

DOI 10.11715/rskxjs.R201601016

甲醇中低温着火延迟时间的计算模型

杨浩林, 霍杰鹏, 蒋利桥, 汪小憨, 赵黛青

(中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640)

摘要: 研究了甲醇在中低温条件下的氧化特性, 通过对详细反应机理的分析, 得到一个九步的骨干机理, 在 1 500 K 下其着火延迟时间预测值与详细机理的预测值基本一致. 通过理论分析着火感应期内占主导作用的自由基行为, 最后得到了一条能用于估算甲醇中低温着火延迟时间的显式公式. 该公式显示甲醇在中低温下的着火延迟时间主要取决于 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 的反应速率. 该反应对甲醇在中低温下氧化特性有重要的影响.

关键词: 甲醇; 着火延迟; 中低温; 反应动力学

中图分类号: TK16

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2016)06-0522-05

Computational Model of Low-to-Intermediate Temperature Ignition Delay Time for Methanol-Air Mixture

Yang Haolin, Huo Jiepeng, Jiang Liqiao, Wang Xiaohan, Zhao Daiqing

(Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The oxidation characteristics of methanol-air mixture at low-to-intermediate temperatures were investigated numerically in this work. Based on the analysis of the detailed kinetic mechanism of methanol, a nine-step skeletal model was developed and validated by comparing the computational ignition delay time under 1 500 K with that from detailed mechanism. With further analysis of auto-ignition behavior in a homogeneous adiabatic system, an explicit formula for ignition delay time was derived, which had a simple form and showed good agreement with numerical results. It was indicated that the ignition delay time of methanol-air mixture at low-to-intermediate temperatures was mainly controlled by the reaction rate of $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$, which has a dominant effect on the oxidation behavior of methanol within this temperature range.

Keywords: methanol; ignition delay time; low-to-intermediate temperature; kinetic reaction

随着微机电系统技术的发展, 具有能量密度高、寿命长等优点的基于燃烧反应的微小型动力系统, 在用作微小型装置的供能部件上显现出极大的应用潜力^[1-6]. 对于微小型燃烧装置, 着火延迟时间作为燃料着火特性的一项重要参数, 是决定燃烧器输出功率大小的一个关键因素^[7-9]. 由于不需要添加额外点火装置和基本不受火焰淬熄距离影响, 均质充量压燃被认为是有利于燃烧动力系统小型化的点火技术^[1]. 对于该点火方法, 燃烧室内燃料的驻留时间基本由燃料

的着火延迟时间决定. 着火延迟时间越短, 越有利于提高活塞的频率, 实现越高功率的输出. 因此, 准确并快速的燃料着火延迟时间的估算对燃烧装置的设计有着重要的工程意义.

甲醇被认为是一种能替代汽油作为内燃机燃料的醇类^[10]. 作为最简单的饱和一元醇, 甲醇在高温条件下的氧化特性得到了广泛的实验研究^[10-12]和动力学建模^[13-16]. Bowman^[11]利用激波管对甲醇在 1 545 ~ 2 180 K 时的着火延迟时间进行测量, 实验结

收稿日期: 2016-01-25.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51336010).

作者简介: 杨浩林(1976—), 男, 博士, 副研究员, yanghl@ms.giec.ac.cn.

通讯作者: 赵黛青, 女, 博士, 研究员, zhaodq@ms.giec.ac.cn.

果拟合得到一条估算着火延迟时间的经验公式：

$$\tau = A \exp(E/RT) C_{O_2}^{-0.5} C_{CH_3OH}^{-0.1} \quad (1)$$

式中 C_{O_2} 和 C_{CH_3OH} 分别是氧气和甲醇的物质的量浓度, mol/cm^3 ; 常数 A 和 E 分别为 $2.10 \times 10^{-13} \text{ s}(\text{mol}/\text{cm}^3)^{0.6}$ 和 $151.5 \text{ kJ}/\text{mol}$. 公式(1)在高温段与实验数据符合良好,但在 1800 K 以下,准确度会迅速下降^[12]. 另外,甲醇在中低温条件下的氧化特性,目前还存在争议^[17],该温度段的着火延迟时间的估算公式鲜见报道. 因此本文从详细反应机理出发,通过机理简化,对在着火感应期内占主导作用的自由基行为进行理论分析,以得到一条能用于估算甲醇中低温着火延迟时间的显式公式,为燃烧器设计提供理论依据.

1 化学反应机理和计算方法

1.1 化学反应机理

Li 等^[14]发展的甲醇详细反应机理与激波管、流动反应器、静态反应器测试的数据吻合较好,该机理已得到了广泛的认可. 因此本文采用该机理作为建立着火延迟时间计算公式的基础. 该机理包含有 21 个组分和 93 条基元反应.

使用零维均质反应器模型对甲醇中低温时着火感应期内的反应路径进行考察,如图 1 所示,发现甲醇在中低温条件下的氧化主要受有 HO_2 和 OH 参与的氧化反应所控制,最终氧化成 CO ($T = 800 \text{ K}$, $p = 0.1 \text{ MPa}$, $\Phi = 1.0$). 其中约 70% 的甲醇分子是通过反应 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 被消耗,其余的甲醇分子则与 OH 反应生成 CH_2OH 和 CH_3O . 图 2 显示,同分异构体 CH_3O 的生成量较小,因此忽略该反应路径对着火延迟时间的预测影响. 另外, H_2O_2 的

热解反应 $\text{H}_2\text{O}_2 (+M) \rightarrow 2 \text{OH} (+M)$ 则是主要的链分支反应,活泼的 OH 基主要通过该反应生成. 另外反应 $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ 是主要的链终止反应. 通过移除大部分对甲醇中低温反应贡献极小的基元反应,得到了一个九步的甲醇中低温气相反应骨干机理,如表 1 所示.

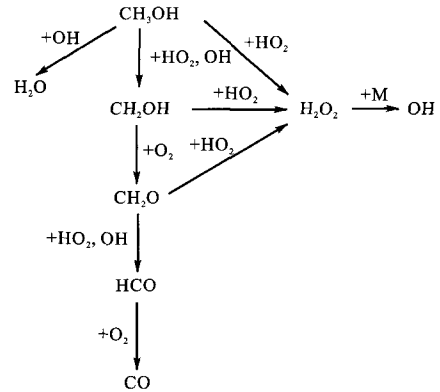


图 1 甲醇在中低温时的主要反应路径

表中,基元反应的反应速率常数根据 $k = AT^n \exp(E/R_0T)$ 计算,公式使用的单位是 mol , s , cm^3 , kJ 和 K . H_2O 和 CO 的三体碰撞系数分别为 12.0 和 1.9,对于其他组分,该系数则为 1.0.

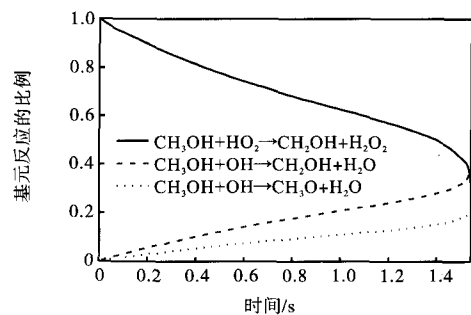


图 2 三个基元反应占甲醇消耗量的比例随时间的变化

表 1 甲醇中低温的气相反应骨干机理

序号	基元反应	A	n	E
R1	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2$	2.050×10^{13}	0	187.86
R2	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	3.980×10^{13}	0	81.17
R3	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	7.100×10^6	1.8	-2.49
R4	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.510×10^{15}	-1	0
	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	2.410×10^{14}	0	20.99
R5	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	4.110×10^4	2.5	42.72
R6	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	3.430×10^9	1.2	-1.87
R7	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	7.580×10^{12}	0	1.72
R8	$\text{H}_2\text{O}_2 (+M) \rightarrow 2 \text{OH} (+M)$	$(k_0) 1.202 \times 10^{17}$ $(k_\infty) 2.951 \times 10^{14}$	0	190.37
			0	202.63
R9	$2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	4.200×10^{14}	0	-50.13
	$2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.300×10^{11}	0	-6.82

1.2 计算方法

采用化学反应动力学软件 CHEMKIN-Pro^[18]里的零维均质反应器模型对甲醇的氧化反应进行模拟计算并验证骨干机理的准确性. 如图 3 所示, 骨干机理预测的着火延迟时间在 1 500 K 下初始压力在较宽阔范围内均与详细机理预测的结果吻合较好. 然而当计算初始温度继续升高, 两者预测的偏差会增大到 20% 以上, 这是因为这时候 OH 基不再主要由 (R8) 生成, 反应 $H + O_2 \rightarrow OH + O$ 和 $CH_3OH + M \rightarrow CH_3 + OH + M$ 逐渐成为重要的链分支反应.

在确定了骨干机理在中低温条件下的适用性后, 通过近似法^[19]对骨干机理进行进一步简化, 即近似认为一些活性自由基, 如 OH 和 HO₂ 等的浓度在着火感应期内保持不变, 然后通过化学平衡求解其余“低活跃”自由基(如 H₂O₂)浓度随时间的变化, 最后求解出“低活跃”自由基浓度达到最大值时的时间, 即可近似认为是着火延迟时间.

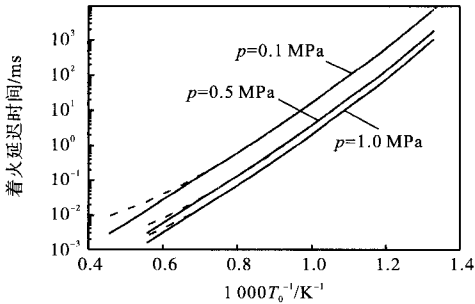


图 3 不同压力条件下详细反应机理(实线)和骨干机理(虚线)对着火延迟时间预测值的对比

2 着火延迟时间计算公式的推导

由于着火感应期内自由基 CH₂OH、HCO、OH 和 HO₂ 的浓度很小, 可近似认为它们的浓度处于平衡状态, 因此对于骨干机理各基元反应的反应速率有 $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$, $\omega_7 = \omega_5 + \omega_6$, $\omega_9 = \omega_1 + \omega_8$ 和 $2\omega_8 = \omega_3$. 可以得到:

$$\omega_{CH_2O} = \omega_2 + \omega_1 + (\omega_3 - \omega_7) \quad (2)$$

$$\omega_{H_2O_2} = \omega_2 + (\omega_1 + \omega_3 + \omega_7 - 2\omega_8) \quad (3)$$

由于在中低温条件下 ω_3 和 ω_7 大小相当, 而 ω_1 的值很小, 可以忽略. 令 ρ 和 c_V 为混合物的密度和比定容比热, 比焓 $h_1 = -h_{CH_2O} - h_{H_2O_2} + h_{CH_3OH}$, $h_2 = -2h_{H_2O} - h_{CO}$. 因此对于甲醇与空气的混合物在定容条件下的均质着火问题, 控制方程可简化为

$$\begin{aligned} \frac{dC_{CH_2O}}{dt} &= \omega_2 \\ \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} &= \omega_2 + 2(\omega_7 - \omega_8) \\ \rho c_V \frac{dT}{dt} &= h_1 \omega_2 + h_2 \omega_8 - 2h_{H_2O_2} (\omega_7 - \omega_8) \end{aligned} \quad (4)$$

另外, 在使用详细机理的计算中, 发现在中低温条件下的着火感应期内, 有很长一段时间 CH₂O 浓度与 H₂O₂ 大概呈正比关系, 这个系数与初始温度的关系约为 $\varepsilon = \exp[0.0017(T-900)]$. 因此方程组(4)可进一步简化为

$$\begin{aligned} \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} &= \varepsilon \omega_2 \\ \rho c_V \frac{dT}{dt} &= h_1 \omega_2 + h_2 \omega_8 - h_{H_2O_2} (1 - \varepsilon) \omega_2 \end{aligned} \quad (5)$$

式中 $\omega_8 = k_8 C_M C_{H_2O_2}$, C_M 为混合物中所有组分的浓度之和, 而根据 OH 基等自由基的平衡状态条件, 可得 ω_2 的表达式:

$$\omega_2 = \frac{k_2 k_8^{1/2}}{k_9^{1/2}} C_{CH_3OH} \left(\frac{k_1}{k_8} C_{CH_3OH} C_{O_2} + C_M C_{H_2O_2} \right)^{1/2} \quad (6)$$

在初始温度 $T_0 = 800$ K 时, $k_2 (k_8/k_9)^{1/2}$ 和 k_8 的无量纲活化能分别为 $\beta_2 = E_2/(R_0 T_0) + 0.5 E_8/(R_0 T_0) - 0.5 E_9/(R_0 T_0) = 28.4$ 和 $\beta_8 = E_8/(R_0 T_0) = 30.4$, 其中理想气体常数 $R_0 = 8.314$ J/(mol · K). 两者的数值大小比较相近, 故在定义无量纲温差 $\theta = \beta(T - T_0)/T_0$ 中取 β_2 和 β_8 的平均值, 即 $\beta = 29.4$. 使式(5)无量纲化, 得到公式(7):

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi}{d\tau} &= (a + \varphi)^{1/2} e^\theta \\ \frac{d\theta}{d\tau} &= A(a + \varphi)^{1/2} e^\theta + \varphi e^\theta \end{aligned} \quad (7)$$

其中

$$\varphi = q^{2/3} C_{CH_3OH}^{-2/3} C_M^{-1/3} \frac{(k_8 k_9)^{1/3}}{k_2^{2/3}} \varepsilon^{-2/3} C_{H_2O_2} \quad (8)$$

$$\tau = q^{1/3} C_{CH_3OH}^{2/3} C_M^{1/3} \frac{(k_8 k_2)^{2/3}}{k_9^{1/3}} \varepsilon^{2/3} t \quad (9)$$

$$A = q^{1/3} C_{CH_3OH}^{2/3} C_M^{-2/3} \frac{k_2^{2/3}}{(k_8 k_9)^{1/3}} \frac{h_1}{h_2} \varepsilon^{2/3} \quad (10)$$

$$a = q^{2/3} C_{CH_3OH}^{1/3} C_M^{-4/3} \frac{k_1 k_9^{1/3}}{(k_8 k_2)^{2/3}} C_{O_2} \varepsilon^{-2/3} \quad (11)$$

$$q = \frac{\beta h_2 C_M}{\rho c_V T_0} \quad (12)$$

式(7)的形式与 Boivin 等^[19]推导得到的 H₂ 低温着火延迟时间计算方程是一致的, 另外由于 a 的大小

在 10^{-3} 量级,而在 $T_0 = 800$ K 时 $A \approx 0.28$,因此忽略这两个参数的影响,可得:

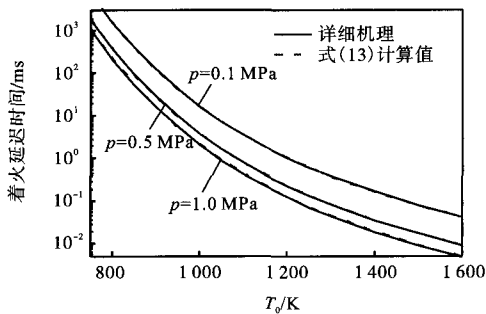
$$\tau_{\text{ign}} = \int_0^{\infty} \frac{d\varphi}{\varphi^{1/2} \exp(2/3 \varphi^{3/2})} = (2/3)^{2/3} \Gamma(1/3) \approx 2.044 4$$

式中, Γ 是伽马函数. 根据式(9),可得甲醇在中低温时着火延迟时间的表达式为

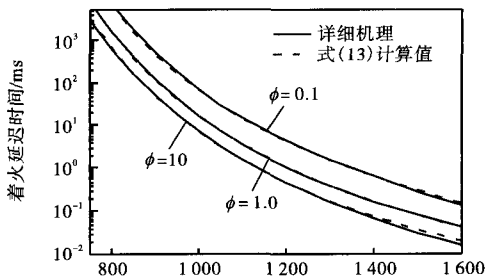
$$t_{\text{ign}} = 2.044 4 q^{-1/3} C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{-2/3} C_{\text{M}}^{-1/3} \frac{k_0^{1/3}}{(k_8 k_2)^{2/3}} \varepsilon^{-2/3} \quad (13)$$

3 结果和讨论

图4对比了 T_0 在 750~1600 K 的范围内,分别使用详细机理和式(13)对着火延迟时间的预测值. 可以看到,当量比为 1.0 时,两者吻合良好,仅在富燃条件下(当量比 $\phi = 10$), $T_0 > 1500$ K 后,误差才会较大,达到 20% 以上. 因此,式(13)能在较宽阔的工况范围内对甲醇燃烧的着火延迟时间有比较准确的预测.



(a) 不同初始压力



(b) 不同当量比

图4 详细机理与式(13)对着火延迟时间预测值的对比

值得注意的是,式(13)显示出甲醇的着火延迟时间主要受(R2)、(R8)和(R9)基元反应控制,其中(R2)是甲醇氧化过程中链传播反应,(R8)是链分支反应,(R9)是链终止反应.(R2)对甲醇着火感应期的长短起最主要的作用^[17]. 然而该反应目前还缺乏直接的实验测量数据,不同反应模型^[14,16,20]之间的(R2)的反应速率常数 k 也各有差别,如图5所示. 这导致

不同模型之间计算得到的甲醇在中低温时的着火延迟时间有较大差别,而对于高温条件下的着火延迟,由于 CH_3OH 分子与 H 和 OH 反应的速率要远大于与 HO_2 反应的速率,使(R2)反应速率常数的差异导致的影响变小,模型之间的预测值趋于一致,如图6所示. 因此要准确预测甲醇在中低温条件下的着火延迟时间,需要对(R2)在该温度范围内反应速率常数作细致分析和进一步的实验测量.

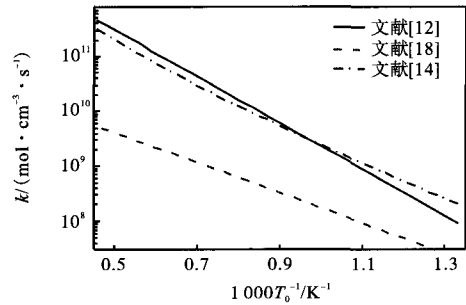


图5 不同模型之间(R2)的反应速率常数 k 随温度的变化

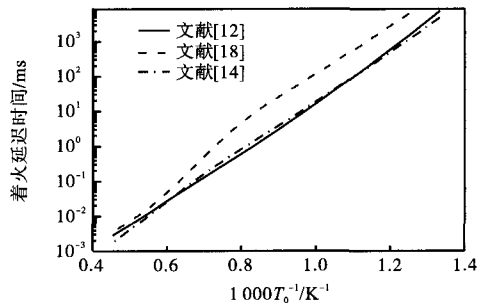


图6 不同动力学模型对甲醇着火延迟时间的预测

4 结语

通过简化反应机理和使用近似法进行分析,得到了计算甲醇在中低温条件下着火延迟时间的公式. 该公式能在 1500 K 下且当量比在较宽阔的工况范围内给出与详细反应机理计算值基本一致的结果. 公式显示甲醇的着火延迟时间主要受 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2 (+\text{M}) \rightarrow 2\text{OH} (+\text{M})$ 和 $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ 这3个基元反应控制. 其中反应 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 在不同反应模型之间的反应速率常数差别最大,导致不同机理之间的预测值有所差别,该基元反应在中低温温度范围内反应速率常数的确定还需要作细致的分析和进一步的实验测量.

参考文献:

- [1] Ju Y G, Maruta K. Microscale combustion: Technology

- development and fundamental research[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, 37(6): 669-715.
- [2] Kaisare N S, Vlachos D G. A review on microcombustion: Fundamentals, devices and applications[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, 38(3): 321-359.
- [3] Li X, Jia L, Maruta K, et al. Study on flame responses and ignition characteristics of $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$ mixture in a micro flow reactor with a controlled temperature profile [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 84(5): 360-367.
- [4] 张立志, 赵黛青, 冯耀勋, 等. 壁面反应对微小通道内燃烧影响的数值模拟[J]. *工程热物理学报*, 2011, 32(11): 1973-1978.
Zhang Lizhi, Zhao Daiqing, Feng Yaoxun, et al. Effect of surface reactions on hydrogen/air premixed flames in micro-channels[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2011, 32(11): 1973-1978(in Chinese).
- [5] 万建龙, 范爱武, 刘毅, 等. 固体材料对微型钝体燃烧器吹熄极限的影响[J]. *化工学报*, 2014, 65(3): 1012-1017.
Wan Jianlong, Fan Aiwu, Liu Yi, et al. Effects of solid material on blow-off limit in micro bluff body combustor [J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(3): 1012-1017(in Chinese).
- [6] 甘云华, 王美, 杨泽亮. 液体乙醇小尺度扩散火焰稳燃极限的实验研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2013, 19(6): 488-492.
Gan Yunhua, Wang Mei, Yang Zeliang. Stable combustion limit of small diffusion flame using liquid ethanol as fuel[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2013, 19(6): 488-492(in Chinese).
- [7] Sher E, Sher I. Theoretical limits of scaling-down internal combustion engines[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(3): 260-267.
- [8] 于亚薇, 钟北京. 氢气辅助正丁烷催化着火特性[J]. *燃烧科学与技术*, 2015, 21(4): 313-317.
Yu Yawei, Zhong Beijing. Hydrogen assisted catalytic ignition characteristics of n-butane[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2015, 21(4): 313-317(in Chinese).
- [9] 杨浩林, 霍杰鹏, 蒋利桥, 等. 壁面反应对微小空间内甲烷/空气着火特性的影响[J]. *燃烧科学与技术*, 2015, 21(3): 196-202.
Yang Haolin, Huo Jiepeng, Jiang Liqiao, et al. Effect of surface reaction on ignition characteristics of methane/air mixture in a micro-scale combustor[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2015, 21(3): 196-202(in Chinese).
- [10] Rasmussen C L, Wassard K H, Dam-Johansen K, et al. Methanol oxidation in a flow reactor: Implications for the branching ratio of the $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ reaction[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2008, 40(7): 423-441.
- [11] Bowman C T. A shock-tube investigation of the high-temperature oxidation of methanol[J]. *Combustion and Flame*, 1975, 25: 343-354.
- [12] Kumar K, Sung C J. Autoignition of methanol: Experiments and computations[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2010, 43(4): 175-184.
- [13] Held T J, Dryer F L. A comprehensive mechanism for methanol oxidation[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1998, 30(11): 805-830.
- [14] Li J, Zhao Z W, Andrei K, 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.
- [15] Aranda V, Christensen J M, Alzueta M U, et al. Experimental and kinetic modeling study of methanol ignition and oxidation at high pressure[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2013, 45(5): 283-294.
- [16] Metcalfe W K, Burke S M, Ahmed S S, et al. A hierarchical and comparative kinetic modeling study of C_1 - C_2 hydrocarbon and oxygenated fuels[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2013, 45(10): 638-675.
- [17] Sarathy S M, Obwald P, Hansen N, et al. Alcohol combustion chemistry[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2014, 44: 40-102.
- [18] Reaction Design, Inc. CHEMKIN-PRO, Release 15131 [Z]. San Diego, CA, USA, 2013.
- [19] Boivin P, Sánchez A L, Williams F A. Explicit analytic prediction for hydrogen-oxygen ignition times at temperatures below crossover[J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(2): 748-752.
- [20] Marinov N M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1999, 31(3): 183-220.