

多组分柴油/氨双燃料化学反应动力学简化机理研究

杨立平¹, 姜峰¹

(1. 哈尔滨工程大学 动力与能源工程学院, 哈尔滨 150001)

Study on Simplified Mechanism of Chemical Reaction Kinetics in Multicomponent Diesel/Ammonia Dual Fuel Engine

YANG Liping¹, JIANG Feng¹

(1. College of Power and Energy Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: Aiming at the problem of simplifying the chemical reaction kinetics mechanism of diesel/ammonia, a simplified method of the chemical reaction kinetics mechanism of multi-component diesel/ammonia dual fuel based on ammonia, n-decane, isooctane, methylcyclohexane and toluene was proposed, and a mechanism model containing 90 species and 400 elementary reactions was obtained. The mechanism model was optimized using the OH radical sensitivity analysis method and validated by comparing the ignition delay test data measured by the rapid compressor. The results show that the chemical reaction kinetics mechanism can accurately predict the ignition delay period of diesel/ammonia over a wide range, and can be used for simulating the combustion characteristics of diesel/ammonia dual fuel under different ammonia energy substitution rates, temperatures, pressures, and equivalence ratios. Compared with existing detailed mechanism models, it was found that under the same operating conditions, not only can the calculation rate be improved by 93.3%, but also the prediction accuracy is higher.

摘要: 针对柴油/氨化学反应动力学机理简化难题, 提出了一种基于氨, 正十烷, 异辛烷, 甲基环己烷和甲苯的多组分柴油/氨双燃料化学反应动力学机理简化方法, 获得了包含 90 个组分和 400 个基元反应的机理模型。结合 OH 自由基敏感性分析法对机理模型进行了优化, 并对快速压缩机测量的滞燃期试验数据进行验证。结果表明: 该化学反应动力学机理能够在较宽的范围内准确预测柴油/氨点火延迟期, 可用于不同氨能量替代率、温度、压力和当量比条件下柴油/氨双燃料燃烧特性仿真, 与现有详细机理模型进行对比发现, 在相同运算条件下, 不仅计算速率可以提升 93.3%, 而且预测精度更高。

关键词: 氨燃料; 柴油; 简化机理; 化学反应动力学

Key words: ammonia; diesel; reduced mechanism; chemical reaction kinetics

中图分类号: TK46

文献标识码: A

0 概述

随着能源和环境问题的日益突出、严苛排放法规的制定以及“双碳”战略目标的提出, 积极开发新型无碳的可再生替代能源成为内燃机行业的当务之急^[1]。

氨燃料 (NH₃) 以无碳、能量密度大、易液化、生产和储运的特点, 受到研究人员的广泛关注。但其较差的燃烧特性, 如较高的自燃温度和较低的燃烧速度, 限制了其在传统发动机中的直接使用, 需要与

收稿日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(52171298); 黑龙江省自然科学基金重点项目(ZD2019E003); 中央高校基本科研业务费专项(3072022TS0303)

作者简介: 杨立平 (1979-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为清洁能源发动机技术, E-mail: yangliping302@hrbeu.edu.cn。

其他碳氢燃料同时应用以增强氨燃烧速率^[2], 使得燃烧过程更为复杂。

为了实现对氨燃料发动机性能优化和燃烧预测, 需要对氨燃料燃烧过程中化学反应动力学有更深入的研究, 因此国内外科研研究人员在氨燃料掺混其他燃料的机理开发和简化方面开展了重要的研究工作。

在氨燃料掺混简单碳氢化合物机理研究方面, He^[3]等在快速压缩机中测量了不同压力、当量比、温度下 NH_3/O_2 和 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2$ 混合物的自燃性能, 还研究了 NH_3/H_2 比例的影响, 并基于 Glarborg^[4], Mathieu 和 Petersen^[5], 以及 Klippenstein^[6] 等人的机理进行数值模拟, 虽然这些模型可以很好地预测 NH_3/O_2 混合物的点火延迟时间, 但在预测 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2$ 混合物的燃烧方面没有获得令人满意的结果。Otomo^[7]等基于对先前模型的敏感性分析, 开发了氨氧化的全新模型 (UT-LCS 模型) 模型, 该模型是在 Song^[8]等人开发的模型基础上添加或修改一些反应, 使计算的点火延迟时间与较宽的当量比和压力范围内的实验数据非常吻合。Zhou^[9]等在定容燃烧容器中测量了不同摩尔分数、初始温度和当量比条件下 $\text{NH}_3/\text{空气}$ 、 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{空气}$ 、 $\text{NH}_3/\text{CO}/\text{空气}$ 和 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{空气}$ 的层流燃烧速度, 并基于 NH_2 、 NNH 、 N_2H_2 和 NO_x 的化学反应速率更新, 开发了一个包含 169 个物种和 1268 个基元反应的详细动力学模型。Dai^[10]等在快速压缩机上测量了不同压力、当量比和二甲醚(DME)含量条件下氨/二甲醚混合物的点火延迟时间, 并通过 NH_3 子集的修改和添加反应 $\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{OCH}_3$ 等优化工作, 提出了一种新的 NH_3/DME 机理。该机理捕捉到了 NH_3/DME 混合物的点火前缓慢升温, 也能够显示两阶段点火现象, 但在一些条件下不能实现准确预测。

在氨燃料掺混复杂碳氢化合物机理研究方面, 钟绍华^[11]等选择简化后的 Konnov 反应机理, 研究氨在内燃机中的燃烧性能, 并通过耦合简化的正庚烷机理, 研究不同摩尔百分比正庚烷对氨燃料的引燃作用, 但其在 CHEMKIN 软件建立的内燃机模型为单区燃烧模型, 各点处的组分分布和温度均相同, 对燃料燃烧过程预测结果与实际发动机存在较大偏差。Yu^[12]等在快速压缩机上测量了五种正庚烷/氨混合

物的滞燃期, 其中氨所占能量分数分别为 0%、20% 和 40%, 并耦合 Zhang 机理^[13] 以及 Glarborg 机理^[4], 提出了一种正庚烷/氨详细机理, 该机理仅能定性地捕捉到滞燃期随 NH_3 混合比、温度、当量比和氧气摩尔分数的变化。Feng^[14]等通过快速压缩实验, 研究了氨/柴油双燃料在大范围条件下的低温自燃特性, 并以 POLIMI 柴油机理^[15] 和 Glarborg 机理^[4] 为基础编制了一种混合机理, 可以定性地捕捉到掺混氨燃料带来的点火抑制效应, 但在整个温度范围内, 实验结果与模拟结果存在较大差异。

如上所述, 将氨燃料与常规碳氢燃料掺混是目前在发动机中燃烧氨的最可行方法。然而现阶段对氨燃料掺混机理的研究大多停留在 NH_3 和 $\text{C}_0\text{-C}_2$ 碳氢化合物, 少有与复杂碳氢化合物 (如柴油) 的掺混机理研究。由于柴油是由超过 200 种成分组成的复杂烃类混合物, 以正庚烷作为柴油单组分替代物进行简化研究, 这与实际柴油成分相差甚远, 很难预测柴油/氨双燃料燃烧过程。本研究通过耦合多组分柴油替代燃料骨架机理和氨子机理, 提出了一种多组分柴油/氨双燃料化学反应动力学简化机理, 结合敏感性分析法对该机理模型进行了优化, 并在较宽广的工况范围内对优化后的简化机理模型进行了验证, 研究结果能够为柴油/氨双燃料发动机的燃烧性能预测和开发提供理论依据。

1 模型建立和验证

1.1 简化机理模型建立

研究中选择了一种基于解耦方式获得的多组分柴油替代燃料骨架机理^[16], 用于表征一种国六柴油^[17]。为了准确描述燃料十六烷值对着火特性的影响、芳香烃含量对燃烧产生排放物含量的影响以及其他重要目标参数的影响, 利用 CHEMKIN-Pro 子模块 Surrogate Blend Optimizer, 将原替代模型中的组分组成替换为正十烷摩尔百分比为 50.88%, 异辛烷为 11.41%, 甲基环己烷为 16.67%, 和甲苯为 21.04%。

试验用柴油与替代物模型的目标参数对比如表 1 所示。采用的氨燃料子机理(不包括 H_2/C_0-C_1 子机理), 取自 Stagni^[18, 19]等人的优化机理模型。将上述机理在 CHEMKIN-Pro 子模块 Mechanism Utilities 中进行耦合, 最终获得由 90 个组分和 400 个基元反应组成的多组分柴油/氨双燃料化学反应动力学简化机理。

表 1 试验用柴油与替代物模型的目标参数对比

目标参数	柴油	替代物模型	误差
十六烷值	52	16%	0%
芳香烃质量分数	16%	16%	0%
低热值 (MJ/kg)	42.6	43.84	2.82%

1.2 柴油和氨燃料简化机理模型验证

滞燃期是用于评价化学反应动力学模型能否对燃烧过程实现准确预测重要指标。依据现有的实验数据^[20, 21], 以滞燃期作为验证参数, 对所建立反应机理模型的准确性进行验证。滞燃期的测量是在一种加热式快压机中进行的, 滞燃期定义为压缩行程结束与压力一阶导数最大值的时间间隔, 不确定度小于 $\pm 15\%$ 。

图 1 给出在压力为 1 MPa、当量比为 1.0 以及压力为 6MPa、当量比为 1.0 条件下预测的纯柴油、纯氨滞燃期与实验值^[20, 21]对比情况。结果表明, 本研究所建立的简化机理模型能够对柴油和氨燃料压缩自燃滞燃期进行预测, 并且在整个实验温度范围内都与实验测量滞燃期数值实现吻合。

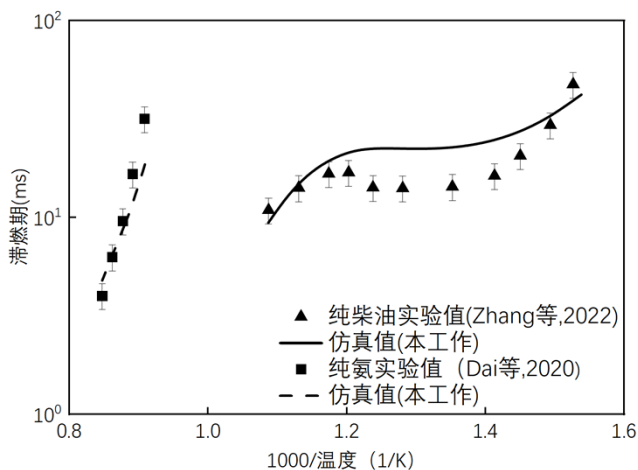


图 1 当量比 1.0, $p_c=1$ MPa 时, 预测纯柴油滞燃期与实验值对比, 和当量比 1.0, $p_c=6$ MPa 时, 预测纯氨滞燃期与实验值对比

1.3 柴油/氨混合物简化机理模型验证

图 2, 图 3 给出当量比为 1.0、压力为 2MPa, 预测的柴油/氨 (80%/20%) 混合物滞燃期, 和当量比为 1.0、压力为 3.5MPa 预测的柴油/氨 (60%/40%) 混合物滞燃期与 Zhang 等仿真值和实验值^[20]对比。结果表明, 本研究所建立的简化机理模型可以在整个实验温度范围 (670K-920K) 准确预测滞柴油/氨混合物滞燃期, 甚至在较高温条件下比详细模型预测值呈现出更高的模拟精度, 这主要是因为简化机理模型针对于优化的特定实验数据, 详细机理在开发过程中注重综合表现。低温段的较大预测差异将在化学反应动力学部分详细分析。

随后在更高的氨能量替代率以及不同当量比条件下, 对模型的预测能力开展进一步分析。图 4 是压力为 5MPa、当量比为 1.0 条件下, 不同能量替代率柴油/氨混合物滞燃期预测值与实验值对比。结果表明, 当混合物中氨能量替代率大于等于 60%时, 模型可以准确预测滞燃期随氨燃料能量替代率的变化趋势, 当氨的能量替代率由 90%减少到 60%时, 柴油/氨混合物滞燃期也不断缩短, 说明柴油对氨燃料压缩自燃能力有显著提高。

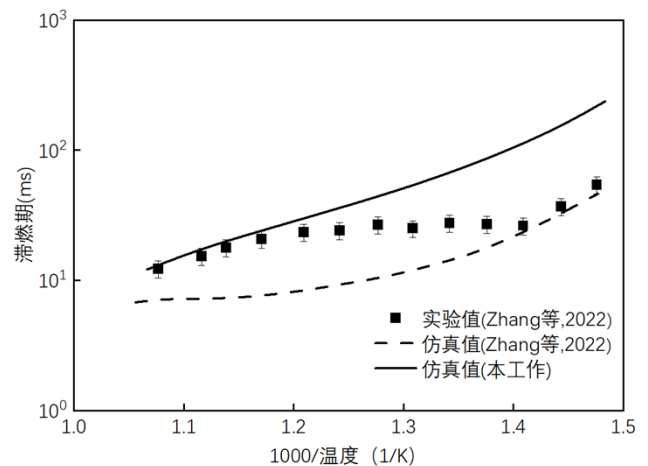


图 2 在当量比 1.0, $p_c=2$ MPa 条件下, 预测柴油/氨 (80%/20%) 混合物滞燃期与 Zhang 等仿真值和实验值对比

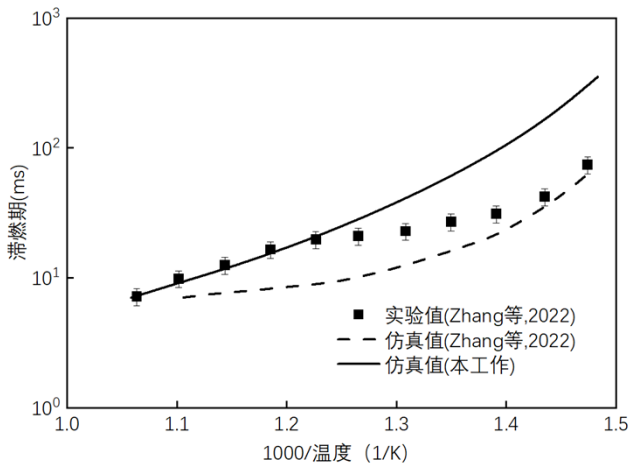


图3 在当量比 1.0, $p_c=3.5\text{MPa}$ 条件下, 预测柴油/氨 (60%/40%) 混合物滞燃期与 Zhang 等仿真值和实验值对比

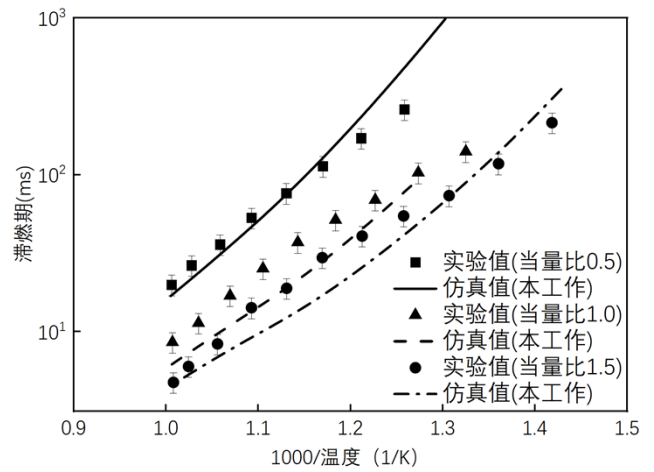


图5 在 $p_c=5\text{MPa}$, 氨的能量替代率 70%条件下, 预测不同当量比柴油/氨混合物滞燃期与实验值对比

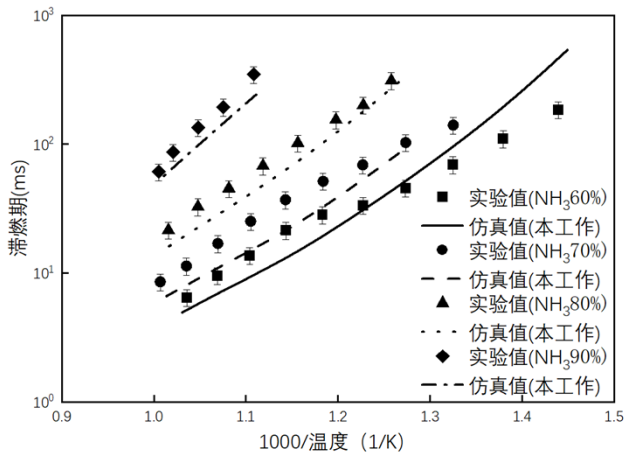


图4 在当量比 1.0, $p_c=5\text{MPa}$ 条件下, 预测不同能量替代率柴油/氨混合物滞燃期与实验值对比

图5 是压力为 5MPa, 氨燃料能量替代率 70%条件下, 不同当量比柴油/氨混合物预测滞燃期与实验值对比。结果表明, 机理简化模型可以准确预测滞燃期随当量比的变化趋势, 随着当量比增大, 柴油/氨混合物滞燃期不断缩短, 这是因为当量比的增加意味着混合物燃料浓度的增加, 整体化学反应速率提高。

2 结果分析

2.1 化学反应动力学分析

针对简化机理模型在低温条件下对柴油/氨混合物滞燃期预测和实验值出现偏差的问题, 对不同氨能量替代率高温和低温条件分别做 OH 自由基敏感性分析, 以确定影响燃料低温着火的关键反应。其中, 敏感性系数正 (负) 表示点火促进 (抑制) 作用。

由图 6、7 可知, 主要有以下关键反应: 低温条件下最促进着火进行的是 (R180) $\text{CH}_3+\text{HO}_2=\text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$ 这一重要的链传递反应而高温条件下则是(R148) $\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})=\text{OH}+\text{OH}(+\text{M})$ 这一重要的链分支反应;高温条件下最抑制着火的反应是自由基解离反应(R13) $\text{C}_{10}\text{H}_{21}=\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_3+\text{C}_3\text{H}_6+2\text{C}_2\text{H}_4$; 此外, 碳氢大分子的氢提取反应(R2) $\text{C}_{10}\text{H}_{22}+\text{OH}=\text{C}_{10}\text{H}_{21}+\text{H}_2\text{O}$ 和(R28) $\text{MCH}+\text{OH}=\text{MCHR}+\text{H}_2\text{O}$ 在低温条件下的敏感性系数较高, 而高温条件下敏感性大幅降低, 在氨能量替代率 20%、40%都有相同的结论。

值得注意的还有氨能量替代率 20%时, (R11) $\text{C}_{10}\text{H}_{21}+\text{O}_2=\text{C}_{10}\text{H}_{20}+\text{HO}_2$ 在低温条件下的敏感性系数为负值, 意味着该反应抑制点火, 而在高温条件下该反应敏感性系数为正值, 意味着该反应促进点火, 这是由于在低温条件下, 生成的 HO_2 不能迅速被消耗, 尤其是着火过程中, 没有足够的活泼自由基 (如 H、O、OH), 进而发生(R147) $\text{HO}_2+\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$ 这一燃烧过程中典型的链终止反应, 低温条件下抑制

着火进行, 随温度升高敏感性系数大幅降低; 且此时(R181) $\text{CH}_3+\text{HO}_2=\text{CH}_4+\text{O}_2$ 是低温条件下最抑制着火进行的反应, 随着温度升高, CH_3 的活性不断提高, 抑制作用下降; 而当氨能量替代率增加到 40%, 甲醛的氢提取反应(R172) $\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}=\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$ 是低温条件下最抑制着火进行的反应, 这是由于竞争消耗掉了大量活性自由基。

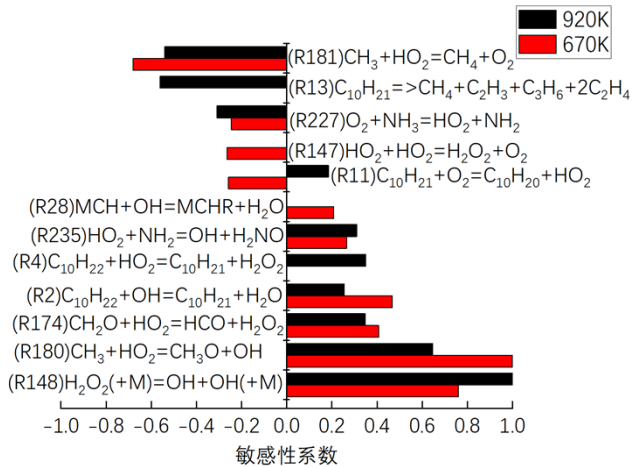


图 6 20%氨能量替代率、当量比 1.0、 $p_c=2\text{MPa}$ 、 $T_c=920\text{K}$ 和 670K 时 OH 自由基敏感性分析

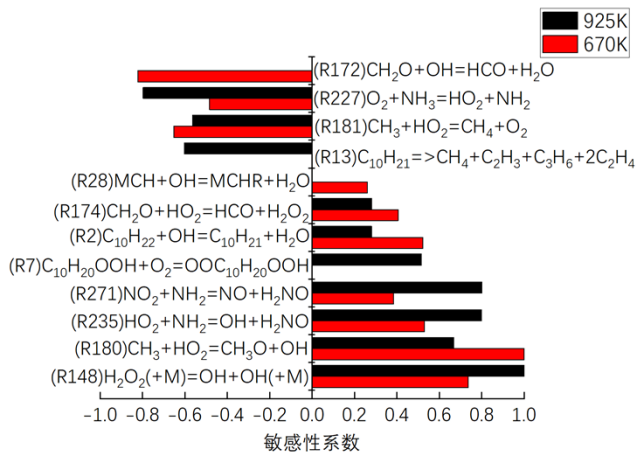


图 7 40%氨能量替代率、当量比 1.0、 $p_c=3.5\text{MPa}$ 、 $T_c=925\text{K}$ 和 670K 时 OH 自由基敏感性分析

2.2 简化机理模型优化

为了保留本研究简化机理中各组分的重要燃烧特征, 对比模型滞燃期误差后, 通过对不同工况条件下 OH 自由基进行敏感性分析, 对主导机理模型滞燃期预测几组关键反应的反应速率常数 (这里仅对指前因子) 做如表 2 的优化。

表 2 关键反应指前因子优化

反应序号	优化前	优化后
R2	1.00E+08	2.00E+9
R11	3.96E+11	1.98E+11
R13	3.50E+12	1.05E+13
R28	2.00E+07	4.00E+07
R172	3.43E+09	1.37E+9
R180	1.00E+12	2.00E+12

2.3 优化机理模型验证

为保证优化机理模型的准确性, 在当量比 0.5-1.5, 温度 675-995K, 压力 2-5MPa 的宽广条件下进行柴油/氨混合物滞燃期预测, 并与快速压缩机测量的实验值^[20]进行对比。由图 8-11 可知, 相较于优化前的简化机理模型, 优化机理模型预测的低温下滞燃期在不同工况下都有所缩短, 且结果基本与实验值吻合。结果表明, 优化后的多组分柴油/氨双燃料化学反应动力学简化机理, 可以在不同工况下准确捕捉柴油/氨混合物着火特性。并且在采用相同计算资源条件下, 本机理模型单工况计算滞燃期仿真时间 0.67s (120 组模拟的平均值), 对比 YU^[12]等提出的详细机理模型 10.1s, 提升速率 93.3%, 显示出在柴油/氨双燃料发动机计算流体力学 (CFD) 模拟上的良好潜力。

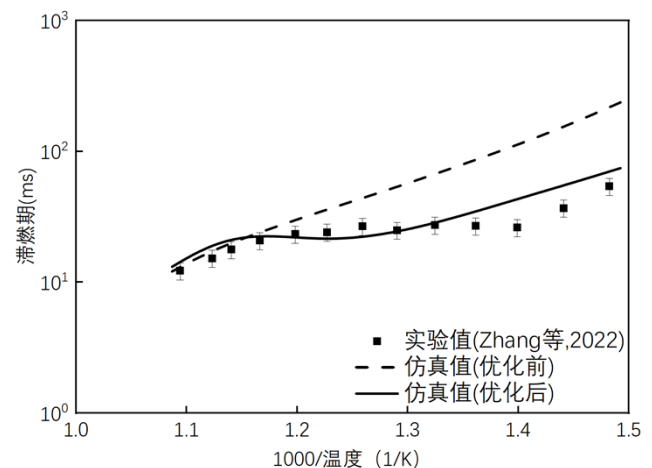


图 8 在当量比 1.0, $p_c=2\text{MPa}$ 条件下, 预测柴油/氨 (80%/20%) 混合物滞燃期与实验值对比

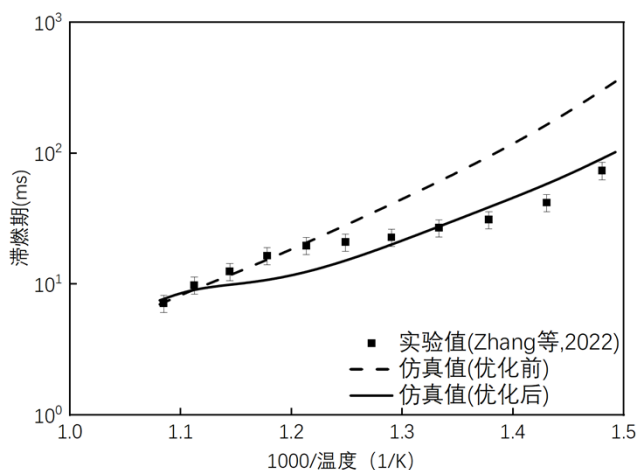


图9 在当量比 1.0, $p_c=3.5\text{MPa}$ 条件下, 预测柴油/氨 (60%/40%) 混合物滞燃期与实验值对比

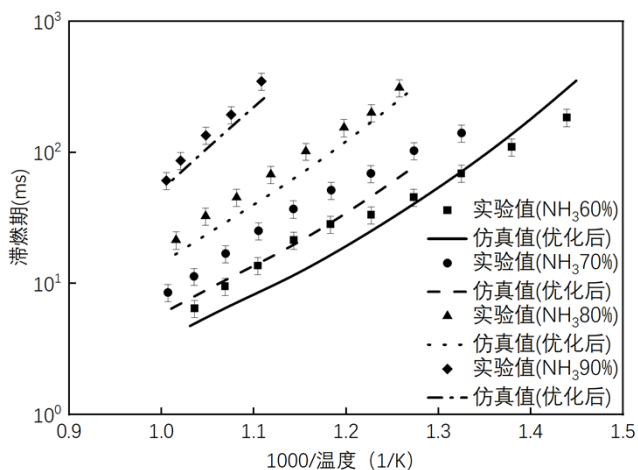


图10 在当量比 1.0, $p_c=5\text{MPa}$ 条件下, 预测不同能量替代率柴油/氨混合物滞燃期与实验值对比

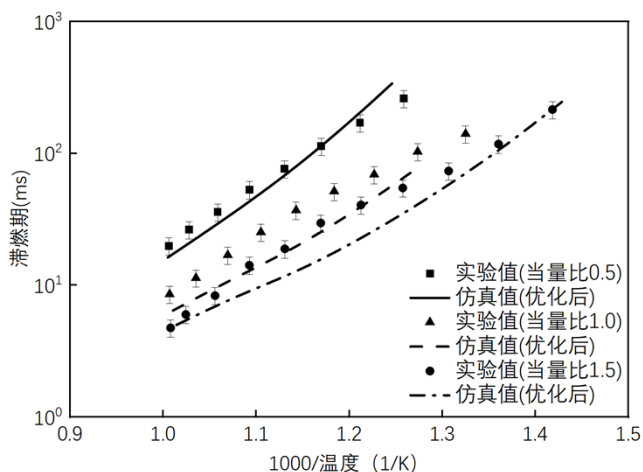


图11 在 $p_c=5\text{MPa}$, 氨的能量替代率 70% 条件下, 预测不同当量比柴油/氨混合物滞燃期与实验值对比

3 结论

(1) 构建了一种正十烷摩尔百分比为 50.88%, 异辛烷为 11.41%, 甲基环己烷为 16.67%, 和甲苯为 21.04% 的多组分柴油/氨双燃料化学反应动力学简化机理模型, 包含 90 个组分和 400 个基元反应。

(2) 当氨能量替代率 20%、40% 时, 基元反应(R180) $\text{H}_3+\text{HO}_2=\text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$ 对低温条件下双燃料着火起主导作用; 基元反应(R148) $\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})=\text{OH}+\text{OH}(+\text{M})$ 对高温条件下双燃料着火起主导作用。

(3) 通过与详细机理进行滞燃期数据验证, 表明优化后的机理模型预测结果吻合更好, 可以准确捕捉柴油/氨混合物的着火特性, 且相同条件下计算速率提升 93.3%, 可用于不同氨能量替代率、温度、压力和当量比条件下柴油/氨双燃料燃烧过程仿真。

参考文献:

- [1] 罗志斌, 孙潇, 高啸天, 等. 双碳背景下绿色氨能的应用场景及展望[J]. 南方能源建设, 2023, 10(03): 47 - 54.
- [2] LUO Z B, SUN X, GAO X T, et al. Development Prospects and Application Scenarios of Green Ammonia Energy Industry Under the Background of Carbon Peak and Neutrality[J]. Southern Energy Construction, 2023, 10(03): 47 - 54.
- [3] 周上坤, 杨文俊, 谭厚章, 等. 氨燃烧研究进展[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(12): 4164 - 4182.
- [4] ZHOU S K, YANG W J, TAN H Z, et al. Research Progress of Ammonia Combustion[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(12): 4164 - 4182.
- [5] He X, Shu B, NASCIMENTO D, et al. Auto-ignition kinetics of ammonia and ammonia/hydrogen mixtures at intermediate temperatures and high pressures[J]. Combustion and Flame, 2019, 206: 189-200.
- [6] GLARBORG P, MILLER J A, RUSCIC B, et al. Modeling nitrogen chemistry in combustion[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2018, 67: 31-68.
- [7] MATHIEU O, PETERSEN E L. Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of Ammonia and related NO_x chemistry[J]. Combustion and Flame, 2015, 162(3): 554-570.
- [8] KLIPPENSTEIN S J, HARDING L B, GLARBORG P, et al. The role of NNH in NO formation and control[J]. Combustion and Flame, 2011, 158(4): 774-789.

- [7] OTOMO J, KOSHI M, MITSUMORI T, et al. Chemical kinetic modeling of ammonia oxidation with improved reaction mechanism for ammonia/air and ammonia/hydrogen/air combustion[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(5): 3004-3014.
- [8] SONG Y, HASHEMI H, CHRISTENSEN J M, et al. Ammonia oxidation at high pressure and intermediate temperatures[J]. Fuel, 2016, 181: 358-365.
- [9] ZHOU S K, CUI B C, YANG W J, et al. An experimental and kinetic modeling study on NH₃/air, NH₃/H₂/air, NH₃/CO/air, and NH₃/CH₄/air premixed laminar flames at elevated temperature[J]. Combustion and Flame, 2023, 248:112536.
- [10] DAI L M, HASHEMI H, GLARBORG P, et al. Ignition delay times of NH₃ /DME blends at high pressure and low DME fraction: RCM experiments and simulations[J]. Combustion and Flame, 2021, 227: 120-134.
- [11] 钟绍华, 万桂芹, 严利群. 氨燃料燃烧性能数值模拟与分析[J]. 内燃机工程, 2014, 35(03): 46-51.
ZHONG S H, WAN G Q, YAN L Q. Numerical Simulation and Analysis of Ammonia Fuel Combustion Characteristics[J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2014, 35(03): 46-51.
- [12] YU L, ZHOU W, FENG Y, et al. The effect of ammonia addition on the low-temperature autoignition of n-heptane: An experimental and modeling study[J]. Combustion and Flame, 2020, 217: 4-11.
- [13] ZHANG K, BANYON C, BUGLER J, et al. An updated experimental and kinetic modeling study of n-heptane oxidation[J]. Combustion and Flame, 2016, 172: 116-135.
- [14] FENG Y, ZHU J Z, MAO Y B, et al. Low-temperature auto-ignition characteristics of NH₃/diesel binary fuel: Ignition delay time measurement and kinetic analysis[J]. Fuel, 2020, 281: 118761.
- [15] RANZI E, FRASSOLDATI A, STAGNI A, et al. Reduced kinetic schemes of complex reaction systems: Fossil and biomass-derived transportation fuels[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2014, 46(9): 512-542.
- [16] CHANG Y C, JIA M, LI Y P, et al. Development of a skeletal mechanism for diesel surrogate fuel by using a decoupling methodology[J]. Combustion and Flame, 2015, 162(10): 3785-3802.
- [17] YU L, WANG S X, WANG W Y, et al. Exploration of chemical composition effects on the autoignition of two commercial diesels: Rapid compression machine experiments and model simulation[J]. Combustion and Flame, 2019, 204: 204-219.
- [18] BERTOLINO A, FÜRST M, STAGNI A, et al. An evolutionary, data-driven approach for mechanism optimization: theory and application to ammonia combustion[J]. Combustion and Flame, 2021, 229: 111366.
- [19] STAGNI A, CAVALLOTTI C, Arunthanayothin S, et al. An experimental, theoretical and kinetic-modeling study of the gas-phase oxidation of ammonia[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2020, 5(4): 696-711.
- [20] ZHANG Y X, ZHOU W, LIANG Y Y, et al. An experimental and detailed kinetic modeling study of the auto-ignition of NH₃/diesel mixtures: Part 1- NH₃ substitution ratio from 20% to 90%[J]. Combustion and Flame, 2022, 251: 112391.
- [21] DAI L M, GERSEN S, GLARBORG P, et al. Experimental and numerical analysis of the autoignition behavior of NH₃ and NH₃/H₂ mixtures at high pressure[J]. Combustion and Flame, 2020, 215: 134-144.