

DOI: 10.7652/xjtuxb201703007

小分子含氧燃料对正庚烷燃烧碳烟前驱物的影响

汪映, 柯希春, 郭春兰, 沈振兴

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了探讨含氧燃料/正庚烷燃烧过程中芳香烃(PAH)的形成过程, 深入理解含氧燃料对柴油机颗粒形成的影响, 采用化学动力学软件构建了含氧燃料/正庚烷/PAH着火燃烧模型。在类似柴油机燃烧的条件下, 研究添加小分子含氧燃料二甲醚、甲醇和乙醇对正庚烷燃烧过程中碳烟前驱物芳香烃的影响。研究表明: 随着燃料中氧含量的增加, 不完全燃烧中间产物 C_2H_2 、 C_2H_4 含量和芳香烃含量逐渐降低; 二甲醚和乙醇的含氧量相同, 但由于其分子结构中氧原子位置的不同, 导致燃料碳的迁移路径不同, 最终使得二甲醚降低 PAH 的能力强于乙醇; 虽然甲醇、乙醇有相同的含氧官能团, 但得益于甲醇分子没有 C-C 结构, 使得甲醇降低 PAH 的能力要强于乙醇。

关键词: 含氧燃料; 多环芳香烃; 正庚烷

中图分类号: TK42 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2017)03-0038-05

Influence of Small-Molecule Oxygenous Fuel on Soot Precursor from n-Heptane Combustion

WANG Ying, KE Xichun, GUO Chunlan, SHEN Zhenxing

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: An oxygenous fuel/n-heptane/PAH ignition combustion model was built with chemical kinetic software in order to investigate the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation during the oxygenous fuel/n-heptane combustion process and deeply understand the effect of oxygenated fuel on the formation of diesel soot. Under the condition of similar diesel engine, the study on the effects of adding small-molecule oxygenous fuel such as DME, methanol and ethanol into n-heptane on soot precursor-aromatics was carried out. The research results showed that with an increase of oxygen content in fuel, the concentrations of incomplete combustion intermediate products such as C_2H_2 , C_2H_4 and aromatics are decreased. Although DME has the same oxygen content as ethanol, there are different fuel carbon reaction paths between these two fuels due to the different position of oxygen atom in the molecular structure. Therefore, DME has greater effectiveness on PAH evolution than ethanol. Although methanol has the same oxygen functional group as ethanol, methanol has greater effectiveness on PAH evolution than ethanol because methanol molecules do not have C-C structure.

Keywords: oxygenous fuel; polycyclic aromatic hydrocarbon; n-heptane

甲醇、乙醇和二甲醚都是常用的柴油机清洁含氧替代燃料, 试验研究表明, 在柴油中掺混这些小分

收稿日期: 2016-07-20。 作者简介: 汪映(1975—), 女, 教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91541118); 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2016JM5012); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(XJJ2016051)。

网络出版时间: 2016-12-27

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20161227.1022.002.html>

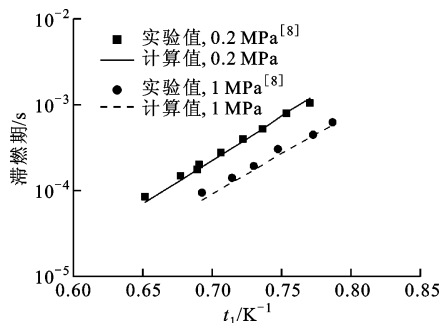
子含氧添加剂可以显著降低柴油机的碳烟和颗粒排放,但是其降低柴油机碳烟和颗粒排放的作用机制还有待深入研究。碳核是形成颗粒的载体,芳香烃(PAH)对碳核的形成有重要作用,是形成碳核的前驱体,所以探讨含氧燃料/正庚烷燃烧过程中 PAH 的形成过程,将有助于深入理解含氧燃料对柴油机颗粒形成的影响,并为制定有效的柴油机颗粒排放控制策略提供相应的理论依据。因此,本文采用包含 PAH 的含氧燃料/正庚烷详细化学反应动力学模型,在近似柴油机燃烧条件下对含氧燃料/正庚烷燃烧过程中芳香烃(苯、萘、菲和芘)的形成进行了数值模拟,并分析了不同小分子含氧燃料结构对芳香烃生成浓度的影响,以探讨其影响芳香烃生成的化学原因。

1 模型构建

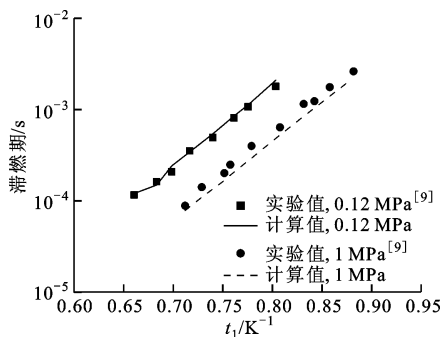
Dec 等采用激光诊断技术揭示了柴油机燃烧过程中的主要物理化学变化,并提出了柴油燃烧概念模型^[1]。在该模型中燃油在接近上止点喷入燃烧室,迅速蒸发并与热空气卷吸、混合,热空气使得燃油温度升高的同时改变燃空当量比,最终混合气着火,由于缺乏足够的氧,在浓燃料预混区(局部当量比大约为 3.0)会产生碳烟和颗粒。因此,本文拟采用详细化学反应动力学模型计算正庚烷/甲醇、正庚烷/乙醇和正庚烷/二甲醚混合燃料在上述浓燃混合区的点火燃烧。根据 Dec 模型及其试验,计算的初始条件是:初始温度为 770 K,压力为 10 MPa,当量比接近 3.0。因为在上述温度、压力、当量比条件下的燃料、空气混合气在柴油机燃烧室内的燃烧极其迅速(<1 ms),着火混合物和燃烧室内其他剩余混合气在极短时间内的热和化学物种的交换可忽略不计^[2],因此本文假定点火是在定压、均质混合条件下进行的。

正庚烷的十六烷值和 C/H 比与柴油相近、性质相似,是一种常用的柴油模拟燃料。本文采用正庚烷作为基础燃料,小分子含氧燃料甲醇、乙醇和二甲醚作为含氧添加剂,采用 IINL (Lawrence Livermore National Laboratory) 的正庚烷详细机理(包含 654 种组分、2 827 个基元反应)、Zhao 等提出的 DME 机理(包含 79 种组分、351 个基元反应)^[3]、Burke 等提出的甲醇机理(包含 173 种组分、1 011 个基元反应)^[4] 和 Marinov 提出的乙醇化学反应动力学机理(包括 58 种组分和 383 步基元反应)^[5],分别组合成含氧燃料/正庚烷燃烧详细机理,并在此基

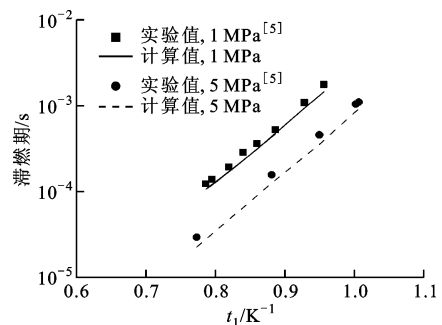
础上提取 Slavinskaya 等发展的基于甲烷和乙烯火焰的详细 PAH 生成机理中小分子中间产物和芳烃化合物 A1、A2、A3、A4 的相关反应^[6],分别构成正庚烷/二甲醚/PAH、正庚烷/甲醇/PAH 和正庚烷/乙醇/PAH 生成机理。为检查机理合并后是否会影响点火燃烧的计算结果,采用正庚烷、二甲醚、甲醇和乙醇的激波管实验数据^[7-9]验证本文采用的正庚烷/含氧燃料/PAH 机理, $t_1 = 1\ 000/T$ (T 为热力学温度),结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,计算结果和实验数据吻合得较好。IINL 包含甲醇和二甲醚的详细正庚烷机理、乙醇/正庚烷的详细机理和本文机理,分别计算了甲醇/正庚烷、二甲醚/正庚烷和乙醇/正庚烷混合燃料的滞燃期,不同机理的计算结果接近,滞燃期变化规律相同,数据对比如图 2 所示,表明本文采用的正庚烷/含氧燃料/PAH 机理可用于含氧燃料/正庚烷的动力学计算和分析。



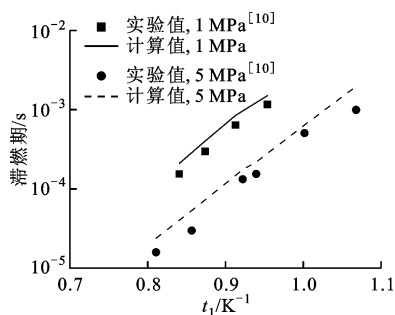
(a) 正庚烷



(b) 二甲醚

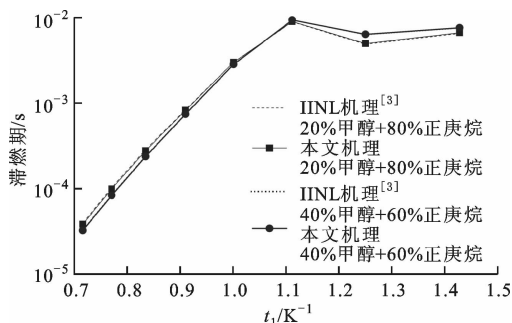


(c) 甲醇

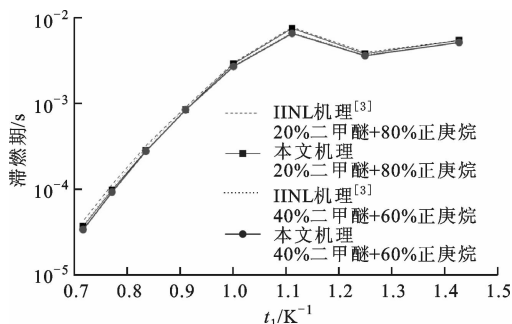


(d) 乙醇

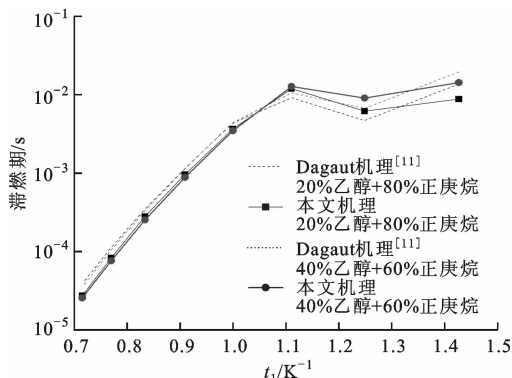
图1 本文计算和不同实验数据对比(当量比为1)



(a) 正庚烷/甲醇混合燃料



(b) 正庚烷/二甲醚混合燃料



(c) 正庚烷/乙醇混合燃料

图2 含氧混合燃料滞燃期数据对比

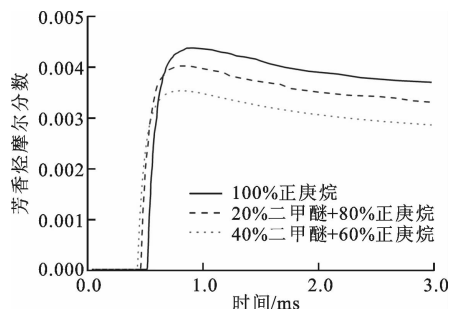
(当量比为1, 压力为1 MPa)

多环芳香烃的形成依赖于苯(A1)的形成, 萘(A2)、菲(A3)和芘(A4)等多环 PAH 的生成大都是

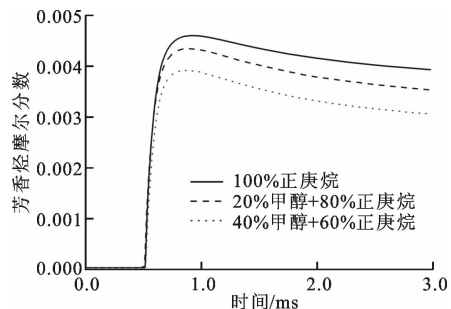
在苯的基础上, 通过脱氢加乙炔机理形成的, 本文主要分析添加不同含氧燃料对苯浓度和芳香烃浓度的影响。

2 氧含量的影响

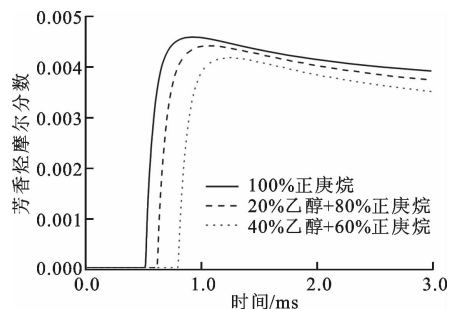
理论和试验研究表明, 增加燃料含氧量可以减少 PAH 的生成, 本文研究也得到了相同的结果, 图3为摩尔比含氧燃料时正庚烷燃烧过程中芳香烃浓度随时间的变化曲线。由图3可看出: 无论是添加二甲醚、甲醇还是乙醇, 随着含氧燃料添加比例的增加, 即燃料含氧量的增加, 正庚烷燃烧过程中生成的芳香烃(A1+A2+A3+A4)浓度呈下降趋势。这是因为, 在同样的当量比条件下燃料的含氧量提高, 会有更多的燃料被氧化, 而一些由于缺氧不能完全氧化的中间产物生成量会减少, 浓度的影响如图4



(a) 掺混二甲醚的影响



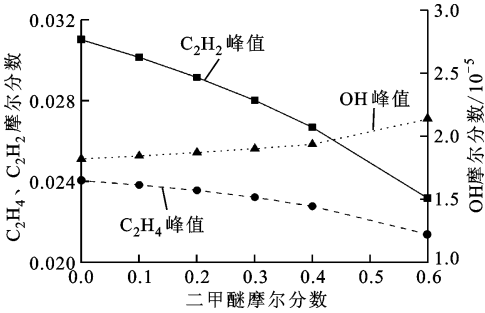
(b) 掺混甲醇的影响



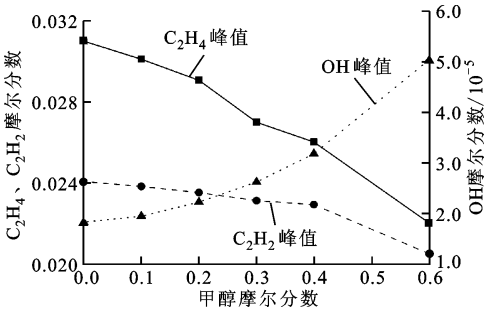
(c) 掺混乙醇的影响

图3 掺混含氧燃料对正庚烷燃烧过程中芳香烃浓度的影响

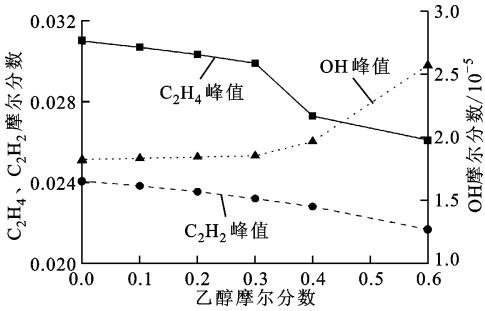
所示。含氧燃料的增加使得燃烧中 OH 基的浓度增加,OH 基会导致多环芳香烃的氧化,最终消耗燃烧生成的 PAH;含氧燃料的添加对碳烟气态前驱物的反应消耗路径有重要影响,随着混合燃料中含氧燃料的相应增加,部分碳烟气态前驱物被氧化生成 CO,不再生成 PAH 或者碳烟,并且已经生成的 CO 不能进行逆反应生成烃类。



(a) 掺混二甲醚的影响



(b) 掺混甲醇的影响

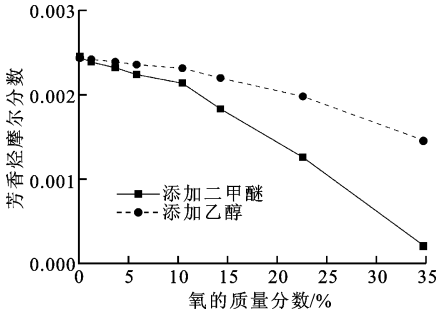


(c) 掺混乙醇的影响

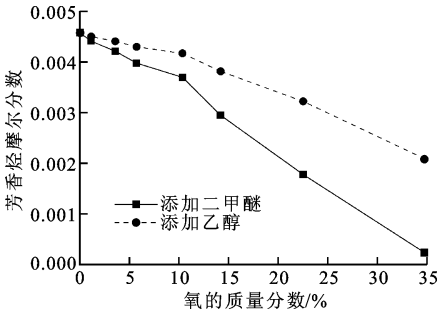
图 4 掺混含氧燃料对 C₂H₂、C₂H₄ 和 OH 峰值浓度的影响

3 化学结构(氧原子位置)的影响

二甲醚(CH₃-O-CH₃)和乙醇(CH₃-CH₂-OH)互为同分异构体,可用来研究由于含氧官能团不同导致的 PAH 生成差异,二甲醚和乙醇对正庚烷燃烧芳香烃浓度的影响如图 5 所示。由图 5 可看出,在相同燃料氧含量的条件下,正庚烷中添加二甲醚降低 PAH 的效果优于添加乙醇的效果。这可从燃料 C 的迁移路径来分析产生这种情况的原因,燃料



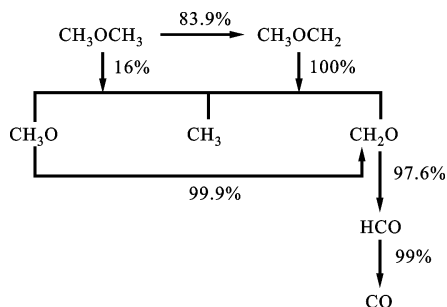
(a) 掺混二甲醚和乙醇对 A1 峰值浓度的影响



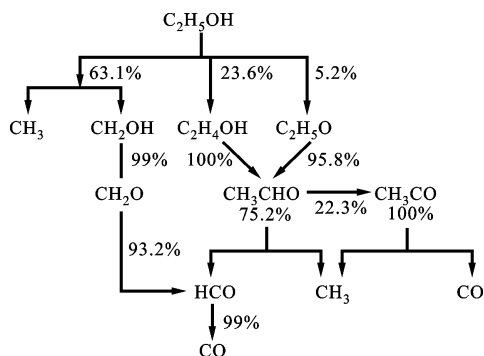
(b) 掺混二甲醚和乙醇对芳香烃峰值浓度的影响

图 5 二甲醚和乙醇对正庚烷燃烧芳香烃浓度的影响

C 的主要迁移路径如图 6 所示。由图 6 可看出:本文条件下二甲醚主要有两条反应路径,约 83.9% DME 会脱氢生成 CH₃OCH₂,另外约 16%的 CH₃OCH₃ 会分解成 CH₃O 和 CH₃,其中 CH₃OCH₂ 又会分解成 CH₂O 和 CH₃,CH₃O 也几乎全部脱氢生成 CH₂O,绝大部分 CH₂O 会生成 HCO 并最终转化成 CO,由于 CO 不能进行逆反应生成烃类,在整个 C 迁移路径中,只有生成 CH₃ 路径中的碳有可能转化成碳烟前驱物并生成颗粒;只有约 18%的燃料 C 可能生成碳烟前驱物。本文条件下乙醇主要有 3 条反应路径,约 63%的乙醇会分解成 CH₂OH 和 CH₃,几乎所有的 CH₂OH 会通过路径 CH₂OH→CH₂O→HCO→CO 最终转化成 CO,约 23.6%的乙醇脱氢生成 C₂H₄OH,还有约 5.2%的乙醇生成 C₂H₅O, C₂H₄OH 和 C₂H₅O 均会异构化成 CH₃CHO, CH₃CHO 又有两条主要的反应路径,约 75.2%的 CH₃CHO 会分解成 HCO 和 CH₃,约 22.3%的 CH₃CHO 会脱 H 变成 CH₃CO,CH₃CO 最终分解成 CO 和 CH₃。乙醇燃料的 C 迁移路径比二甲醚复杂,碳迁移过程中可生成 CH₃ 的路径明显多于二甲醚燃料。在本文研究条件下,乙醇中大约 36%的燃料 C 可能转化成碳烟前驱物,此值高于二甲醚的值,从而解释了乙醇降低 PAH 的能力低于二甲醚的原因。



(a) 二甲醚燃料的 C 迁移路径

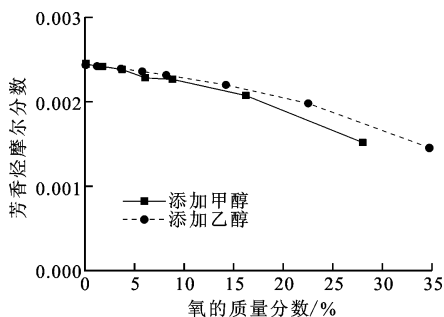


(b) 乙醇燃料的 C 迁移路径

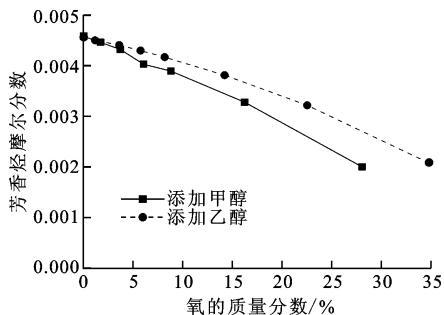
图 6 燃料 C 的主要迁移路径

4 碳链的影响

甲醇($\text{CH}_3\text{-OH}$)和乙醇($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$)具有相同的含氧官能团(OH),只是与 OH 基相连的分别是甲基和乙基,因此这两种燃料被用来研究由于燃料中碳链不同造成的 PAH 生成差异。掺混甲醇和乙醇对正庚烷燃烧芳香烃浓度的影响如图 7 所示,在相同燃料氧含量的条件下,在正庚烷中添加甲醇降低碳烟前驱物的效果要优于添加乙醇的效果。已有研究表明,含氧燃料中的氧原子一旦与碳原子形成稳定的碳-氧键,与氧原子相连的碳原子就不会转化成前驱物,因而可以减少用于生成碳烟的总碳原子量^[9]。甲醇分子中仅有一个碳原子,且直接与氧原子相连,而乙醇分子不仅有一个碳原子与氧原子直接相连,还有一个碳原子与碳原子直接相连,因而其降低 PAH 的能力会低于甲醇。此外,也有研究表明,OH 是促进 CO 氧化成 CO_2 和消耗 PAH、抑制颗粒形成的重要中间基,因此 OH 量的差异也是造成添加不同醇类含氧燃料时 PAH 变化的因素^[10-11]。掺混甲醇和乙醇对正庚烷燃烧 OH 浓度的影响如图 8 所示,在相同燃料氧含量的条件下,在正庚烷中添加甲醇时的 OH 浓度峰值高于添加乙醇时的 OH 浓度峰值,这说明甲醇燃料消耗 PAH、抑制碳烟形成的能力高于乙醇燃料的能力。



(a) 掺混甲醇和乙醇对 A1 峰值浓度的影响



(b) 掺混甲醇和乙醇对芳香烃峰值浓度的影响

图 7 掺混甲醇和乙醇对正庚烷燃烧芳香烃浓度的影响

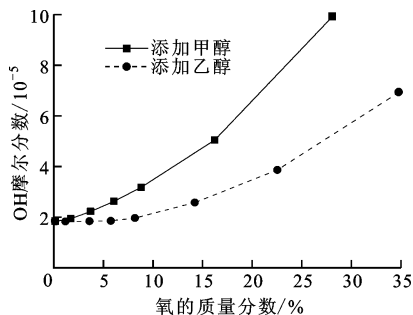


图 8 掺混甲醇和乙醇对正庚烷燃烧 OH 浓度的影响

5 结论

(1) 添加小分子含氧燃料甲醇、二甲醚和乙醇可有效降低正庚烷燃烧过程中的 PAH 生成、抑制碳烟和颗粒的生成。随着含氧燃料量的增加,由于缺氧不能完全氧化的中间产物 C_2H_2 、 C_2H_4 生成量减少,部分碳烟气态前驱物被氧化生成 CO,并且含氧燃料的增加使得燃烧中 OH 基的浓度增加。

(2) 二甲醚和乙醇的含氧量相同,但是由于分子结构中氧原子位置的不同,导致其燃烧过程中燃料 C 的迁移路径不同,最终使得乙醇燃料降低 PAH 的能力低于二甲醚燃料的能力。

(3) 虽然甲醇和乙醇具有相同的含氧官能团 OH,但是甲醇只有 C-O 键,而乙醇既有一个 C-O 键,还有一个 C-C 键,并且掺混甲醇时生成的 OH 浓

(下转第 79 页)