

甲醇空气预混层流燃烧的简化化学反应动力学机理

冉帆, 王锡斌, 朱瑞军, 黄佐华

(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: 基于甲醇氧化的详细反应历程, 利用敏感性分析的方法, 提出了一个用于描述甲醇空气预混层流燃烧速度的包含 18 种组分、28 步基元反应的简化化学反应动力学机理. 研究发现, 在甲醇的氧化过程中, 甲醇的分解反应及 H、OH 等自由基的链锁反应具有十分高的敏感性, 其中 $\text{HCO} + \text{M}$ 和 $\text{H} + \text{O}_2$ 分别是产生 H、OH 自由基的主要反应. 计算结果与实验结果对比表明, 该简化机理可以较合理地模拟当量比为 0.6~1.2 以及不同初始温度下的层流燃烧速度和火焰结构. 与详细机理相比, 该机理更适合与 CFD 三维数值模拟软件耦合.

关键词: 甲醇; 预混层流燃烧速度; 简化化学反应动力学机理; 敏感性分析

中图分类号: TK124 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)09-0027-05

Simplified Chemical Kinetic Mechanism of Premixed Laminar Combustion of Methanol-Air Mixture

RAN Fan, WANG Xibin, ZHU Ruijun, HUANG Zuohua

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

Abstract: On the basis of the detailed chemical kinetic mechanism of methanol oxidation, the simplified chemical kinetic mechanism of methanol including 18 species and 28-step elementary reaction was presented to describe premixed laminar flame speed with sensitivity analysis. It is found that the methanol oxidation exhibits strong sensitivity to the kinetics of methanol decomposition and the chain reaction of radicals such as H and OH, in which $\text{HCO} + \text{M}$ and $\text{H} + \text{O}_2$ are the main reactions to generate H and OH radicals, respectively. The comparison between the calculated results and experimental data shows that the present simplified mechanism could simulate laminar flame speed and flame structure reasonably in the range of equivalence ratios from 0.6 to 1.2 and at different initial temperatures. Compared with the detailed mechanism, the simplified mechanism is more suitable to coupling with three-dimensional CFD models.

Keywords: methanol; premixed laminar flame speed; simplified chemical kinetic mechanism; sensitivity analysis

近年来,随着石油资源的枯竭,寻求新的替代燃料成为世界性的课题,其中甲醇作为一种清洁燃料,具有很大的吸引力. 同样地,人们对预混层流燃烧的研究也予以极大的关注,因为预混层流燃烧是预混湍流燃烧的基础,提供了研究燃烧过程所发生的基元化学反应动力学的可能,是弄清燃烧机理的重要手段^[1]. 目前,国内外对甲醇的燃烧基础性研究逐步

深入,提出了多种甲醇氧化的机理. Norton 等人^[2]采用了当时最新的速率常数及热力学数据,得出了一些不同的甲醇反应路径,并研究了甲醇的高温分解机理. Egolfopoulos 等人^[3]基于其实验结果,提出了一个详细的甲醇氧化机理,并计算了滞燃期,计算值与实验值吻合较好. Li 等人^[4]以 Held 等人的详细机理^[5]为基础,提出了一个包含 84 步基元反应的

甲醇氧化详细机理,并在激波管、流反应器和预混层流火焰上得到验证.然而,上述机理多为详细机理,无法直接应用于发动机和其他燃烧装置中燃烧的计算流体动力学(CFD)三维数值模拟.为了进行甲醇空气预混层流燃烧的基础性研究,并开展甲醇在定容燃烧弹和发动机中燃烧的 CFD 三维数值模拟,预测燃烧过程中有害排放物的生成,本文根据甲醇氧化的详细反应历程(见图 1),构建了一个甲醇空气预混层流燃烧的简化化学反应动力学机理.

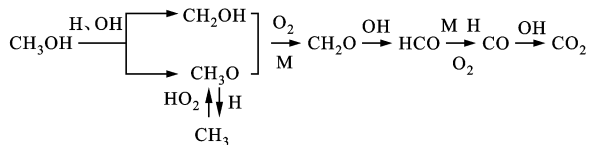


图 1 甲醇氧化的反应历程

1 甲醇空气预混层流火焰的简化化学反应动力学机理

1.1 甲醇空气预混层流火焰模型

一维预混层流火焰针对一无限大平面绝热火焰建立,忽略黏性、体积力、辐射热和壁面的影响,忽略由于浓度梯度引起的热扩散效应,得到主要的控制方程如下:

连续性方程

$$\dot{M} = \rho u A$$

能量方程

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda A \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k h_k W_k = 0$$

组分方程

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A Y_k V_k) - A \dot{\omega}_k W_k = 0$$

$$k = 1, \dots, K_g$$

状态方程

$$\rho = \frac{p \bar{W}}{RT}$$

基元反应的控制方程为阿伦尼乌斯方程

$$k_i = AT^n \exp \left(\frac{-E_A}{RT} \right)$$

式中: x 为空间坐标; $\dot{M}$ 为质量流量(与 x 独立); T 为温度; Y_k 为组分 k 的质量分数; p 为压力; u 为混物流速; ρ 为密度; W_k 为组分 k 的摩尔质量; $\bar{W}$ 为混合物的平均摩尔质量; R 为普适气体常数; λ 为混合物的导热系数; c_p 为混合物的比定压热容; c_{pk} 为

组分 k 的比定压热容; $\dot{\omega}_k$ 为单位容积组分 k 的反应速率; h_k 为组分 k 的比热焓; V_k 为组分 k 的扩散速率; A 为火焰传播的横截面积; k_f 为基元反应速率.

将坐标系固定在火焰前锋面上,定义火焰前锋面反应区相对于未燃混合气的移动速度为层流燃烧速度,此时温度和主要组分的梯度在各自的边界层处趋近于 0.

计算采用美国 Sandia 国家实验室开发的大型气相化学和等离子体动力学的化学反应分析软件 CHEMKIN II 软件包中的 Premixed 模块,并调用 Senkin 代码进行敏感性分析.该模块一般采用 SIMPLE 算法和网格修正法结合的方法来进行计算.将控制方程在一个较粗的网格上进行求解,一旦解达到了收敛条件,则自动产生一个新的网格.这样,计算在越来越细的网格上进行,直至最终所有的误差要求都满足.

本文以甲醇空气预混反应的 Li 机理^[4](20 种组分、84 步基元反应)为基础,针对一维层流火焰传播条件(初始条件 $p_0 = 0.1$ MPa, $T_0 = 298$ K, $\Phi = 1.0$)进行敏感性分析(见图 2),得到一个包含 18 种组分、28 步基元反应的甲醇空气简化化学反应动力学机理(下文简称 18-28 机理),如表 1 所示.其中所有基元反应的速率常数均取自 Li 机理.

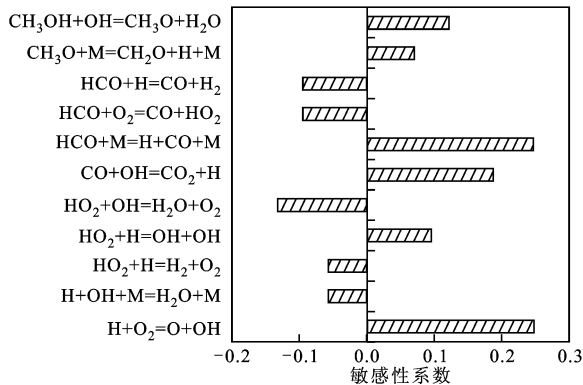
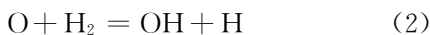


图 2 Li 机理中敏感性系数较大的反应

1.2 简化反应机理中各主要基元反应分析

H_2/O_2 的反应为一链反应,反应速率极快,通过链的传播与分支,可以得到 H、OH 等相关的自由基,主要的反应如下

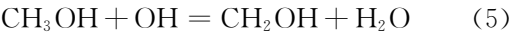
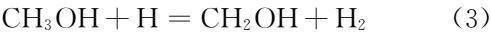


上述链反应生成了 OH、H、O 等对于甲醇氧化最重要的自由基,这些处于激发态的自由基攻击甲醇分子,使得甲醇分子发生以下脱氢反应

表 1 甲醇空气简化化学反应动力学机理

序号	基元反应	$A/\text{cm}\cdot\text{mol}\cdot\text{s}$	n	$E_{\text{A}}/\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	$\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$	3.55×10^{15}	-0.4	16 600
2	$\text{O}+\text{H}_2=\text{OH}+\text{H}$	5.08×10^4	2.7	6 290
3	$\text{H}+\text{OH}+\text{M}=\text{H}_2\text{O}+\text{M}$	3.80×10^{22}	-2.0	0
4	$\text{HO}_2+\text{H}=\text{H}_2+\text{O}_2$	1.66×10^{13}	0.0	823
5	$\text{HO}_2+\text{H}=\text{OH}+\text{OH}$	7.08×10^{13}	0.0	295
6	$\text{HO}_2+\text{O}=\text{O}_2+\text{OH}$	3.25×10^{13}	0.0	0
7	$\text{HO}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	2.89×10^{13}	0.0	-497
8	$\text{HO}_2+\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$	4.20×10^{14}	0.0	12 000
9	$\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})=\text{OH}+\text{OH}(+\text{M})$	k_{∞}	0.0	48 400
		k_0	0.0	45 500
10	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$	2.41×10^{13}	0.0	3 970
11	$\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$	2.23×10^5	1.9	-1 160
12	$\text{HCO}+\text{M}=\text{H}+\text{CO}+\text{M}$	4.75×10^{11}	0.7	14 900
13	$\text{HCO}+\text{O}_2=\text{CO}+\text{HO}_2$	7.58×10^{12}	0.0	410
14	$\text{HCO}+\text{H}=\text{CO}+\text{H}_2$	7.23×10^{13}	0.0	0
15	$\text{HCO}+\text{OH}=\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	3.02×10^{13}	0.0	0
16	$\text{HCO}+\text{HO}_2=\text{CO}_2+\text{OH}+\text{H}$	3.00×10^{13}	0.0	0
17	$\text{HCO}+\text{CH}_3=\text{CO}+\text{CH}_4$	1.20×10^{14}	0.0	0
18	$\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}=\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$	3.43×10^9	1.2	-447
19	$\text{CH}_3+\text{HO}_2=\text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$	2.41×10^{10}	0.8	-2 330
20	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}=\text{CH}_3+\text{OH}$	9.64×10^{13}	0.0	0
21	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2$	2.41×10^{14}	0.0	5 020
22	$\text{CH}_3\text{O}+\text{M}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}+\text{M}$	8.30×10^{17}	-1.2	15 500
23	$\text{CH}_3\text{O}+\text{H}=\text{CH}_3+\text{OH}$	3.20×10^{13}	0.0	0
24	$\text{CH}_3\text{O}+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2$	9.03×10^{13}	0.0	12 000
25	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}=\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2$	3.20×10^{13}	0.0	6 100
26	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{OH}=\text{CH}_3\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	1.00×10^6	2.1	497
27	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{OH}=\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$	7.10×10^6	1.8	-596
28	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{HO}_2=\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2$	3.98×10^{13}	0.0	19 400

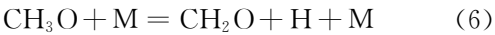
注:基元反应的控制方程为 $k_{\text{f}}=AT^n\exp(-E_{\text{A}}/RT)$,其中 k_{f} 为反应速率常数, A 为指前因子, T 为反应温度, n 为温度指数, E_{A} 为活化能(模拟程序中使用的单位是 $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$), R 为普适气体常量.



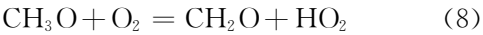
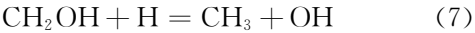
分别生成 CH_2OH 和 CH_3O .

式(4)和式(5)是很重要的分支反应, CH_3OH 大约有 46%~66% 与 OH 反应生成 CH_2OH 和 CH_3O . 随着当量比的增大, CH_3OH 与 H 的提取反应变得更为重要. 在当量比为 1.4 的时候, CH_3OH 大约有 35% 与 H 发生反应^[4], 剩余的与 HO_2 等自由基反应. 当量比为 1.0 时, 式(4)有很大的敏感性, 因为该反应生成 CH_3O , 通过式(6)将生成大量的 H 自由基, 而 H 自由基相对分子质量小, 扩散速率高, 是反应中最为活跃的物质, 对反应的影响很大. 通过

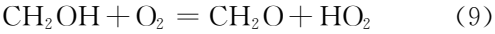
敏感性分析可知, 下式在 CH_3O 的脱氢反应中是非常重要的反应路径, 反应式如下



CH_3O 主要生成 CH_2O , 而在高当量比下, 式(7)是 CH_3 的重要来源^[5], 故保留了该步反应. 式(8)生成 HO_2 , HO_2 将与 H 、 OH 、 O 等自由基反应, 生成稳定的分子如 H_2 、 O_2 和 H_2O 等, 终止链反应的进行, 反应式如下



CH_2OH 主要通过式(9)与氧气进行脱氢反应, 生成 CH_2O (甲醛), 反应式如下

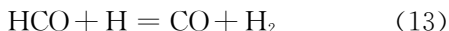
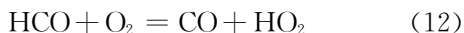
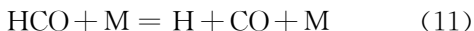


CH_2O 主要通过下式与 OH 进行脱氢反应



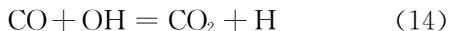
在 Li 机理中, 可以看到 CH_2O 还与 H 、 M 、 HO_2 等发生脱氢反应生成 HCO , 且分别在流反应器和激波管内得到了证实^[4], 但通过敏感性分析, 发现 CH_2O 与 OH 的反应在层流燃烧速度的计算中起到了更重要的作用。

CH_2O 生成 HCO 之后, HCO 将发生自身热裂解并与 O_2 、 H 、 OH 以及 CH_3 等反应生成 CO , 反应式如下



这是因为 HCO 中的 H 原子约束能较低, 极易与其他的自由基发生离解反应, 其中式(11)~式(13)为最主要的反应, 式(11)的敏感性系数为正且非常大, 说明 HCO 的热裂解反应非常剧烈, 并生成大量的 H 自由基, 导致火焰中的 H 自由基的浓度非常大, 且 CO 主要由该反应生成。经研究表明, HCO 的分解反应是整个反应中主要产生 H 自由基的反应^[5]。

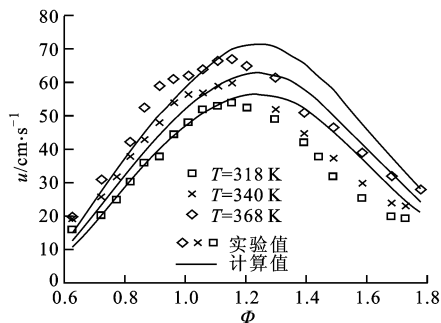
式(14)的敏感性系数很大, 同时也是 CO 生成 CO_2 的重要途径。经研究表明, 该反应也产生大量的 H 自由基^[4]



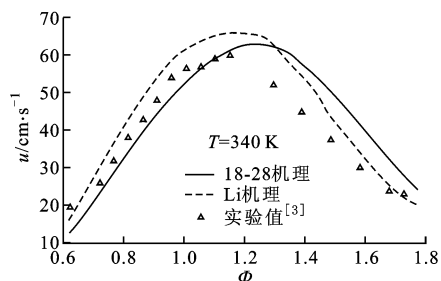
2 简化机理与实验结果、详细机理的对比分析

Egolfopoulos 等人^[3]使用激光多普勒测速仪在对冲绝热火焰上测定了甲醇在初始温度分别为 318、340、368 K, 常压, 不同当量比 Φ 下的层流燃烧速度。将用简化机理计算得到的甲醇层流燃烧速度 u 与该实验值进行了比较, 结果见图 3a。

由图 3a 可见, 18-28 机理的计算值在中低当量比处与 Egolfopoulos 等人^[3]测定的实验值较为吻合, 只是在层流燃烧速度出现最大值处计算值的当量比略大于实验值, 约为 1.2, 而实验值约为 1.15。图 3b 显示了温度为 340 K 时 18-28 机理、Li 机理的计算值与 Egolfopoulos 等人^[3]测定的燃烧速度的实验值的比较, 可以看出在稀混合气燃烧时, 两种机理的计算值与实验值都非常接近, 由 18-28 机理计算出的层流燃烧速度略低于实验值, 但很明显比 Li 机理的计算值更加接近实验值, 说明 18-28 机理能



(a) 18-28 机理计算值与实验值的比较



(b) 18-28 机理计算值与 Li 机理计算值的比较

图3 甲醇空气预混层流燃烧速度随当量比的变化

更好地预测中低当量比下甲醇空气预混层流燃烧的情况。同样可以看到, 在高当量比下 18-28 机理的计算值与实验值相差较大, 这是因为高当量比下燃料量相对增多, 导致燃烧恶化, 实验的不确定度增加, 且实验环境为非绝热状态而引起的。

图 4 显示了火焰前锋内燃烧温度和各主要中间基的变化情况, 由于火焰前锋的宽度和表面曲率很小, 可以认为在火焰前锋内温度和中间基摩尔分数只是火焰前锋宽度 x 的函数。由此可见, 18-28 机理与 Li 机理吻合较好。 CH_2O 的浓度比 Li 机理计算值略高, 这主要是因为 18-28 机理略去了较多的关于 CH_2O 的反应, 包括生成反应和消耗反应, 尤其忽略了其与 H 、 O 以及其他中间基的脱氢反应而导致的。同样可知, 由于 18-28 机理仅仅保留了式(14), 忽略了其他的 CO 消耗的路径, 从而导致 CO 氧化的量减少, 排放的量增高。

由图 4 可看出, 18-28 机理与 Li 机理的温度曲线变化趋势吻合较好, 仅在温升的初始区域(滞燃期)温度上升较慢, 在急燃期内的温度变化完全一致, 但 18-28 机理的温度峰值略低。这主要是因为该机理做了大量的简化, 略去了很多的中间基例如 CH 、 CH_2 等, 降低了层流燃烧速度所致。

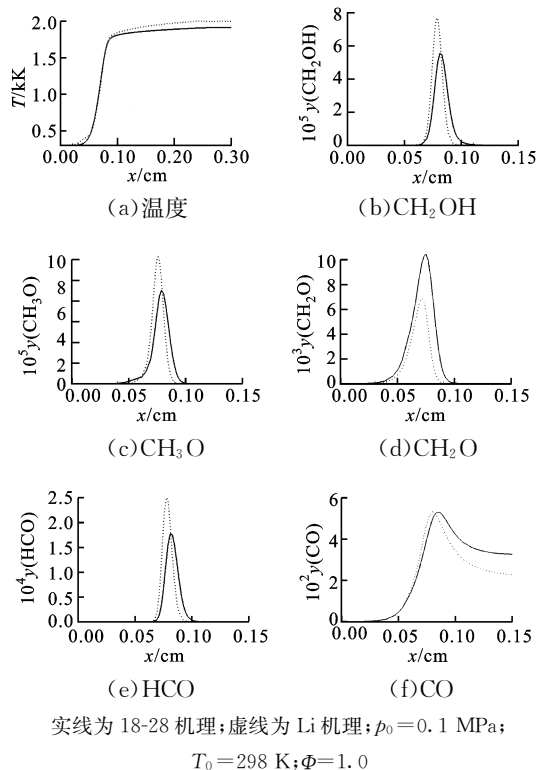


图4 燃烧温度和主要中间基的比较

图5为使用18-28机理和Li机理模拟得到的反应物和最终产物的变化历程。由图可知,两种机理模拟得到的结果较为吻合。

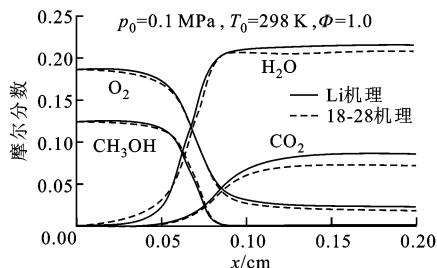


图5 反应物和最终产物的比较

3 结 论

(1)利用敏感性分析的方法,去除了详细机理中

不重要的组分及基元反应,提出了由18种组分、28步基元反应组成的甲醇空气预混层流燃烧的简化化学反应动力学机理。

(2)在甲醇的氧化过程中,甲醇的分解反应及H、OH等自由基的链锁反应具有十分高的敏感性。式(11)和式(1)分别是产生H、OH自由基的主要反应。

(3)在当量比为0.6~1.2时,不同初始温度下,该简化机理能较为合理地计算出甲醇空气预混层流燃烧速度。

(4)计算温度曲线以及各组分的反应历程与详细机理较为吻合,说明该简化机理能较为准确地预测甲醇空气预混层流燃烧的火焰结构特征,因而能够与CFD三维数值模拟软件进行耦合计算。

参考文献:

- [1] 蒋德明. 内燃机燃烧与排放学[M]. 西安:西安交通大学出版社, 2001.
- [2] NORTON T S, DRYER F L. Some new observations on methanol oxidation chemistry [J]. Combustion Science and Technology, 1989, 63(1):107-129.
- [3] EGOLFOPOULOS F N, DU D X, LAW C K. A comprehensive study of methanol kinetics in freely-propagating and burner-stabilized flames, flow and static reactors, and shock tubes [J]. Combustion Science and Technology, 1992, 83(1):33-75.
- [4] LI J, ZHAO Z W, KAZAKOV A, et al. A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH_2O , and CH_3OH combustion [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2007, 39(3):109-136.
- [5] HELD T J, DRYER F L. A comprehensive mechanism for methanol oxidation [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1998, 30(11):805-830.

(编辑 王焕雪)

【本刊相关文献链接】

高辛烷值燃料-空气预混层流燃烧特性研究. 西安交通大学学报, 2009, 43(5):26-30.

天然气掺氢配合废气再循环发动机燃烧过程的数值模拟. 西安交通大学学报, 2009, 43(5):22-25.

液化石油气-氢气-空气层流燃烧特性的研究. 西安交通大学学报, 2008, 42(9):1081-1085.

二甲醚-氢气-空气混合气预混燃烧的实验研究. 西安交通大学学报, 2008, 42(5):542-545.

甲醇缸内直喷发动机的燃烧特性. 西安交通大学学报, 2008, 42(11):1372-1376.

甲醇-汽油混合燃料对汽油机性能和排放的影响. 西安交通大学学报, 2006, 40(1):1-4.