

文章编号:1671-8879(2014)04-0172-07

二甲醚层流预混火焰试验及数值模拟

陈朝阳^{1,2}, 杨 璐¹, 李跟宝¹, 黄佐华², 李玉阳³

(1. 长安大学 汽车学院, 陕西 西安 710064; 2. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049;
3. 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029)

摘 要:为了研究层流预混火焰中二甲醚的氧化分解路径,利用同步辐射真空紫外光电离及分子束取样质谱技术,测量了二甲醚浓燃火焰主要物种及主要中间物种的摩尔分数空间分布曲线。基于典型的二甲醚燃烧化学反应机理和 CHEMKIN 化学反应动力学模拟软件,对相同条件的一维平面火焰进行了数值模拟,结合试验及数值模拟结果对二甲醚的氧化分解路径进行了分析。研究结果表明:甲醛和甲基是二甲醚燃烧过程中最主要的 C_1 中间物种,乙烯和乙炔是主要 C_2 中间物种;浓燃条件下,二甲醚主要通过脱氢反应消耗,使二甲醚产生脱氢反应的最主要的原子是 H,其次是 OH、 CH_3 和 O;二甲醚的脱氢产物甲氧基甲基极不稳定,在火焰中一经生成马上就被消耗掉,试验中没有观测到它的存在; CH_2O 脱氢生成 HCO, HCO 脱氢生成 CO, CO 再被 OH 氧化成 CO_2 ;反应 $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ 是火焰后期生成 CO_2 的主要方式。

关键词:汽车工程;二甲醚;层流预混火焰;同步辐射;数值模拟

中图分类号:U473

文献标志码:A

Experiments and numerical simulation of laminar premixed dimethyl ether flame

CHEN Zhao-yang^{1,2}, YANG Lu¹, LI Gen-bao¹, HUANG Zuo-hua², LI Yu-yang³

(1. School of Automobile, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China; 2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China;
3. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, Anhui, China)

Abstract: Laminar premixed fuel-rich (equivalence ratio of 1.5) dimethyl ether/oxygen/argon flames were investigated experimentally and numerically to study the reaction path of dimethyl ether in premixed laminar flames. The spatial distribution profiles of the mole fractions of main species and major intermediates were measured by use of tunable synchrotron vacuum-ultraviolet photoionization and molecular-beam mass spectrometry. Meanwhile, flames under the same condition were simulated numerically according to the typical chemical reaction mechanism of dimethyl ether, and the simulation software of CHEMKIN chemical reaction dynamics and the path of dimethyl ether oxidation and decomposition was analyzed. The results show that formaldehyde and methyl are the main C_1 intermediates and ethylene and acetylene are the main C_2 intermediates

收稿日期:2013-07-20

基金项目:陕西省自然科学基金项目(2012JQ7031);中央高校基本科研业务费专项资金项目(2014G1221013);
西安市科技计划项目(CXY1115(1))

作者简介:陈朝阳(1982-),女,陕西富平人,长安大学讲师,西安交通大学博士后,E-mail:zhychen@chd.edu.cn。

in dimethyl ether flames. In rich flames, dimethyl ether were mainly consumed by dehydrogenation reaction by H, OH, CH₃ and O. Methoxy methyl, as the production of the dehydrogenation reaction of dimethyl ether, is extremely unstable and would be consumed as soon as produced. Methoxy methyl is not observed in the synchrotron radiation experiment. Dehydrogenized CH₂O produces HCO, HCO is dehydrogenated into CO, and then CO was oxidized into CO₂ by OH finally. The reaction of CO+HO→CO₂+H is the main path to produce CO₂ in the late period of flame. 6 figs, 10 refs.

Key words: automotive engineering; dimethyl ether; premixed laminar flame; synchrotron radiation; numerical simulation

0 引言

能源和环境压力的日趋加重使得清洁可替代能源的研究势在必行。二甲醚(DME, CH₃OCH₃)是目前研究较多的新型洁净可替代燃料之一。二甲醚十六烷值高,分子中本身含氧,且不含 C—C 键,因此燃烧时基本不生成碳烟,被认为是压燃式发动机的理想替代燃料和燃料添加剂^[1]。吴君华等分别研究了压燃式发动机燃用二甲醚燃料时的燃烧和排放特性,结果表明二甲醚发动机的碳烟和未燃碳氢排放都较柴油发动机低^[2-3];李跟宝等的研究也发现二甲醚/柴油混合燃料能在一定程度上改善柴油发动机的排放性能^[4];还有研究表明在二甲醚发动机上同时采用废气再循环装置,能在降低发动机 NO_x 排放的同时维持很低的碳烟排放^[5-6]。为了深层次地分析二甲醚发动机的燃烧和排放特性,除了发动机方面的研究以外,近年来开展了很多对二甲醚燃烧基础和化学反应动力学机理方面的研究。Huang 等用定容燃烧弹法测定了二甲醚在空气中的层流燃烧速度^[7];Zhao 等建立和发展了二甲醚燃烧的化学反应机理^[8]。为了进一步掌握二甲醚的燃烧细节,建立更为完善和精确的二甲醚化学反应机理,进而对二甲醚的燃烧过程进行更准确的数值模拟,探测二甲醚燃烧过程中各物种的浓度变化规律,分析二甲醚的氧化分解路径显得格外重要。Cool 等用同步辐射的方法对浓燃条件下的二甲醚低压火焰结构进行了测定,重点介绍了探测到的二甲醚火焰的主要火焰物种及主要中间物种,但对二甲醚的氧化反应路径分析较少^[9]。为此,本文针对浓燃的二甲醚/氧气/氩气(DME/O₂/Ar)火焰展开研究,利用同步辐射光电离质谱和分子束采样技术结合一定的数据处理得到 DME/O₂/Ar 火焰的主要物种和中间物种的摩尔分数分布曲线,同时利用 CHEMKIN 化学反应动力学模拟软件对相同条件下的火焰进行数值

模拟,结合试验和数值模拟结果,重点对二甲醚的氧化分解路径进行分析,为二甲醚化学反应机理的完善和修正提供理论依据。

1 试验过程和数值模拟方法

试验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室燃烧与火焰实验站完成。采用低压预混燃烧装置并结合反射式飞行时间质谱仪对燃料氧气当量比 $\varphi = 1.5$ 的 DME/O₂/Ar 火焰进行了分析。试验装置主要由燃烧室(I)、差分抽气室(II)和电离室(III)组成,如图 1 所示。

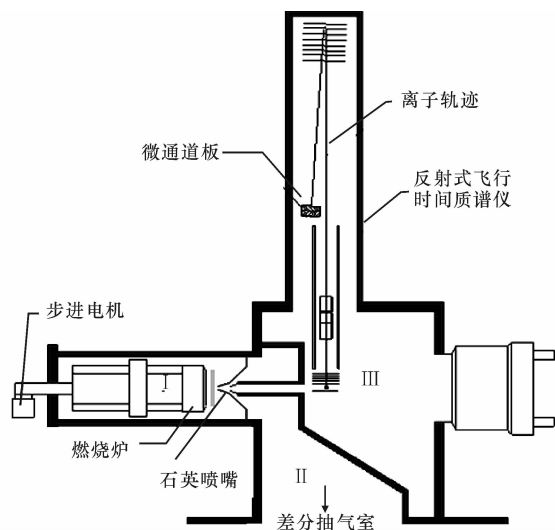


图 1 燃烧试验装置

Fig. 1 Combustion test device

首先,将计量好的二甲醚、氧气和氩气混合后通入燃烧炉,利用钨丝点燃混合气,气体流量通过 MKS 质量流量控制器精确控制。点燃后的混合气在燃烧炉表面附近形成圆盘状火焰,火焰物种经过石英喷嘴取样后形成超声分子束,并进入差分抽气室。经过一个镍制漏勺准直后再进入电离室,分子束在电离室内与同步辐射光垂直相交,火焰物种因吸收光子能量而被电离。产生的离子可以利用反射式飞行时间质谱

仪探测。通过步进电机,可以使燃烧炉在火焰传播方向上移动,这样可以改变石英取样喷嘴与燃烧炉之间的位置,实现在火焰传播方向上不同位置的探测。记录不同位置离子信号的强度,即可得到火焰物种离子信号的空间分布曲线。最终根据文献[9]中的方法,可得到火焰物种的摩尔分数曲线。

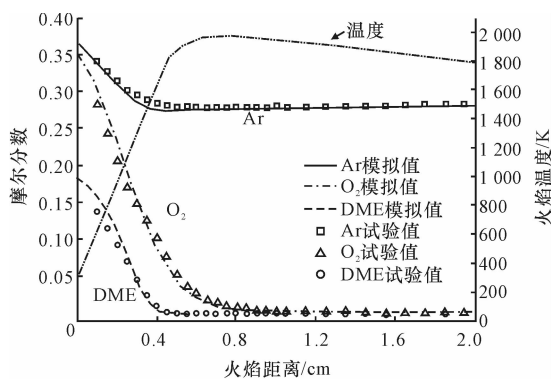
试验过程中,燃料当量比为 1.5,燃烧室压力维持在 4.0 kPa,燃气总流量保持 3.0 L/min, DME/O₂/Ar 流量为 0.600/1.200/1.200 L/min。模拟研究采用 Zhao 等发展的用于二甲醚燃烧的化学反应机理,使用 PREMIX CODE 程序进行考虑热扩散效应的一维层流火焰模拟,并将模拟结果与试验值进行对比。Zhao 机理是计算二甲醚燃烧过程的优化机理,包括 55 种反应组分和 290 个基元反应。

2 结果分析

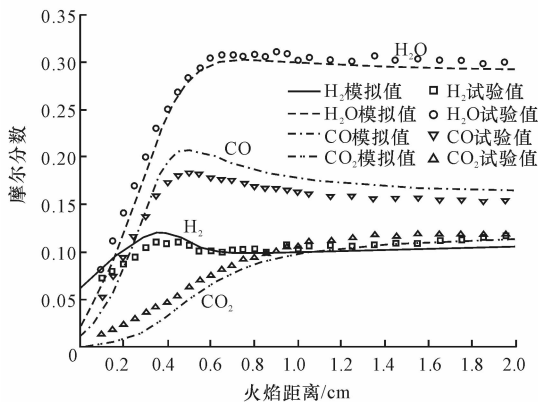
2.1 火焰主要物种摩尔分数分布

图 2 为 DME/O₂/Ar 低压平面火焰中主要反应物及主要燃烧产物的摩尔分数分布曲线,图 2(a)中同时给出了火焰温度沿火焰轴向距离的变化趋势。由图可以看出,计算所得的主要反应物及主要燃烧产物的摩尔分数与试验值得到了很好的吻合。随着火焰轴向距离的增大,反应物 DME 和 O₂ 的浓度迅速减小,直至完全消耗。二甲醚在距火焰冷端面 0.5 cm 左右消耗完, O₂ 在距火焰冷端面大约 0.9 cm 的地方得到完全消耗, Ar 在火焰中是作为稀释气体掺入的,它在火焰中不发生化学反应,其物质的量浓度由起始位置的 0.4 逐渐降低,最终达到 0.28 左右保持不变。Ar 物质的量浓度的降低主要是由于二甲醚在燃烧过程中氧化分解成小分子气体,使得火焰物种的总摩尔数增大所致。从主要生成物的摩尔分数分布情况来看, CO 在距燃烧炉表面 6.0 mm 处浓度达到最大值,之后再缓慢下降,在 12 mm 以后达到一个稳定值; CO₂ 在火焰前期增长很缓慢,随后增长趋势稍有增大,在火焰后期达到稳定值。由此可以推断,在火焰前期主要以生成 CO 为主, CO 主要是由火焰中的 CH₂O 连续失去 2 个 H 原子产生的,随着 CH₂O 的消耗, CO 的生成速率逐渐减慢,氧化反应相对加强,从而导致 CO 摩尔分数下降。由于采用的燃料当量比较大, CO 不能完全被氧化,所以在火焰后期仍有较大的 CO 存在; H₂ 的摩尔分数曲线呈现先增大,再下降,后又缓慢增大的趋势,对于 H₂ 来说,在燃烧开始阶段,主要以生成为

主,达到一定值后消耗占主导地位。



(a) 主要反应物



(b) 主要燃烧产物

图 2 火焰主要物种摩尔分数分布

Fig. 2 Mole fraction profiles of main flame species in DME/O₂/Ar flame

2.2 火焰主要中间物种摩尔分数分布

下页图 3 给出了 DME/O₂/Ar 火焰中,主要 C₁ 和 C₂ 中间物种的摩尔分数分布曲线,图中不同形状的点表示试验结果,不同线型的线代表模拟结果。图中分别只列出了摩尔分数相对较大的几种 C₁ 和 C₂ 中间物质。由图可以看出, CH₂O、CH₄ 和 CH₃ 是二甲醚火焰中主要的 C₁ 中间物种, C₂H₄ 和 C₂H₂ 是主要的 C₂ 中间物种;主要 C₁ 物种的摩尔分数的模拟结果与试验值吻合较好,主要 C₂ 中间物种的差别较大,这是因为 C₂ 物种本身浓度较小,试验测量和模拟计算过程中产生的相对误差较大所致。各物种物质的量浓度的相对大小及物质的量浓度峰值的相对位置能在一定程度上反映这些物种在火焰中的产生和消耗情况,本文将在下 1 个小节结合各物种的生成速率曲线对火焰中主要物种的产生和消耗过程做详细的分析。

2.3 火焰主要物种及主要中间物种消耗过程分析

文献表明, CH₃OCH₃ 分子中 C—O 键断裂的活化能为 340.62 kJ/mol,而 C—H 键断裂的活

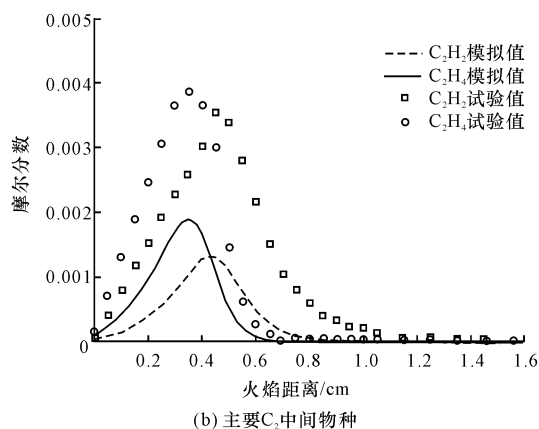
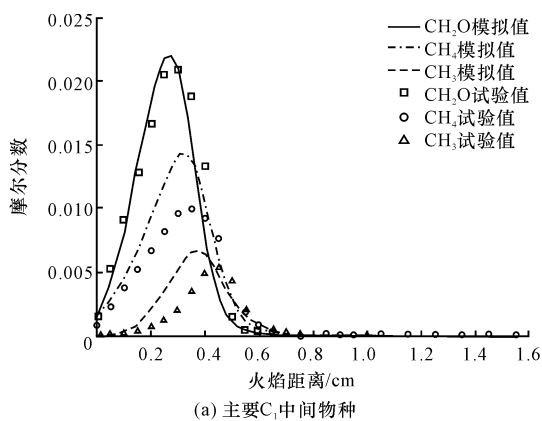


图3 火焰主要中间物种摩尔分数分布

Fig. 3 Mole fraction profiles of major intermediates in DME/O₂/Ar flame

化能为 200.34 kJ/mol。故在较高的系统能量下, CH_3OCH_3 能生成甲氧基(CH_3O)和甲基(CH_3);在较低的系统能量下, CH_3OCH_3 主要生成甲氧基甲基(CH_3OCH_2)和 $\text{H}^{[10]}$ 。在高温条件下, CH_3OCH_3 能直接发生裂解反应,生成的 CH_3O 和 CH_3 均易于发生化学反应。 CH_3O 易于裂解生成甲醛(CH_2O)和 H , CH_3 易夺取 CH_3OCH_3 分子中的 H 生成 CH_4 和 CH_3OCH_2 , CH_3OCH_2 很不稳定,会进一步裂解生成 CH_2O 和 CH_3 。

图4是计算所得火焰中二甲醚及二甲醚的脱氢氧化产物甲氧基甲基的生成速率曲线,由二甲醚参与的主要反应的二甲醚生成速率的大小关系可以看出,火焰中的二甲醚主要是通过脱氢反应消耗,热解反应在火焰中占的份额非常小。使二甲醚产生脱氢反应的最主要的原子是 H (R241),其次是 OH (R240)、 CH_3 (R242)和 O (R243)。热解反应中二甲醚分子直接裂解成 CH_3 和 CH_3O (R239)。



二甲醚脱氢反应的主要产物是 CH_3OCH_2 , CH_3OCH_2 很不稳定,很快又会分解成 CH_2O 和 CH_3 (R248)。由图也可以看出, CH_3OCH_2 总的生成速率为通过 0 点的一条水平直线,说明 CH_3OCH_2 在火焰中一经生成就马上被消耗掉,因此在同步辐射试验中也没有探测到 CH_3OCH_2 的存在。

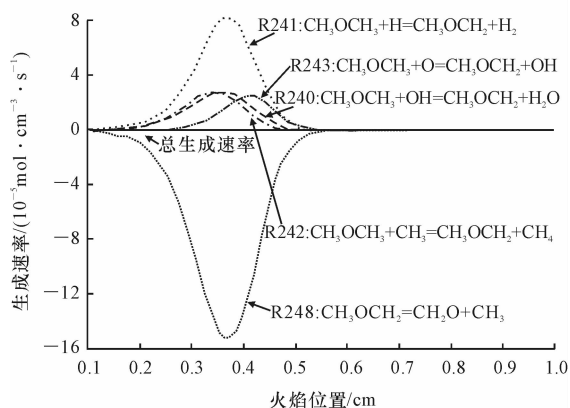
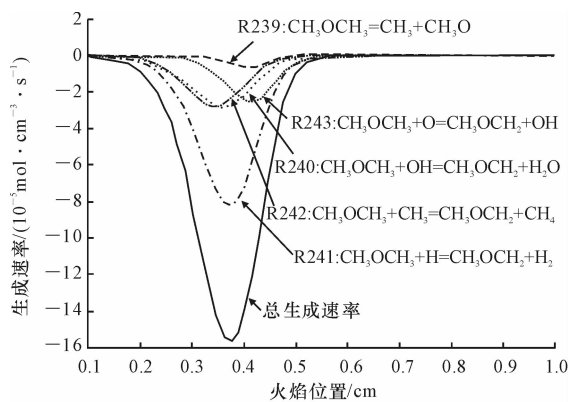


图4 二甲醚及甲氧基甲基的生成速率曲线

Fig. 4 Production rate curves of CH_3OCH_3 and CH_3OCH_2

由图4中二甲醚的主要消耗途径可以看出,甲醛和甲基是二甲醚燃烧过程中最主要的中间物种,在图3(a)所示的火焰主要中间物种的摩尔分数分布图中也可以看出,甲醛有较其他物种更高的摩尔分数。火焰中 CH_2O 主要是通过与 H (R42)和 OH (R44)发生夺氢反应,生成 HCO (如下页图5(a)所示), HCO 又进一步失去 H 原子 (R30, R31, R32) (如下页图5(b)所示), CO 最终再被 OH 氧化成 CO_2 (R29) (如下页图5(c)所示), R29 反应是二甲醚火焰中,尤其是火焰后期产生 CO_2 的最主要的方式 (如下页图5(d)所示)。

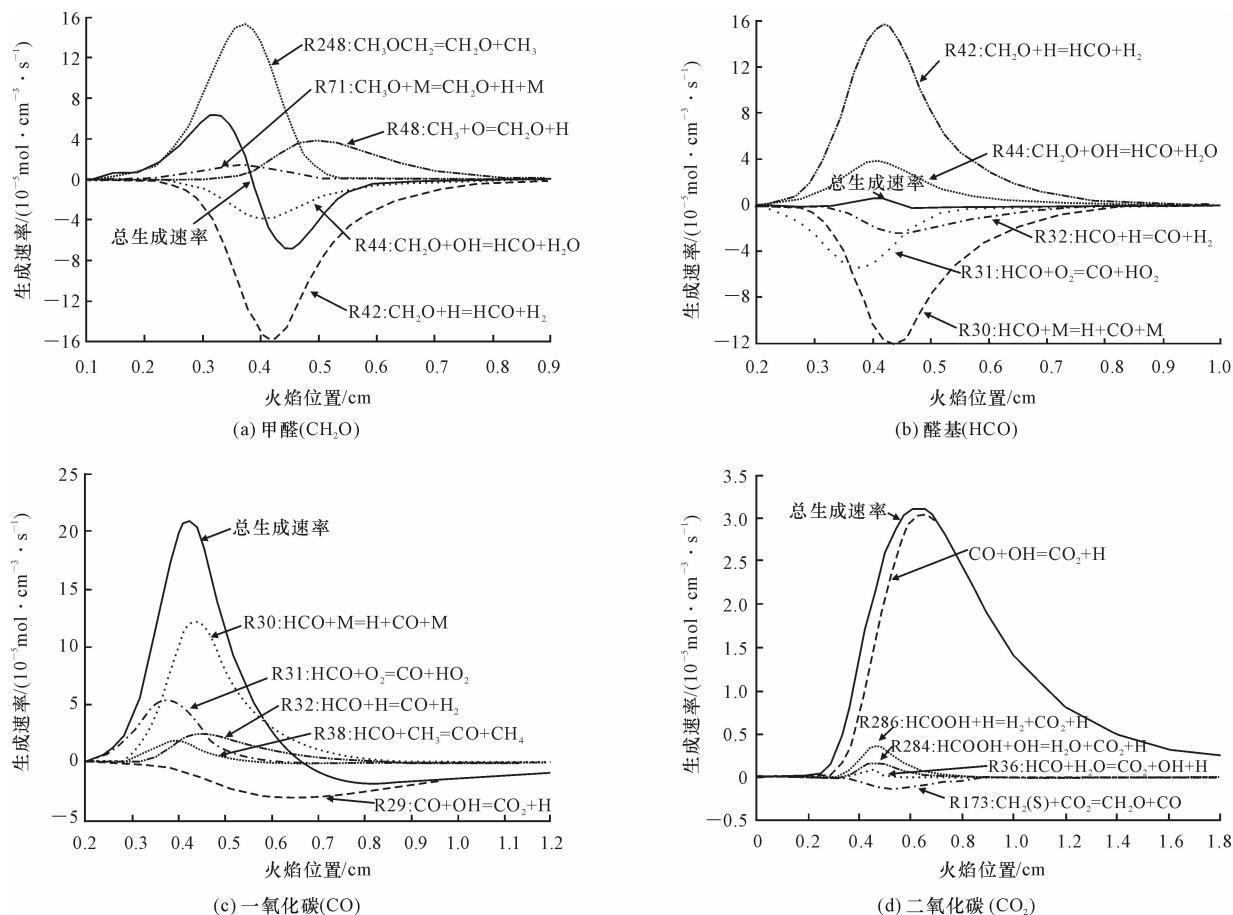
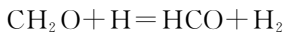
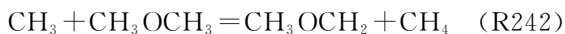


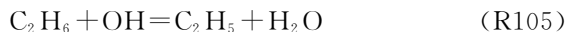
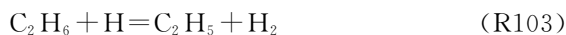
图5 甲醛、醛基、一氧化碳及二氧化碳的生成速率曲线

Fig. 5 Production rate curves of CH_2O , HCO , CO and CO_2 

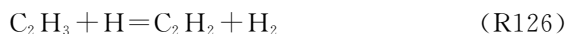
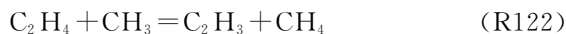
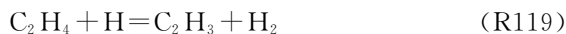
由二甲醚的消耗路径可知,甲基也是二甲醚火焰的主要中间物种,但火焰中甲基的浓度并不很高,这主要是由于甲基在火焰中非常活泼,可以与很多原子和原子团发生反应。甲基的生成速率曲线如下页图6(a)所示,由图可以看出, CH_3 主要是通过 CH_3OCH_3 脱氢反应产物 CH_3OCH_2 的裂解反应(R248)产生。 CH_3 的消耗途径主要有3个。在 CH_3 浓度较高的火焰上游,其主要通过复合反应(R52)和二甲醚的夺氢反应(R242)消耗,随着 CH_3 浓度以及火焰中 CH_3OCH_3 浓度的降低,这2个反应的反应速率逐渐降低。在火焰中下游, CH_3 主要通过氧化反应(R48)消耗。



CH_3 的复合反应产物乙烷(C_2H_6)主要通过R103和R105反应被H和OH夺取1个H原子消耗而生成乙基(C_2H_5) (下页图6(b))。乙基不稳定,会迅速被其他基团夺去1个H原子生成乙烯(R117) (下页图6(c))。



乙烯和H等反应(R119, R120, R122),脱去1个H原子而形成乙烯基,乙烯基继续脱去1个H原子形成乙炔(R126, R134) (下页图6(d)),从图2(b)所示的主要 C_2 中间物的摩尔分数曲线也可以看出,乙炔最大值落后于乙烯。



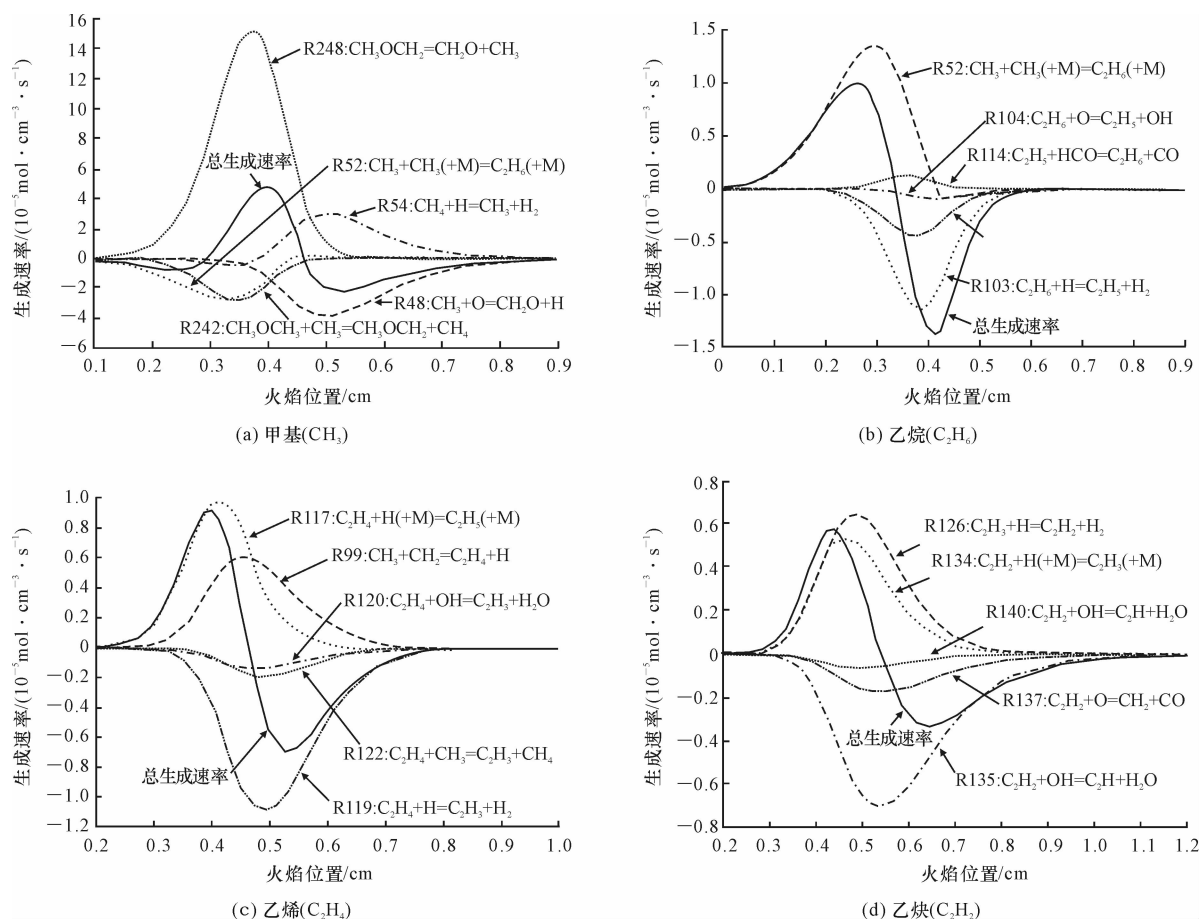


图6 甲基、乙烷、乙烯及乙炔的生成速率曲线

Fig. 6 Production rate curves of CH_3 , C_2H_6 , C_2H_4 and C_2H_2

3 结 语

(1) 甲醛和甲基是二甲醚燃烧过程中最主要的 C_1 中间物种, 乙烯和乙炔是主要 C_2 中间物种。

(2) 火焰中的二甲醚主要通过脱氢反应消耗, 使二甲醚产生脱氢反应的最主要的原子是 H, 其次是 OH、 CH_3 和 O。

(3) 二甲醚的脱氢产物甲氧基甲基极不稳定, 在火焰中一经生成马上就被消耗掉, 试验中没有观测到其存在。

(4) CH_2O 脱氢生成 HCO, HCO 脱氢生成 CO, CO 再被 OH 氧化成 CO_2 。R29 反应 ($\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$) 是火焰后期生成 CO_2 的主要方式。

(5) 发动机实际运行中, 燃烧条件复杂多变, 因此有必要对不同初始条件下二甲醚的氧化分解过程进行下一步的研究。

参考文献:

References:

[1] Teng H, McCandless J C, Schneyer J B. Thermody-

amic properties of dimethyl ether-an alternative fuel for compression-ignition engines[J]. SAE Transactions, 2004, 113(4): 134-157.

[2] 吴君华, 黄震, 乔信起, 等. 车用增压二甲醚发动机燃烧和排放特性的试验研究[J]. 内燃机学报, 2006, 24(3): 193-199.

WU Jun-hua, HUANG Zhen, QIAO Xin-qi, et al. Study on combustion and emission characteristics of a turbocharged engine fuelled with dimethyl ether[J]. Transactions of Csiice, 2006, 24(3): 193-199. (in Chinese)

[3] Maroteaux F, Descombes G, Sauton F, et al. Investigation on exhaust emissions of a common rail high-speed direct injection diesel engine running with dimethyl ether[J]. International Journal of Engine Research, 2001, 2(3): 199-207.

[4] 李跟宝, 周龙保. 农用柴油机燃用二甲醚/柴油混合燃料的性能[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2009, 29(2): 94-97.

LI Gen-bao, ZHOU Long-bao. Performance of dimethyl ether/diesel blended fuel used for farm diesel engine[J]. Journal of Chang'an University: Natural Sci-

(上接第 146 页)

- [2] 陆化普,王继峰,张永波. 城市交通规划中交通可达性模型及其应用[J]. 清华大学学报:自然科学版,2009,49(6):781-785.
LU Hua-pu, WANG Ji-feng, ZHANG Yong-bo. Models and application of transportation accessibility in urban transportation planning[J]. Journal of Tsinghua University: Science and Technology, 2009, 49(6): 781-785. (in Chinese)
- [3] 杨涛,过秀成. 城市交通可达性新概念及其应用研究[J]. 中国公路学报,1995,8(2):25-30.
YANG Tao, GUO Xiu-cheng. New concept of urban travel accessibility and its application [J]. China Journal of Highway and Transport, 1995, 8(2): 25-30. (in Chinese)
- [4] Iacono M, Krizek K J, El-Geneidy A. Measuring non-motorized accessibility: issues, alternatives, and execution[J]. Journal of Transport Geography, 2010, 18(1):133-140.
- [5] Litman T. Evaluating public transit benefits and costs [R]. Victoria; Victoria Transport Policy Institute, 2011.
- [6] 许建,张新兰. 步行网络评价指标及其应用[J]. 规划师,2012,28(4):65-68.
XU Jian, ZHANG Xin-lan. Pedestrian network evaluation research [J]. Planners, 2012, 28(4): 65-68. (in Chinese)
- [7] 云美萍,杨晓光,李盛. 慢行交通系统规划简述[J]. 城市交通,2009,7(2):57-59.
review of planning for ped and bike system[J]. Urban Transport of China, 2009, 7(2): 57-59. (in Chinese)
- [8] 井琛. 基于体能消耗规律的游憩道路设计和管理研究[D]. 济南:山东大学,2011.
JING Chen. Study on design and management of recreation trail based on human expenditure theory[D]. Jinan: Shandong University, 2011. (in Chinese)
- [9] Passmore R, Durnin J V G A. Human energy expenditure[J]. Physiological Reviews, 1955, 35(4): 801-840.
- [10] Haakonssen E C, Martin D T, Burke L M, et al. Energy expenditure of constant and variable intensity cycling: power meter estimates[J]. Medicine and Science in Sports and Exercise, 2013, 45(9): 1833-1840.
- [11] Jeong D U. An improved calculation method for activity energy expenditure by using PNS [J]. Energy, 2013, 7(1): 33-44.
- [12] 郭寒英. 基于出行者生理心理的城市客运交通出行行为研究[D]. 成都:西南交通大学,2007.
GUO Han-ying. Study on travelers' behavior based on their physiology and psychology in urban passenger transportation[D]. Chendu: Southwest Jiaotong University, 2007. (in Chinese)
- [13] 刘贤腾. 空间可达性研究综述[J]. 城市交通,2007,5(6):36-43.
LIU Xian-teng. General description of spatial accessibility [J]. Urban Transport of China, 2007, 5(6): 36-43. (in Chinese)

