文章编号:1000-582X(2011)12-042-06

NO 对 CH_4 氧化化学影响分析

王 迎,郑朝蕾,何祖威,张庆峰,王 峰

(重庆大学 动力工程学院,重庆 400044)

摘 要:采用一个新的 NO-CH4 相互作用的化学动力学机理模型,在实验验证的基础上,模拟 了 CH4 在 PFR (perfectly flow reactor,充分流动反应器)和 HCCI (homogeneous charge compression ignition,均质充量压缩点火)内燃机内的反应过程,改变 NO 初始摩尔浓度和反应温 度,分析了 NO 对 CH4 氧化过程的影响,研究表明:NO 主要与 CH4 氧化过程中产生的过氧基 ROO・(过氧烷基)发生反应,将其转化成 RO・(氧烷基)。低浓度 NO 加速了 CH4 的氧化,随着其 浓度的升高,这种加速燃料氧化的性能逐渐被抑制;低温下,NO 对 CH4 氧化有很好的促进作用,高 温下,由于过氧基 ROO · 浓度很低,NO 几乎失去作用;NO 对 CH4 燃料 HCCI 燃烧着火延迟期的 影响与其浓度密切相关,低浓度下缩短着火延迟期,而高浓度下缩短着火延迟期的趋势减缓。以上 结果主要基于反应 R126 与 R150 之间的竞争。

关键词:甲烷;NO;流动反应器;HCCI内燃机;氧化
 中图分类号:TK46
 文献标志码:A

Chemical effect of NO on oxidation of CH₄

WANG Ying, ZHENG Zhao-lei, HE Zu-wei, ZHANG Qing-feng, WANG Feng

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: A new chemical kinetic mechanism model of NO-CH₄ interaction is adopted to simulate the reaction process of CH₄ in the plug flow reactor (PRF) and HCCI engine based on the experimental verification. The initial NO mole concentration and reaction temperature are changed and the effect of NO on CH₄ oxidation is analyzed. The results show that: NO mainly reacts with alkylperoxy ROO • produced in CH₄ oxidative reaction, and alkylperoxy ROO • is transformed into alkoxy radicals RO •. NO accelerates the oxidation of CH₄ at low concentration. With the concentration of NO rising, its performance of speeding up fuel oxidation is inhibited. At low temperature, NO promotes oxidation of CH₄. But at high temperature, due to low concentration of alkylperoxy ROO • , NO almost loses its effects. The effect of NO on ignition delay of HCCI combustion is closely related to its concentration. The ignition delay reduces when NO is at low concentration, and the trend reducing the ignition delay slows down at high concentration. These results are mainly based on competition between R126 and R150.

Key words: methane; nitric oxide; plug flow reactor; HCCI internal combustion engine; oxidation

最近几十年,由于环境污染不断加剧,世界各国 都采取了更加严格的措施来限制内燃机的污染物排 放量,为此一种全新的燃烧模式——HCCI(均质充量压缩燃烧),引起了燃烧界的广泛关注,它结合了

收稿日期:2011-07-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51006128);国家科技支撑计划项目(2009BAG13B01)

作者简介:王迎(1982-),男,重庆大学博士研究生,主要研究方向为燃烧系统仿真,(E-mail)wy-7850@163.com。

火花点火和压缩点火 2 种模式的优点^[1-6],实现了低 温稀薄燃烧,部分负荷时燃烧效率高,PM 和 NO_x 排放量低,燃料选择范围广,但是,由于 HCCI 燃烧 模式受燃料化学动力学控制,其着火时刻和燃烧速 率难以直接控制,制约了 HCCI 规模化应用,因此, 探索可靠控制 HCCI 着火时刻的策略是当前研究的 热点问题。

最新研究发现,废气再循环(EGR)对控制 HCCI的着火时刻和降低 NO_x 排放有很好作用。 由于燃烧产生的废气成分复杂,包括 UHC、NO_x、 CO 等气体,当这些废气进入气缸,会对燃料的氧化 过程和 HCCI 的着火时刻产生重要影响。 Glarborg、Dagaut、Bromly等通过激波管、搅拌器、 流反应器的试验研究发现,在H2、CH4氧化过程中 加入微量的 NO,能显著降低氧化反应起始温度,提 高氧化效率^[7-8]。Dubreuil 等人以正庚烷为燃料,进 气中加入微量的 NO,发现其对冷焰着火时刻和燃 烧持续期影响非常大^[9]。尽管对 NO 化学作用的研 究很多,但是大多限于试验研究,数值模拟分析相对 较少,而且,对 NO 化学作用的分析大多采用简化谢 尔多维奇三步机理。文中以最简单的碳氢化合物 CH₄ 为燃料,在 Bromly 等人试验研究的基础上,采 用详细的 NO 与碳氢化合物相互作用的化学动力学 模型,着重分析 NO 对碳氢燃料氧化分解的化学影 响。采用 Faravelli、Ranzi 等人开发的 NO-C_mH_n 相互作用详细机理[10-11],着重分析了 NO 对 CH4 氧 化和燃烧过程的影响,为深刻理解大分子碳氢化合 物和汽油柴油燃料 EGR 在 HCCI 燃烧中的化学作 用提供理论基础。

1 计算模型

1.1 模拟对象简介

数值模拟对象为恒温石英流动反应器和单缸、 四冲程、水冷 HCCI 发动机。PRF(流动反应器)长 19 cm,内径 0.9 cm,内部覆盖电热丝,能够维持反 应温度不变,反应气体由上部的 4 个入口分别进入 反应器内,经混合区混合,在反应区充分反应,然后 经冷空气冷却后流出,详细介绍见文献[12]。HCCI 发动机汽缸内径 85 mm,行程 88 mm,排量499 cm³, 压缩比 17,进气门关闭时刻 142CAD BTDC,排气门 开启时刻 126CAD ATDC。

1.2 化学动力学模型

试验在定温、定压条件下进行,采用美国 SANDIA 国家实验室开发的 CHEMKIN 程序中的 SENKIN^[13]模块来模拟,数值计算采用的甲烷机理 来自 Berkeley 大学 GRI-Mech Version 3.0^[14],该版 本是目前为止最新的、得到广泛认可的甲烷反应机 理,包含53种组分,325个反应,NO详细氧化机理 取自Faravelli、Ranzi等人研究成果,包含30种组 分,260个反应,该NO详细氧化机理经过大量的实 验验证,与试验结果符合很好。

1.3 控制方程

质量控制方程为

$$\frac{\mathrm{d}Y_k}{\mathrm{d}t} = \nu \, \hat{\omega}_k W_k \,, \tag{1}$$

式中: $\frac{dY_k}{dt}$ 为第 k 种物质质量分数的变化速率; ν 为 系统容积; $\hat{\omega}_k$ 为基元反应中第 k 种物质的摩尔生成

速率; W_k 为第k种物质的摩尔质量。

能量控制方程为

$$\int_{v} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} + \sum_{k=1}^{k} e_k \, \frac{\mathrm{d}Y_k}{\mathrm{d}t} + p \, \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = 0, \qquad (2)$$

其中, $c_v = \sum_{k=1}^{k} Y_k c_{v,k}$ 。以上2个方程,结合状态方程,便可计算出压力、温度以及各物质的反应速率。

2 结果与分析

2.1 模拟与实验结果对比

图 1 是 Glarborg 等人 PFR 试验结果和文中模 拟结果对比,试验条件为压力 1.05×10⁵ Pa,CH₄ 浓 度比 2.800×10⁻³,O₂ 浓度比 4.83×10⁻³,NO 浓度 比 9.2×10⁻⁴,H₂O 浓度比 1.982 9×10⁻²,N₂ 浓度 比 9.716 21×10⁻¹。从图中发现,在初始温度 1 300 K以下,甲烷的氧化反应过程非常缓慢,CO 在 这个温度下开始缓慢生成,超过 1 300 K,CO 快速 生成,在1 350 K 达到最大值,随着初始温度继续升 高,NO 浓度很快降低,CH₄ 转化成 CO₂ 和 CO, HCN 浓度在1 380 K 左右达到最大值,随后随初始 温度升高迅速降低为零,从 2 种结果看,文中所采用 的 NO 机理很好的反映了试验结果的趋势。



44



图 1 试验结果与模拟结果对比

2.2 CH4 氧化机理分析

CH₄ 的氧化特性与其它碳氢化合物不相同,在 低温下,化学反应通常是以 CH₄ 与 O₂ 的反应引 发的^[15]。

$$\mathrm{CH}_4 + \mathrm{O}_2 = \mathrm{CH}_3 + \mathrm{HO}_2$$

低温下,CH₃ 与 HO₂ 活性很低,CH₃ 还需经过以下 系列链分支反应。

$$\begin{split} CH_3+O_2+M &= CH_3O_2+M\\ CH_3O_2+CH_4 &= CH_3OOH+CH_3 \end{split}$$

$$CH_{3}OOH = CH_{3}O + OH$$

接下来 CH₃O 可反应形成 CH₂O。低温下 CH₄ 转换过程主要是按

 CH_4 → CH_3 → CH_3O_2 → CH_3O → CH_2O →HCO→CO顺序进行的。

高温下,H、O、OH 等活性基浓度很高,CH₄ 在 这些活性基作用下脱氢后形成 CH₃ 链传播反应中 CH₃+O₂ 直接反应生成 CH₂O。

 $CH_3 + O_2 = CH_2O + OH$

CH₄ 转换过程主要是按 CH₄→CH₃→CH₂O→HCO →CO→CO₂ 顺序进行的。

2.3 NO 浓度对 CH4 氧化影响

图 2 为不同 NO 浓度下 CH₄ 氧化模拟结果与 实验结果对比,从该图可发现,NO 能明显促进 CH₄ 的氧化,但这种促进燃料氧化的能力和它的浓度密 切相关,低浓度时,促进 CH₄ 氧化的能力很强,但随 着浓度的不断升高,促进氧化的能力不断下降。理 论分析发现,CH₄/NO/O₂ 反应系统中,NO 主要与 过氧活性基 RO₂ 发生反应,包括 HO₂、CH₃O₂等, Faravelli 等人研究表明,NO 转化 NO₂ 过程中,80% 的 NO 与 HO₂ 反应,将其氧化成 OH。稳定的 HO₂ 基被转化成了活性很强的 OH 基,系统活性提高,从 而大大加快了 CH₄ 的氧化速率,增强了氧化程度。 图 3 是最主要的几个消耗 NO 的基元反应,由图中 可发现,大部分 NO 经由

 $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ R126



t=2.8 s, P=1×10⁵ Pa, T=843 K.
 图 2 模拟结果与试验结果比较

消耗,反应形成的 NO2 可通过与 H 的反应再循环 成 NO,从而使链反应快速进行下去

$$NO_2 + H = NO + OH$$
 R275

同时,NO还与CH₃O₂发生如下反应

 $CH_{3}O_{2} + NO = CH_{3}O + NO_{2}$ R278 这个反应与 $CH_{3}O_{2}$ 的其他反应相互竞争,提供了一 个快速生成 $CH_{3}O$ 的途径,对 CH_{4} 的消耗也具有一 定促进作用。

当系统中 NO 过多时,促进 CH₄ 氧化的能力随 其浓度的升高而降低,由图 3 知,NO 浓度增大, R150 反应速率升高很快。

NO + OH + M = HONO + M R150

$$HONO + OH = NO_2 + H_2O \qquad R72$$

以上2个反应总的效果相当于

$$NO + 2OH = NO_2 + H_2O$$

形成的 NO2 和 HO2 作用

NO₂ + HO₂ = HONO + O₂ R71 其中,R71与R126之间的竞争是第1种抑制作用, R72消耗OH是第2种抑制作用,当NO+OH与 CH₄+OH速率之比大于1时,系统反应速率会迅 速下降。通过以上基元反应的作用,系统内OH、 HO₂等活性基浓度迅速降低,同时,NO_x还可发生 以下几个基元反应:

NO + H + M = HNO + M R137





$NO_2 + O = NO + O_2$	R280
$\mathrm{NO} + \mathrm{O} + \mathrm{M} = \mathrm{NO}_2 + \mathrm{M}$	R38

从图 3 可看出,随着 NO 浓度增大,R150、 R137、R38 反应速率都加快,这些反应共同作用的 结果是整个系统内活性基元浓度下降,削弱了 NO 的氧化作用,抑制了 CH4 氧化。

2.4 温度对 NO-CH₄ 系统的影响

温度是影响 NO 氧化性能很重要的因素。图 4 是不同温度下 NO-CH₄ 系统 PRF 模拟结果与试验 结果对比,从图中可看出,当初始温度超过 900 K 时,NO⇔NO₂转化的效率开始降低,970 K 左右时, NO 总量接近初始状态,该曲线说明,在高温下,NO 几乎已失去其氧化活性。

如前所述,低温下,甲基 CH3 主要是与氧重组 形成过氧化甲基 CH3 O2

 $CH_3 + O_2 + M = CH_3O_2 + M \qquad R15$

NO 的加入,与 CH₃O₂ 按照 R278 发生反应,为 链的传播提供了一条新的途径,同时 R126 生成的 NO₂ 还可发生以下基元反应 46





 $CH_3 + NO_2 = CH_3O + NO$ R63

这些基元反应共同作用下,CH₃迅速转化成甲 氧基 CH₃O,然后经脱氢反应生成 CH₂O 并最终形 成 CO。

高温下, CH3 经 R41 反应生成 CH2O

 $CH_3 + O_2 = CH_2O + OH$ R41 活性基库建立以后, CH₃主要在与O原子的反应中 被消耗

 $CH_3 + O = CH_2O + H \qquad R42$

在整个 CH₃ 氧化过程中,几乎不生成 CH₃O₂, 并且最重要的 HO₂ 在高温下分解,故由于过氧自由 基的极度缺乏,NO 失去了它对 CH₄ 氧化的促进作 用。在此条件下,NO 最主要的消耗途径为

 $\begin{array}{ll} CH_3 + NO = H_2 CN + OH & R335 \\ CH_3 + NO = HCN + H_2 O & R336 \end{array}$

图 5 是 NO 的敏感性分析,既反映了 NO 的消



注:T=1 450 K,P=1. 05×10⁵ Pa, CH₄ (2 800×10⁻⁶) + O₂(4 830×10⁻⁶) + NO (920×10⁻⁶) + H₂O(2%) + N₂(平衡)

图 5 NO 敏感性分析.

耗途径,也同时显示了系统的活性主要来自于链分 支反应(H+O₂,CH₃+O₂)与CH₃化合反应之间的 竞争,同时,R335与R336之间的竞争,对整个系统 的活性也产生了重要影响。

2.5 NO对 CH₄ 均质压燃着火延迟的影响

在 PFR 实验基础上,探讨了 NO 对 CH₄ 燃料 HCCI 燃烧着火延迟的影响。试验条件 T=450 K, P=1×10⁵ Pa,转速为1 500 r/min,当量比 0.3。定 义着火延迟为最大放热率的 10%所对应的曲轴转 角。图 6 是不同 NO 摩尔浓度下的着火延迟的实验 与计算对比曲线。由该图可知,文中机理所预测的 着火延迟与实际着火延迟基本一致,最大误差为 2. 5CAD,能基本反应 NO 对 HCCI 着火延迟的影响。



图 6 NO 浓度对着火延迟影响实验与计算对比

图 7 为添加 50×10⁻⁶NO 条件下的缸内 NO 摩 尔分数曲线。由该浓度曲线可看出,上止点前,加入 的 NO 参与了 CH₄ 的氧化分解,NO 浓度逐渐降低, 上止点后,随着缸内温度升高,在高温作用下,N₂ 被 分解,随后经一系列的转化,最终生成 NO。



图 7 NO 摩尔分数曲线

图 8 为缸内温度曲线,由图可见,NO 对 CH₄ 的

HCCI 燃烧产生了明显影响。当 NO 浓度较低时, CH₄ 的着火时刻有一定程度的提前,随着加入的 NO 量增多,着火时刻角度的提前量呈现逐渐减弱 的趋势,这个模拟结果和文中 PRF 模拟结果相同: 微量的 NO 促进了 CH₄ 的氧化,随着其浓度的增 加,促进 CH₄ 氧化的能力下降。



图 8 NO 浓度对 CH4 燃烧温度影响曲线

图 9 是 CH₄ 燃料在不同 NO 摩尔浓度下的着 火延迟期。由图可看出,NO 浓度对着火延迟期影 响很大,当浓度小于 0.01%,NO 量越大,着火越早, 当浓度大于 0.025%,CH₄ 燃料着火提前,但是提前 的幅度随 NO 浓度的增大而逐渐减小。



图 9 NO 浓度对 CH₄ 着火延迟期影响

分析可知, CH4 燃料 HCCI 燃烧着火延迟期的 缩短,来自于低摩尔浓度 NO 对 CH4 氧化的加速作 用,即通过基元反应 R126:NO+HO2=NO2+OH, 增加了缸内活性基 OH 的浓度。随着 NO 摩尔浓度 的逐渐升高,这种加速作用受到了抑制,最主要的基 元反应 R150:NO+OH+M=HONO+M,该反应 同 R126 产生竞争,削弱其加速作用。 当 EGR 气体中存在 NO 时,对燃料的 HCCI 燃烧产生了重要影响,为寻找有效控制 HCCI 着火时刻提供了一种可能的途径。

3 结 论

在对 CH₄ 氧化路径分析的基础上,探讨了 NO 浓度和反应温度对 NO—CH₄ 反应系统的影响,以及 NO 对 CH₄ 均质压燃的影响,可得出以下结论。

1)文中所采用的 CH₄/NO 反应机理能够很好的描述实验过程。CH₄ 氧化过程中,NO 主要与过 氧基 ROO • 反应,将其转化为 RO • 。

2)NO浓度对其氧化性有重要影响,低浓度下, NO对CH4氧化有很好的促进作用,而随着浓度的 升高,促进CH4氧化的作用逐渐消失。

3) 温度也是影响 NO 氧化性的重要条件。低温 下,NO 将过氧基(CH₃O₂、HO₂)氧化成活性更强的 基团,提高了系统的活性。高温下,由于过氧基浓度 很低,NO 作用减弱,大部分和 CH₃ 结合生成 HCN、 H₂CN。

4)NO浓度较低时,CH4 燃料 HCCI 燃烧着火时 刻有一定程度的提前,而高浓度下着火时刻提前趋势 减弱,主要是基于反应 R126 和 R150 之间的竞争。

参考文献:

- [1] CHEN Z, KONNO M, OGUMA M, et al. Experimental study of CI natural-gas /DME homogeneous charge engine [C]. SAE Paper, No. 2000-01-0329, 2000.
- [2] YAMADA H, SUZAKI K, SAKANASHI H, et al. Kinetic measurements in homogeneous charge compression of dimethylether: role of intermediate formaldehyde controlling chain branching in the lowtemperature oxidation mechanism[J]. Combustion and Flame 2005,140(1-2):24-33.
- [3] CHEN Z, KONNO M, MIKI K. Computational and experimental study on the influence of formaldehyde on HCCI combustion fueled with dimethylether[C]. SAE Paper, No. 2003-01-1826, 2003.
- [4] TANAKA S, AYALA F, KECK J C, et al. Twostage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives[J]. Combustion and Flame, 2003, 132(1-2): 219-239.
- [5] TANAKA S, AYALA F, KECK J C. A reduced chemical kinetic model for HCCI combustion of primary reference fuels in a rapid compression machine [J]. Combustion and Flame, 2003,133(4):467-481.

第12期

(8):1153-1169.

- [8] MARAGOS P, SCHAFER R W. Morphological filterspart II: their relation to median, order-statistic, and stack filters [J]. Signal Processing, 1987, 35 (8): 1170-1184.
- [9] 赵林度,盛昭瀚. 离散余弦变换在轴心轨迹自动识别中 的应用[J]. 振动测试诊断,1999,19(1):35-38. ZHAO LIN-DU, SHENG ZHAO-HAN. Application of discrete cosine transform to automatic identification of shaft centerline orbit [J]. Journal of Vibration, Measurement & Diagnosis, 1999, 19(1):35-38.
- [10] 王海,郑莉媛.水轮发电机组轴心轨迹自动识别方法研究[J].水力发电学报.2002,78(3):73-79.
 WANG HAI, ZHENG LI-YUAN. Automatic identification of shaft orbit of hydraulic power sets[J]. Journal of Hydroelectric Engineering, 2002,78(3): 73-79.
- [11] DAVID T, RACHID D. Vector-valued image regularization with PDE's: a common framework for different applications[J]. Pattern Analysis and Machine

(上接第47页)

- [6] CHEN R, MILOVANOVIC N. A computational study into the effect of exhaust gas recycling on homogeneous charge compression ignition combustion in internal combustion engines fuelled with methane[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2002, 41(9):805-813.
- [7] BROMLY J H, BAMES F J, MURIS S. Kinetic and thermodynamic sensitivity analysis of the NO-sensitized oxidation of methane [J]. Combustion science and technology, 1996, 115: 259-271.
- [8] BENDTSEN A B, GLARGORG P. Low temperature oxidation of methane: the influence of nitrogen oxides[J]. Combustion science and technology, 2000,151:31-71.
- [9] DUBREUIL A, FOUCHER F, CHRISTINE M R. HCCI combustion: effect of NO in EGR [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007,31(2): 2879-2886.
- [10] FARAVELLI T, FRASSOLDATI A, RANZI E. Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons in the oxidation of hydrocarbons at low temperatures[J]. Combustion and Flame, 2003, 132(1-

Intelligence, 2005,27(4):1-12.

- [12] YOU Y-L, KAVEH M. Fourth-order partial differential equations for noise removal [J]. Image Processing, 2000, 7(10):1723-1730.
- [13] 吴宏钢,尹爱军,秦树人. 基于 PDE 的振动信号去噪研 究[J]. 机械工程学报, 2009,45(5):91-94.
 WU HONG-GANG, YIN AI-JUN, QIN SHU-REN.
 Vibration signal denoising based on partial differential equation[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2009, 45(5):91-94.
- [14] AHMED N U, RADAIDEH S M. A powerful numerical techniques solving zakai equation for nonlinear filtering[J]. Dynamics and Control, 1997, 7 (3):293-308.
- [15] RADAIDEH S M, ROUSAN M A. A new numerical technique for solving the nonlinear filtering problem [J]. International Journal of Electronics, 2002, 89 (7): 561-573.

(编辑 张小强)

む む む む む む む む む

2):188-207.

イトイトイトイトイトイトイトイトイト

[11] FARAVELLI T, FRASSOLDATI A, RANZI E. Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons at high temperatures[J]. Combustion and Flame, 2003,135(1-2):97-112.

10-10

- [12] ALZUETA M U, GLARBORG P, JOHANSEN K D. Low temperature interactions between hydrocarbons and nitric oxide: an experimental study[J]. Combustion and Flame, 1997, 109(1-2):25-36.
- [13] ANDREW L, ROBERT K, JAMES M. SENKIN: a fortran program for predicting Homogenous gas chemical kinetics with sensitivity analysis[R]. Sandia: Sandia National Laboratories Report, 1991.
- [14] FRENKLACH M, BOWMAN T, Smith G, et al. GRI-Mech[EB/OL]. (2000-02-01) [2010-09-18]. http:// www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [15] 蒋德明,陈长佑,杨嘉林,等.高等车用内燃机原理[M]. 下册.西安:西安交通大学出版社,2006.

(编辑 陈移峰)