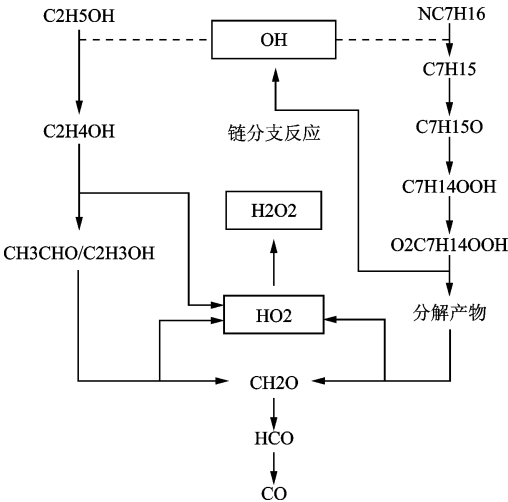
3.3 反应路径分析

为了深入理解滞燃期和自燃着火过程的变化,计算得到低温条件下不同混合燃料的简化反应路径,并对其进行了分析,结果如图 7 所示。由图 7 可知,3 种高辛烷值燃料成分在反应的初期都在与正庚烷分子竞争 OH 基,正庚烷分子通过链分支反应向自由基池中供给 OH 基。由图 7a 可知,乙醇分子在与正庚烷分子竞争 OH 时,几乎不向 OH 基元池贡献 OH 基,并且乙醇脱氢后的产物在生成乙醛(CH₃CHO)和乙烯醇(C₂H₃OH)时会生成 HO₂ 基元,HO₂ 基通过反应 HO₂ + HO₂ = H₂O₂ + O₂ 会转化成稳定的 H₂O₂,这样会抑制低温反应的进行,即乙醇的加入会将正庚烷产生的 OH 基元转化成低温条件下相对稳定的 H₂O₂,因此乙醇对正庚烷着火有较强的抑制作用。由图 7b 可知,异辛烷分子在与正庚烷分子竞争 OH 基元的同时,它还通过低温链分支反应向自由基池中供给 OH 基,但是异辛烷链分支反应贡献 OH 基元的速率远小于正庚烷通过链分支反应向自由基池中供给 OH 基的速率。

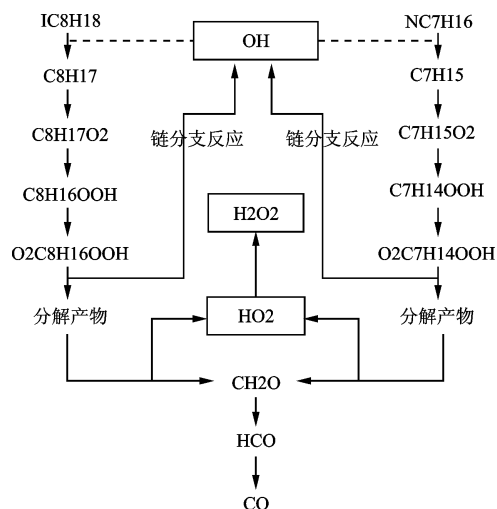
因此,异辛烷对正庚烷着火有抑制作用,但其抑制作用相对较弱。由图 7c 可知,甲苯在与正庚烷竞争 OH 基后,脱氢生成苊基(C₇H₇),然后进一步氧化生成相对稳定的苯甲醛(C₆H₅CHO)和苯甲酰基

表 1 图 6 中标号所对应的化学反应式

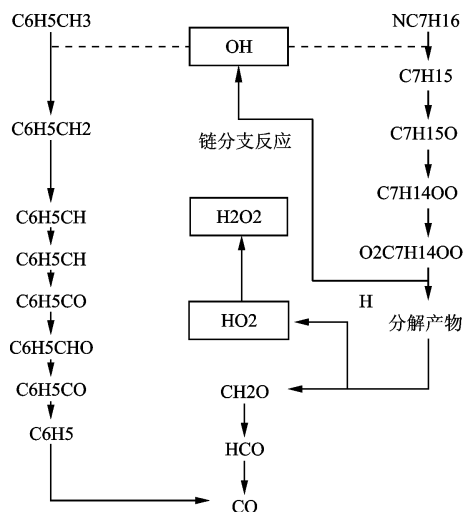
代号	化学反应式
R215	CH ₃ CHO+OH<=>CH ₃ +HOCHO
R286	C ₂ H ₅ OH+OH<=>PC ₂ H ₄ OH+H ₂ O
R287	C ₂ H ₅ OH+OH<=>SC ₂ H ₄ OH+H ₂ O
R3226	IC ₈ H ₁₈ +OH<=>AC ₈ H ₁₇ +H ₂ O
R3227	IC ₈ H ₁₈ +OH<=>BC ₈ H ₁₇ +H ₂ O
R3228	IC ₈ H ₁₈ +OH<=>CC ₈ H ₁₇ +H ₂ O
R3229	IC ₈ H ₁₈ +OH<=>DC ₈ H ₁₇ +H ₂ O
R4697	NC ₇ H ₁₆ +OH<=>C ₇ H ₁₅ -1+H ₂ O
R4698	NC ₇ H ₁₆ +OH<=>C ₇ H ₁₅ -2+H ₂ O
R4699	NC ₇ H ₁₆ +OH<=>C ₇ H ₁₅ -3+H ₂ O
R4700	NC ₇ H ₁₆ +OH<=>C ₇ H ₁₅ -4+H ₂ O
R4994	C ₇ H ₁₄ OOH1-4<=>C ₇ H ₁₄ O1-4+OH
R4999	C ₇ H ₁₄ OOH2-5<=>C ₇ H ₁₄ O2-5+OH
R5043	C ₇ H ₁₄ OOH1-3O ₂ <=>NC ₇ KET13+OH
R5048	C ₇ H ₁₄ OOH2-4O ₂ <=>NC ₇ KET24+OH
R5054	C ₇ H ₁₄ OOH3-5O ₂ <=>NC ₇ KET35+OH
R5058	C ₇ H ₁₄ OOH4-2O ₂ <=>NC ₇ KET42+OH
R5061	NC ₇ KET13<=>NC ₄ H ₉ CHO+CH ₂ CHO+OH
R5066	NC ₇ KET24<=>NC ₃ H ₇ CHO+CH ₃ COCH ₂ +OH
R5072	NC ₇ KET35<=>C ₂ H ₅ CHO+C ₂ H ₅ COCH ₂ +OH
R5076	NC ₇ KET42<=>CH ₃ CHO+NC ₃ H ₇ COCH ₂ +OH
R5077	NC ₇ KET43<=>C ₂ H ₅ CHO+NC ₃ H ₇ CO+OH
R5522	C ₆ H ₅ OH+CH ₃ =C ₆ H ₅ CH ₃ +OH
R5527	C ₆ H ₅ CH ₃ +OH=C ₆ H ₅ CH ₂ J+H ₂ O
R5641	C ₆ H ₅ CH ₃ +OH=C ₆ H ₄ CH ₃ +H ₂ O



(a) 乙醇/正庚烷混合燃料简化反应路径



(b) 异辛烷/正庚烷混合燃料简化反应路径



(c) 甲苯/正庚烷混合燃料简化反应路径

图7 混合燃料低温氧化简化路径

(C6H5CO), 整个反应过程中几乎不向 OH 基元池贡献 OH 基元, 因此甲苯的加入对正庚烷着火有一定的抑制作用。

4 结 论

(1) 在本文设定的压力和当量比条件下, 初始温度高于 1 000 K 时, 3 种高辛烷值燃料的加入对滞燃期几乎没有影响。这可能是因为高温条件下 H₂O₂ 会大量分解, OH 基的主要来源转变为反应 H₂O₂ = OH + OH, 所以高辛烷值燃料成分与正庚烷反应活性的差异对着火的影响会减弱甚至消失。温度低于 1 000 K 时, 3 种高辛烷值燃料成分的引入都会导致滞燃期推迟, 其中乙醇延迟着火的效果最明显。

(2) 掺混低比例高辛烷值燃料后, 3 种混合燃料

着火放热过程仍存在低温燃烧放热阶段和高温燃烧放热阶段, 但是随着高辛烷燃料的混入, 整体放热过程变缓并向后延迟, 低温放热阶段峰值下降且高温放热阶段所占比例上升。

(3) 低温条件下, 相对于异辛烷和甲苯, 乙醇的加入使相对活跃的 HO₂ 和 OH 基更多地转化为相对不活跃的 H₂O₂, 对整个燃料的氧化进程表现出抑制作用, 这也是乙醇抑制正庚烷低温氧化的原因。

参考文献:

- [1] BELGIORNO G, BLASIO G D, SHAMUN S, et al. Performance and emissions of diesel-gasoline-ethanol blends in a light duty compression ignition engine [J]. Fuel, 2018, 217: 78-90.
- [2] LI J, YANG W M, AN H, et al. Modeling on blend gasoline/diesel fuel combustion in a direct injection diesel engine [J]. Applied Energy, 2015, 160: 777-783.
- [3] CHEN Yulin, MEHL M, XIE Yongliang, et al. Improved skeletal reduction on multiple gasoline-ethanol surrogates using a Jacobian-aided DRGEP approach under gasoline compression ignition (GCI) engine conditions [J]. Fuel, 2017, 210: 617-624.
- [4] 刘方杰, 魏衍举, 刘圣华, 等. 乙醇汽油发动机非常规排放及其催化转化的研究 [J]. 西安交通大学报, 2010, 44(1): 13-16.
LIU Fangjie, WEI Yanju, LIU Shenghua, et al. Unregulated emissions and their three-way catalytic conversion of a spark ignition engine fueled with ethanol-gasoline [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2010, 44(1): 13-16.
- [5] 高莹, 麻斌, 邓海鹏, 等. 低乙醇配比的乙醇-柴油混合燃料空化特性试验 [J]. 西安交通大学报, 2017, 51(11): 14-20.
GAO Ying, MA Bin, DENG Haipeng, et al. Experimental investigation on the cavitation characteristics of ethanol-diesel blended fuel [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2017, 51(11): 14-20.
- [6] 孙万臣, 杜家坤, 郭亮, 等. 压燃式发动机燃用汽油/柴油混合燃料瞬变工况下燃烧及微粒排放特性分析 [J]. 内燃机学报, 2016, 37(2): 170-176.
SUN Wanchen, DU Jiakun, GUO Liang, et al. The effects of gasoline/diesel blend fuels on the combustion and ultra-fine particulate emission of a compression ignition engine [J]. Transactions of CSICE, 2016, 37(2): 170-176.

(下转第 80 页)