

柴油 - 天然气 - 氢气三燃料化学反应机理研究

秦文瑾^{*#}, 景瑞雄, 王家富, 严俊

上海理工大学机械工程学院, 上海

收稿日期: 2022年12月1日; 录用日期: 2023年1月9日; 发布日期: 2023年1月16日

摘要

本文为了探究RCCI三燃料(柴油 - 天然气 - 氢气)燃烧领域中, 特定两组化学反应机理对于真实燃烧情况的预测合理性, 对三燃料燃烧化学反应机理进行数值模拟研究, 对比了不同机理对于正庚烷, 天然气, 氢气点火延迟时间和层流火焰速度的模拟结果, 发现143-746机理在对正庚烷、氢气的层流火焰速度和对天然气、正庚烷的点火延迟时间方面的模拟效果更好, 76-464机理在天然气层流火焰速度方面优于143-746机理, 对氢气点火延迟时间的模拟方面二者与实验值的偏差程度类似, 区别并不明显。综合考虑认为143-746机理更适合应用在RCCI三燃料燃烧的相关研究中。

关键词

三燃料燃烧, 大涡模拟, 燃烧机理, 点火延迟时间, 层流火焰速度

Study on the Chemical Reaction Mechanism of Diesel-Natural Gas-Hydrogen Three Fuels

Wenjin Qin^{*#}, Ruixiong Jing, Jiafu Wang, Jun Yan

School of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Dec. 1st, 2022; accepted: Jan. 9th, 2023; published: Jan. 16th, 2023

Abstract

In order to explore the rationality of the prediction of the real combustion situation of specific two groups of chemical reaction mechanisms in the field of RCCI three-fuel (diesel-natural gas-hydrogen) combustion, this paper conducts numerical simulation research on the chemical reaction mechanism of three-fuel combustion, compares the simulation results of different mechanisms for

^{*}第一作者。

[#]通讯作者。

n-heptane, natural gas and hydrogen ignition delay time and laminar flow flame velocity, and finds that the 143-746 mechanism has a better simulation effect in the laminar flow flame velocity of n-heptane and hydrogen and the ignition delay time of natural gas and n-heptane. The 76-464 mechanism is superior to the 143-746 mechanism in terms of natural gas laminar flow flame velocity, and the simulation of hydrogen ignition delay time has a similar degree of deviation from the experimental value, and the difference is not obvious. Based on comprehensive consideration, it is believed that the mechanism of 143-746 is more suitable for the research of RCCI three-fuel combustion.

Keywords

Three-Fuel Combustion, Large Vortex Simulation, Combustion Mechanism, Ignition Delay Time, Laminar Flow Flame Velocity

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

RCCI 被称为反应活性控制压燃, 是在 HCCI (均质充量压燃)、PCCI (预混合压燃)基础上提出的一种能够在更大的转速范围和更复杂的负荷条件下实现内燃机高效燃烧的先进燃烧方式, 实现原理是通过控制不同活性的燃料喷射比例和喷油着火时刻来达到在不同工况下清洁高效燃烧的目的。其中氢气优秀的燃烧特性促使其被应用于发动机中, 主要用法是掺入到天然气或柴油中, 来改善燃烧状况, 降低污染物排放, 弥补原本燃烧速度慢、热效率低等缺点, 此种燃烧方式即为氢气的掺混燃烧[1], 是一种改善柴油/天然气发动机性能的有效方式。燃烧机理对于 RCCI 三燃料燃烧的预测效果能够充分反应机理的准确性, 在相关领域中, Robbio 等[2]对 Williams [3]提出的 CH₄ 燃烧反应机理在天然气和柴油双燃料模式下的单缸柴油机中进行了数值模拟, 模拟结果表明由 9 个反应组成的 CH₄ 反应机理能够实现模拟计算时间较短的同时模拟结果的准确性较为良好。Li 和 Gatts 等人[4]在高负载条件下, 纯柴油燃烧转换为氢气, 正庚烷, 天然气三燃料燃烧之后, 对气体排放方面进行了研究, 同时针对发动机负载及转速的变化对加入的天然气等的影响展开了相关试验研究。结果表明, 当进气混合物中氢气和天然气的体积分数分别达到 4%和 3%时, 氢气和甲烷的排放量达到最大值, 气体燃料的燃烧效率开始显著提高。Dhole 等人[5]以某 4 缸柴油机为研究对象, 对不同燃料组成的燃烧特性开展了相关试验研究, 结果发现, 当只使用氢气作为第二燃料(第一燃料为柴油)且氢气占燃料总量的 20%时, 热效率提高了 7%, 相比纯柴油状态, 未燃 HC 和 CO 排放增加, NO_x 和 Soot 排放降低。张韦等[6]将简化天然气 GRI3.0 机理与柴油替代机理、氢气燃烧机理组合, 同时耦合了污染物生成机理, 构建出一个包含 79 种组分和 244 步反应的三燃料燃烧和排放机理, 使用该机理进行数值模拟验证, 结果表明新构建的柴油 - 天然气 - 氢气混合燃料燃烧机理在一定的当量比范围内能够准确预测柴油、天然气和氢气三种单一燃料的滞燃期和污染物排放, 此外, 通过计算, 发现模拟结果与实验值较为吻合, 表明新建立的三燃料机理较为合理。

可以看到, 研究者们通过实验或者数值模拟的方法, 对 RCCI 三燃料的燃烧机理进行了不同程度地研究, 均取得了丰富的研究成果, 但是在对比不同燃烧机理预测效果方面, 特别是对于燃烧时点火延迟时间和层流火焰速度方面, 还需进一步进行研究, 研究中使用较多的柴油 - 天然气双燃料燃烧机理有 Huang 等人[7]提出的包含 143 种组分 746 步反应的 GXU 机理和 Rahimi 等人[8]提出的包含 76 种组分 464

步反应的柴油 - 天然气双燃料机理, 这两种机理均包含氢气成分以及相关反应, 可作为三燃料燃烧机理使用。本文将基于这两个燃烧机理, 通过数值模拟来比较这两个机理对柴油、天然气、氢气燃烧时的点火延迟时间和层流火焰速度的预测差异性, 与实验数据及权威机理计算数据进行比较, 有效评估两种机理的预测合理性。

2. 理论模型

2.1. 点火延迟时间计算模型

点火延迟时间决定了燃料的混合时间, 影响燃料组分的分布, 与后续燃料燃烧状况及排放特性直接相关。对于特定工况下的可燃混合物, 进行点火之后会出现化学反应快速增加, 可见光辐射迅速增大, 温度急剧上升等现象[9]。对于碳氢化合物而言, 物质的点火延迟时间可以用 Arrhenius 公式表示:

$$t_{ign} = A[Fuel]^{\alpha} [O_2]^{\beta} [M]^{\gamma} e^{(-E/RT)} \quad (1)$$

式中, A 表示指前因子, $[Fuel]$ 、 $[O_2]$ 、 $[M]$ 分别表示燃料, 氧化剂, 惰性气体的摩尔占比, α 、 β 、 γ 分别表示三者对于延迟时间的影响因子, E 为活化能, R 为摩尔气体常数, T 为点火温度。

2.2. 层流火焰速度计算模型

层流火焰速度是决定混合物燃烧特性的重要参数之一, 可以表征多数预混火焰现象, 通过对比实验测量值与数值模拟得到的层流火焰速度, 可以有效验证化学反应机理的合理性。

对于层流火焰速度的计算, 本研究采用 CHEMKIN PRO 中的 Premixed Laminar Flame-Speed Calculation 模块[10]。模型中需要计算的方程分别为: 连续方程, 组分守恒方程, 能量守恒方程。

连续方程:

$$\dot{M} = \rho u A \quad (2)$$

组分守恒方程:

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx}(\rho A Y_k V_k) - A \dot{\omega}_k W_k = 0 (k = 1, \dots, K_g) \quad (3)$$

能量守恒方程:

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{C_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda A \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A}{C_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k C_{pk} \frac{dT}{dx} + \frac{A}{C_p} \sum_{k=1}^K \omega_k h_k W_k = 0 \quad (4)$$

式中, \dot{M} 表示质量流率, Y_k 表示各个物种的质量分数, x 表示空间坐标, ρ 表示密度, V_k 表示各个物种的扩散速度, A 表示传播中火焰的横截面积, u 表示气体速度, $\dot{\omega}_k$ 表示各个物种单位体积反应的摩尔生成率, W_k 表示各个物种的摩尔质量, C_p 表示混合物在定压条件下的比热, λ 表示混合物的热传导系数, T 表示气体环境的温度, C_{pk} 表示每种组分的定压比热容, h_k 表示各个物种的比焓。

2.3. 燃烧模型

对于燃料燃烧过程的模拟, 本研究采用 SAGE 详细化学反应求解方法[11], 通过直接求解 CHEMKIN 格式的燃料燃烧化学反应机理来模拟燃料燃烧过程, 关于其中的多步化学反应机理可表示为:



式中, $v'_{m,r}$ 、 $v''_{m,r}$ 分别表示组分 m 的第 r 个反应中正向和逆向反应的当量系数, χ_m 表示组分 m 的化学反应方程式, R 表示总反应数。组分 m 的净生成率 $\dot{\omega}_m$ 可表示为:

$$\dot{\omega}_m = \sum_{r=1}^R (v_{m,r}'' - v_{m,r}') q_r, \quad m=1,2,\dots,M \quad (6)$$

式中, M 表示组分总数, q_r 表示第 r 个反应的反应速率, 其表达式如下:

$$q_r = k_{fr} \prod_{m=1}^M [X_m]^{v_{m,r}'} - k_{rr} \prod_{m=1}^M [X_m]^{v_{m,r}''} \quad (7)$$

式中, X_m 表示组分 m 的摩尔占比, k_{fr} 、 k_{rr} 分别表示第 r 个反应的正向和逆向反应速率常数。

在 SAGE 详细化学反应求解法中, k_{fr} 可以通过 Arrhenius 公式计算得出, k_{rr} 可以进一步通过 k_{fr} 导出, 二者的表达式如下:

$$k_{fr} = A_r T^{b_r} e^{\left(-\frac{E_r}{R_u T}\right)} \quad (8)$$

$$k_{rr} = \frac{k_{fr}}{K_{cr}} \quad (9)$$

式中, A_r 表示指前因子, b_r 表示温度指数, E_r 表示活化能, R_u 表示通用气体常数, T 表示气体温度, K_{cr} 表示化学平衡系数, 可以通过热力学性质计算得出。

3. 结果与讨论

3.1. 点火延迟时间验证

针对本研究的内容, 使用两个机理分别对正庚烷(柴油的主要成分)、天然气以及氢气进行点火延迟时间的模拟计算, 对比验证各机理的预测准确性。

3.1.1. 正庚烷点火延迟时间验证

根据 Shen 等人[12]的正庚烷点火延迟时间的实验研究来设置模拟工况, 包括温度、压力、当量比等条件均与实验数据保持一致, 模拟设置的工况点如表 1 所示, 分别采用这两个机理来模拟计算正庚烷点火延迟时间, 验证对比了当量比 $\varphi=0.5$ 和 $\varphi=1.0$ 时不同温度、压力下的使用两种机理模拟的正庚烷点火延迟时间以及与实验数据的差异性, 结果如图 1 所示。从图中可以看出, 在 $\varphi=0.5$ 和 $\varphi=1.0$ 的条件下, 143-746 机理的模拟结果相较于 76-464 机理更接近实验值, 因此 143-746 机理对正庚烷点火延迟时间的模拟更准确。

Table 1. Scenario point parameters for simulation settings

表 1. 模拟设置的工况点参数

当量比	$\varphi=0.5$		$\varphi=1.0$	
	温度/K	压力/atm	温度/K	压力/atm
1	1063	14.9	809	10.8
2	1101	12.7	972	11.8
3	1224	11.8	1096	11.9
4	873	40.7	1196	12.3
5	944	44.3	788	49.2
6	1014	47.3	899	46.4
7	1110	51.6	991	50.3
8	1161	46.2	1022	45.0

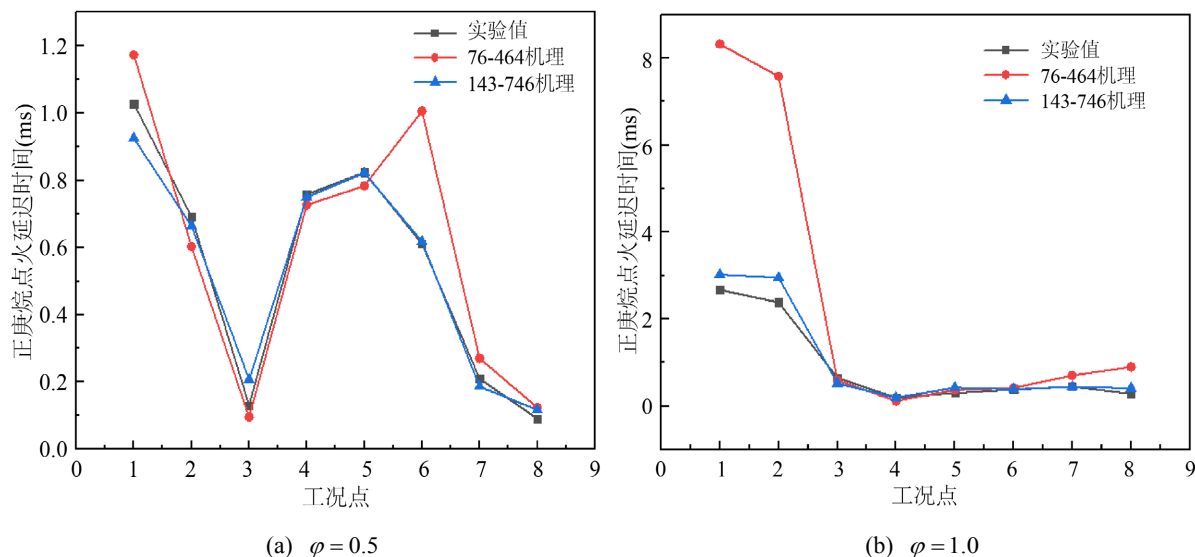


Figure 1. Ignition delay time of n-heptane under different working conditions

图 1. 不同工况下正庚烷点火延迟时间

3.1.2. 天然气点火延迟时间验证

天然气点火延迟时间的验证选择以天然气 NUIG 详细机理作为基准进行对比, 以确定这两种机理对天然气点火延迟时间模拟的准确性。图 2 展示了当量比 $\phi = 0.5$ 、压力 $P = 10$ bar 和 $\phi = 1.0$ 、 $P = 30$ bar 条件下, 体积分数比为甲烷 0.7:乙烷 0.2:丙烷 0.1 的天然气在 NUIG 详细机理模拟下的点火延迟时间与两种备选机理模拟的点火延迟时间对比。由图可得, $\phi = 1.0$ 、 $P = 30$ bar 条件下, 76-464 机理的天然气点火延迟时间与 NUIG 详细天然气机理的点火延迟时间相比明显偏大, 尤其是温度较低时(低于 1000 K); 而 143-746 机理的模拟结果相较于 NUIG 详细机理虽然也偏大, 但是其偏差值较小。因此可以认为 143-746 机理对天然气点火延迟时间的模拟更准确。

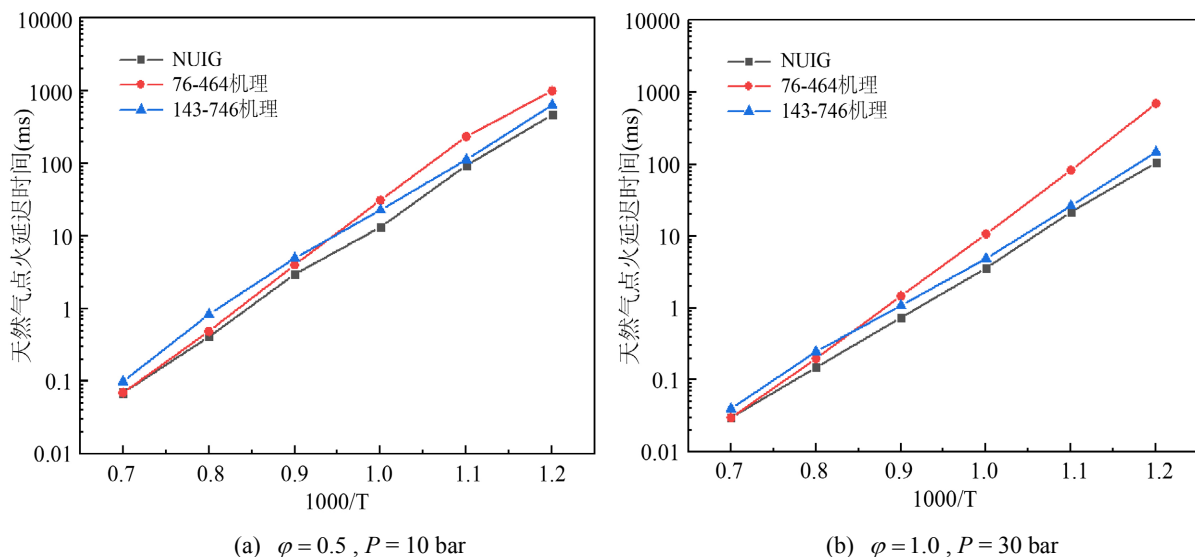


Figure 2. Natural gas ignition delay time under different operating conditions

图 2. 不同工况下天然气点火延迟时间

3.1.3. 氢气点火延迟时间验证

根据 Zhang 等人[13]的实验研究数据来对比两种机理模拟氢气点火延迟时间的差异性,从而确定二者的预测准确性。图 3 展示了 $\phi = 0.5$ 、 $P = 0.5$ MPa 及 $\phi = 0.5$ 、 $P = 1.0$ MPa 下两种机理模拟的氢气点火延迟时间与实验测得的氢气点火时间的对比情况。从图中可以看出两种机理模拟的氢气点火延迟时间十分接近且均与实验值存在一定偏差,尤其是温度较高时偏差更明显。从偏差程度上看 76-464 机理的模拟结果与实验值的偏差相对小些,但优势并不明显。因此两种机理对氢气点火延迟时间的模拟效果差别不大,76-464 机理模拟效果较好。

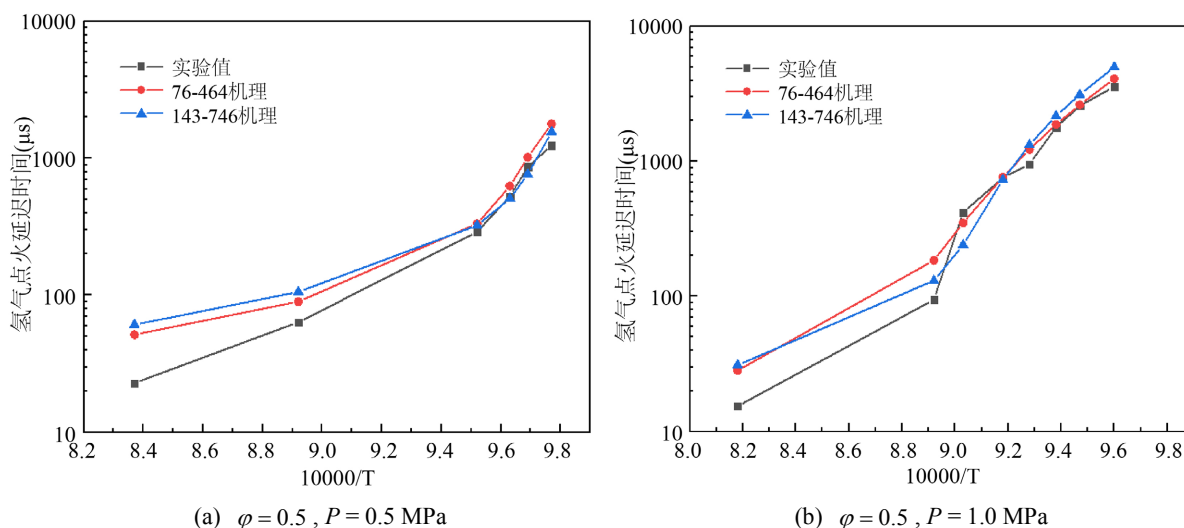


Figure 3. Hydrogen ignition delay time under different working conditions

图 3. 不同工况下氢气点火延迟时间

3.2. 层流火焰速度验证

3.2.1. 正庚烷层流火焰速度验证

层流火焰速度计算方面,采用 CONVERGE 软件自带的 Chemistry 模块中的一维层流火焰计算工具。根据 Lipzig 等[14]的正庚烷层流火焰速度实验研究设置模拟工况,对比两个机理模拟的正庚烷层流火焰速度的准确性。图 4 为 $P = 1$ bar、 $T = 298$ K 和 $P = 1$ bar、 $T = 338$ K 条件下一系列当量比工况下的正庚烷层流火焰速度对比。从图中可以看出 143-746 机理的模拟结果始终只是略小于实验值,并且与实验值的偏差不大;而 76-464 机理的模拟结果要远小于实验值,偏差较大。因此,可以认为 143-746 机理对正庚烷层流火焰速度的模拟效果更好。

3.2.2. 天然气层流火焰速度验证

根据 Rozenchan 等人[15]的实验研究设置模拟工况对天然气的主要成分甲烷进行层流火焰速度的对比验证,以此来确定两个备选机理在模拟天然气层流火焰速度时的差异性。图 5 为 $P = 40$ atm、 $T = 298$ K 和 $P = 60$ atm、 $T = 298$ K 条件下不同当量比工况的甲烷层流火焰速度对比。从图中可以看出 143-746 机理模拟的甲烷层流火焰速度远大于实验值,76-464 机理的模拟结果虽然同样与实验值有所偏差,但偏差程度上 76-464 机理的更小。因此可以认为 76-464 机理对甲烷层流火焰速度的模拟效果更好。

3.2.3. 氢气层流火焰速度验证

根据 Chen 等[16]的氢气层流火焰速度实验研究设置模拟工况来验证比较两种备选机理对氢气层流火

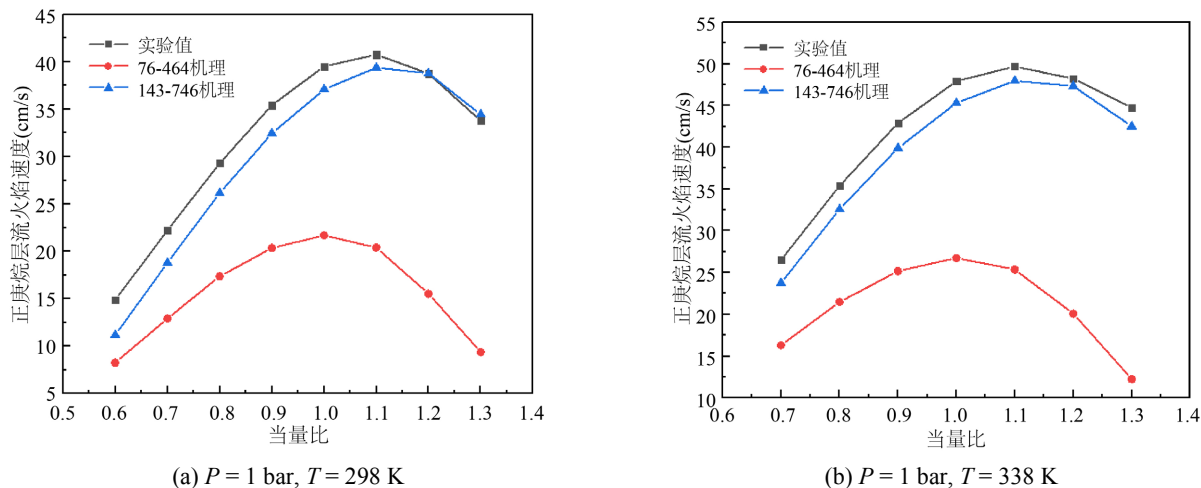


Figure 4. The laminar flame velocity of n-heptane under different working conditions
图 4. 不同工况下正庚烷层流火焰速度

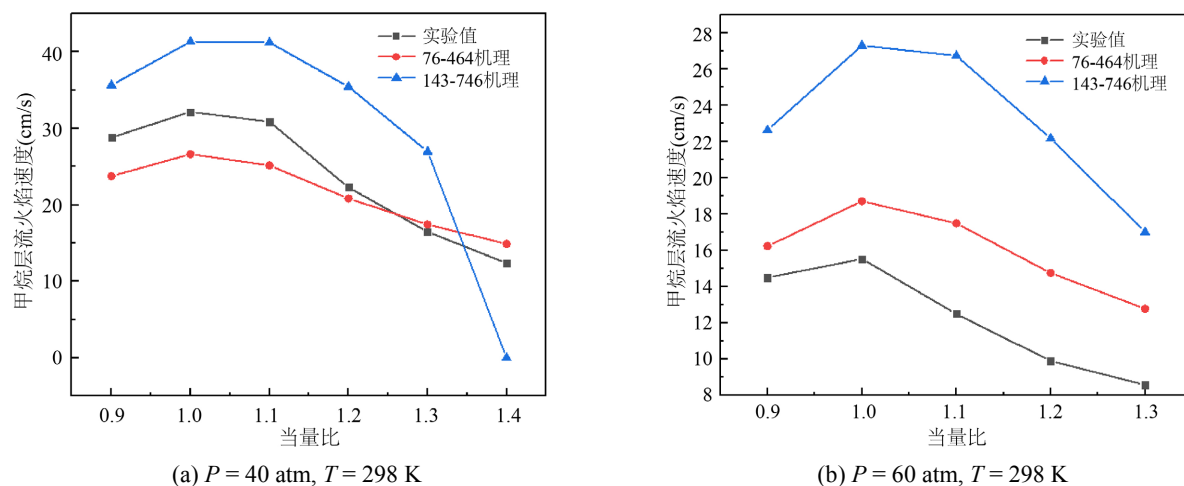


Figure 5. Methane laminar flame velocity under different working conditions
图 5. 不同工况下甲烷层流火焰速度

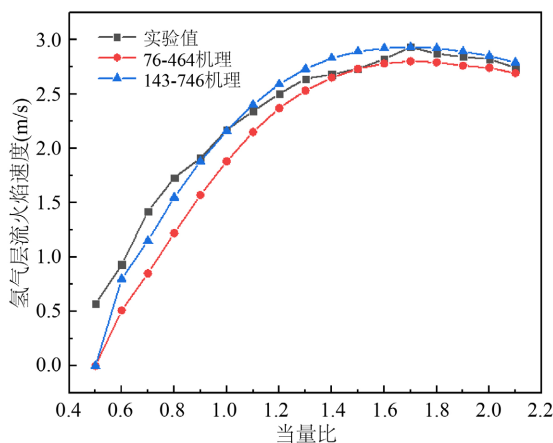


Figure 6. $T=293\text{ K}$, $P=1\text{ atm}$, Laminar flow flame velocity of hydrogen under different equivalent ratio conditions
图 6. $T=293\text{ K}$, $P=1\text{ atm}$ 不同当量比工况下的氢气层流火焰速度

焰速度的模拟情况。图 6 为 $T = 293 \text{ K}$ 、 $P = 1 \text{ atm}$ 一系列当量比工况下的氢气层流火焰速度的对比，从图中可以看出 76-464 机理的模拟结果始终小于实验值，143-746 机理的模拟结果在当量比较小时(1.0 以下)小于实验值，当量比较大时大于实验值，且与实验值的偏差相较于 76-464 机理更小。因此，143-746 机理对氢气层流火焰速度的模拟效果比 76-464 机理稍好。

4. 结论

本文为了对比 RCCI (反应活性控制压燃)三燃料燃烧机理领域中两种备选机理(143-746 机理，76-464 机理)对于真实燃烧情况的预测效果，对正庚烷，天然气，氢气三种成分的点火延迟时间和层流火焰速度进行了模拟计算，得出以下结论：

- 1) 143-746 机理对正庚烷、天然气的点火延迟时间及正庚烷、氢气的层流火焰速度的模拟效果更好。
- 2) 76-464 机理仅在天然气层流火焰速度这一项明显优于 143-746 机理，而对于氢气点火延迟时间的模拟二者与实验值的偏差程度类似，区别并不明显。
- 3) 综合考虑各项计算结果的差异性，可以认为 143-746 机理更适合应用在 RCCI 三燃料燃烧的相关研究中。

参考文献

- [1] 张保良. 车用替代燃料及发展研究[J]. 中原工学院学报, 2021, 32(4): 16-21.
- [2] De Robbio, R., Cameretti, M.C. and Tuccillo, R. (2020) Ignition and Combustion Modelling in a Dual Fuel Diesel Engine. *Propulsion and Power Research*, **9**, 116-131. <https://doi.org/10.1016/j.jprr.2020.02.001>
- [3] Sánchez, A.L. and Williams, F.A. (2014) Recent Advances in Understanding of Flammability Characteristics of Hydrogen. *Progress in Energy and Combustion Science*, **41**, 1-55. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2013.10.002>
- [4] Li, H.L., Gatts, T., Liu, S., et al. (2018) An Experimental Investigation on the Combustion Process of a Simulated Turbocharged Spark Ignition Natural Gas Engine Operated on Stoichiometric Mixture. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, **140**, Article ID: 091504. <https://doi.org/10.1115/1.4038692>
- [5] Dhole, A., Bhattacharya, A., de Kloe, R., et al. (2022) Orientation Dependent Interface Morphology and Oxide Stability in a Commercial Niobium Alloy: Explaining Experimental Results with Density Functional Theory. *Acta Materialia*, **229**, Article ID: 117793. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117793>
- [6] 张韦, 常少月, 陈朝辉, 陈贵升. DNH 三燃料简化化学动力学机理的构建与验证[J]. 燃烧科学与技术, 2017, 23(4): 331-338.
- [7] Huang, H.Z., Lv, D.L., Zhu, J.Z., et al. (2019) Development of a New Reduced Diesel/Natural Gas Mechanism for Dual-Fuel Engine Combustion and Emission Prediction. *Fuel*, **236**, 30-42. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.161>
- [8] Rahimi, A., Fatehifar, E. and Khoshbakhti Saray, R. (2010) Development of an Optimized Chemical Kinetic Mechanism for Homogeneous Charge Compression Ignition Combustion of a Fuel Blend of *n*-Heptane and Natural Gas Using a Genetic Algorithm. *Journal of Automobile Engineering*, **224**, 1141-1159. <https://doi.org/10.1243/09544070JAUTO1343>
- [9] 张鹏, 洪延姬, 段立伟, 马第, 张广兆. 等离子体对碳氢燃料点火延迟时间影响的研究进展[J]. 机电产品开发与创新, 2012, 25(4): 1-3.
- [10] 刘耀东. 基础燃料(PRF)及汽油表征燃料(TRF)化学反应动力学骨架模型的研究[D]: [博士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [11] Senecal, P.K., Pomraning, E. and Richards, K.J. (2003) Multi-Dimensional Modeling of Direct-Injection Diesel Spray Liquid Length and Flame Lift-off Length Using CFD and Parallel Detailed Chemistry. SAE Technical Paper, SAE International, Warrendale. <https://doi.org/10.4271/2003-01-1043>
- [12] Shen, H.-P., Steinberg, J., Vanderover, J. and Oehlschlaeger, W.A. (2009) A Shock Tube Study of the Ignition of *n*-Heptane, *n*-Decane, *n*-Dodecane, and *n*-Tetradecane at Elevated Pressures. *Energy & Fuels*, **23**, 2482-2489. <https://doi.org/10.1021/ef8011036>
- [13] Zhang, Y.J., Huang, Z.H., Wei, L.J., Zhang, J.X. and Law, C.K. (2012) Experimental and Modeling Study on Ignition Delays of Lean Mixtures of Methane, Hydrogen, Oxygen, and Argon At Elevated Pressures. *Combustion & Flame*, **159**, 918-931. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.09.010>

- [14] Van Lipzig, J.P.J., Nilsson, E.J.K., De Goey, L.P.H. and Konnov, A.A. (2011) Laminar Burning Velocities of n-Heptane, Iso-Octane, Ethanol and Their Binary and Tertiary Mixtures. *Fuel*, **90**, 2773-2781.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.04.029>
- [15] Rozenchan, G., Zhu, D.L., Law, C.K. and Tse, S.D. (2002) Outward Propagation, Burning Velocities, and Chemical Effects of Methane Flames up to 60 ATM. *Proceedings of the Combustion Institute*, **29**, 1461-1470.
[https://doi.org/10.1016/S1540-7489\(02\)80179-1](https://doi.org/10.1016/S1540-7489(02)80179-1)
- [16] Dong, C., Zhou, Q.L., Zhang, Q.X., *et al.* (2009) Experimental Study on the Laminar Flame Speed of Hydrogen/Natural Gas/Air Mixtures. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, **88**, 1858-1863.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.04.024>