

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.20201424

甲醇对丙烷/氧气混合气爆炸极限的影响

于瑞广^{1,2}, 刘杰^{1,2}, 马彪^{1,2}

(¹ 北京交通大学机械与电子控制工程学院, 北京 100044; ² 北京交通大学新能源汽车动力总成技术重点实验室, 北京 100044)

摘要: 为探究替代燃料丙烷/甲醇混合气的氧化反应特性, 利用爆炸极限开展了甲醇对丙烷/氧气混合气的负温度系数 (NTC) 响应特性的研究。结果表明: 在 NTC 区域, 下拐点的压力随着甲醇摩尔分数的增加而升高, 但下拐点的温度几乎保持不变。然而上拐点的温度与压力随着甲醇摩尔分数的增加没有明显变化。整体而言, 随着甲醇摩尔分数的增加, 丙烷/氧气混合气的 NTC 区域不断减小并向高压区域移动。对比分析了不同爆炸状态下, 即无爆炸、冷焰以及热焰状态, 混合气的温度、压力以及主要组分变化, 并获得了影响温度变化的主要基元反应。此外, 对爆炸极限曲线的 NTC 区域上、下拐点进行了敏感性分析, 确定影响拐点状态的主要基元反应。

关键词: 碳氢化合物; 醇; 反应动力学; 爆炸极限; 负温度系数; 拐点

中图分类号: TK 16

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2021) 06-3411-10

Effect of methanol on explosion limits of propane-oxygen mixture

YU Ruiguang^{1,2}, LIU Jie^{1,2}, MA Biao^{1,2}

(¹ Department of Power Mechanical Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; ² Beijing Key Laboratory of New Energy Vehicle Powertrain Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: To explore the oxidation characteristic of the alternative fuel propane/methanol mixture, the explosion limit was used to study the negative temperature coefficient (NTC) response characteristics of methanol to propane/oxygen mixture. The results show that the pressure of the lower turning points steadily increases with the increase of methanol mole fraction. The temperatures of the lower turning points show no noticeable variation. However, the methanol has almost no effect on the temperatures and pressures of upper turning points. In general, the NTC region is shrunk to high-pressure region with the increase of methanol mole fraction. In addition, the temperature, pressure and heat release rates of the main reactions profiles of the non-explosion, cool flame, and hot flame conditions, under different explosion scenarios are compared. Furthermore, to elucidate the key control mechanism, sensitivity analyses of the turning points are performed.

Key words: hydrocarbons; alcohol; reaction kinetics; explosion limit; negative temperature coefficient; turning points

收稿日期: 2020-10-12 修回日期: 2021-03-09

通信作者: 刘杰(1983—), 男, 博士, 副教授, ljie@bjtu.edu.cn

第一作者: 于瑞广(1992—), 男, 博士研究生, 19116042@bjtu.edu.cn

基金项目: 超级节能型重型载货汽车混合动力系统开发研究项目(2017YFB0103500); 国家自然科学基金项目(52076011); 中国国际科技合作项目(2019YFE0100200)

引用本文: 于瑞广, 刘杰, 马彪. 甲醇对丙烷/氧气混合气爆炸极限的影响[J]. 化工学报, 2021, 72(6): 3411–3420

Citation: YU Ruiguang, LIU Jie, MA Biao. Effect of methanol on explosion limits of propane-oxygen mixture[J]. CIESC Journal, 2021, 72(6): 3411–3420

引 言

随着环境污染的日益严重以及石油资源的日益枯竭,新型清洁代用燃料受到越来越多的关注^[1]。目前研究热点包括气体燃料(氢气、天然气等)和含氧燃料(甲醇、乙醇、二甲醚等)等在动力装置中的燃烧特性。其中甲醇作为最简单的醇类燃料,其氧含量为53.3%,同时不含C—C键,燃烧过程不会产生碳烟排放^[2]。因此甲醇燃料通常作为柴油和汽油的添加燃料被广泛应用于压燃式及点燃式发动机中。研究表明,柴油/甲醇(CH_3OH)组合燃烧方法(diesel/methanol compound combustion mode, DMCC)能够有效提高柴油机的燃料效率^[3-5]。

柴油及汽油燃料是多种烃类的复杂混合物,其中柴油中的烃类组分超过100种,汽油中的烃类组分超过150种^[6],因此通常采用一种或几种燃料的混合物作为实际燃料的替代燃料进行研究。实际燃料的一个典型特征是在特定温度区间内具有负温度系数(negative temperature coefficient, NTC)特性,同时具有低温及高温两段着火特性。丙烷(C_3H_8)是具有负温度系数的最小链烷烃^[7],且丙烷与柴油都有着低温燃烧特性^[8]。丙烷含有的正丙基具有大烃烷基点火过程的所有关键特征^[9],因此丙烷也被称为大分子碳氢燃料的原型燃料^[10]。丙烷作为液化石油气的重要组成部分,是石油类替代燃料的研究热点^[11-12],研究表明在冷焰区域中出现的NTC现象主要由高烷烃的低温氧化动力学主导^[13-14]。此外,研究发现NTC现象主要由过氧类化学反应决定^[15]。关于丙烷在不同条件下的NTC现象有很多研究,如在反应器内温度区间为633~655 K^[16],10~15 atm (1 atm=101325 Pa)下的高压射流反应器^[17-18],快速压缩机^[19],以及1200 K下的烯丙烷混合物中都发现了NTC现象^[20]。据最新研究表明,在丙烷/氧气的S形冷焰爆炸极限曲线同样出现了NTC现象^[21]。NTC响应的倾斜程度随浓度比的增加逐渐降低,而惰性气体的添加会引起NTC位置的平移,对NTC的倾斜程度影响较小。丙烷的爆炸极限曲线中的NTC现象主要受丙烷的低温反应控制,其低温反应中两次生成的OH能够明显提高反应系统的活性^[22]。此外,添加一定量的臭氧能够使得丙烷/氧气的冷焰区域向低温、低压区域扩展,同时NTC现象随臭氧的增加呈现出先增强后逐渐消失的现象^[23]。作为含氧燃料的甲醇,其着火过程是由链式反应动力学决定^[24-25]。

但是由于甲醇分子可以与高碳氢燃料低温反应产生的OH反应,从而延长混合燃料的着火时间^[26]。碳氢燃料的爆炸极限是由活性离子的链分支及链终止反应的竞争决定,因此甲醇的添加势必会影响碳氢燃料的爆炸极限。然而,目前关于甲醇对高碳氢燃料的爆炸极限的研究较少,亟须开展相关研究。

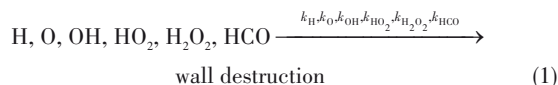
本文以丙烷/甲醇混合燃料作为研究对象,研究甲醇对丙烷/氧气混合气爆炸极限的影响规律。通过定义冷焰爆炸极限及热焰爆炸极限曲线的拐点,探究甲醇对爆炸极限曲线NTC响应的影响。通过提取三个不同着火状态(非爆炸工况、冷焰工况以及热焰工况)下的温度、压力以及主要物质变化规律,研究甲醇对混合气反应过程的影响。此外通过开展丙烷/甲醇/氧气混合气反应过程的路径分析,研究主要反应路径的变化规律。最后通过对爆炸极限曲线拐点的敏感性分析获得影响爆炸极限的主要基元反应。本研究在促进替代燃料的开发与应用,以及研制稳定高效的动力装置方面提供了理论支持。同时,有助于进一步理解丙烷掺混甲醇二元混合气的化学反应动力学特性,从而进一步控制丙烷/氧气混合气的燃烧进程,为开发先进燃烧模式以及其在双燃料发动机的实际应用提供理论基础。

1 数值方法

丙烷/氧气混合气的温度-压力爆炸极限采用SENKIN程序进行计算^[27]。其中爆炸极限的判据为在特定压力下10 s内系统温度上升超过50 K^[28]。爆炸极限的计算压力范围为(3.2~3.5×10⁷) Pa,爆炸极限的温度计算范围为300~2500 K,涵盖了典型内燃机的工作范围。

研究中使用了四个详细的化学动力学机理模型,包括KAUST异辛烷模型^[29]、Aramco2.0模型^[30]、UCSD模型^[31]和爱尔兰国立大学(NUIG)的Methane/Propane模型^[32]。KAUST和Aramco 2.0模型都包含较大的烃类分子,本研究只使用其中的 C_3 亚种群物种以及相应的反应。由于只有少量到达壁面的活性离子被吸附,因此假定活性离子到壁面的扩散速度远远大于壁面对活性离子的吸附速度^[33]。此外,假设在壁面上活性离子的浓度与气相中的浓度是一致的,因此假设反应系统是空间均匀的^[29]。

活性离子在壁面上通过式(1)反应被吸附



单位体积的等效反应速率常数 $k_{\text{H}}, k_{\text{O}}, k_{\text{OH}}, k_{\text{HO}_2}, k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 和 k_{HCO} 由式(2)确定

$$k = \frac{1}{2} \varepsilon \bar{v} \frac{S}{V} \quad (2)$$

式中, $\bar{v} = (8k_{\text{B}}T/\pi m)^{1/2}$ 是活性离子在温度 T 下的热运动平均速度; m 是摩尔质量; k_{B} 是玻尔兹曼常数。黏附系数 ε 表示与壁面碰撞时的吸附速率, 通常玻璃或石英容器材料的 $\varepsilon \approx 10^{-5} \sim 10^{-2}$ [33]。

控制系统是否爆炸的主要参数有燃烧室的形状和大小, 活性离子的黏附系数, 气体总浓度、温度, 燃料和氧气的摩尔分数等因素。在本文中采用球形燃烧室, 其直径为 $2r = 0.074$ m, 表面积与体积比 $S/V = 3/r$ 。

2 结果与分析

2.1 爆炸极限的验证与计算

为确定数值计算中采用的化学动力学模型, 将 SENKIN 程序计算的丙烷/氧气混合气的爆炸极限与 Newitt 等 [34] 实验数据进行对比, 如图 1 所示。此外, 由于实验数据采集时间较长 (大部分在 30~150 s 之间), 因此为与实验数据采集时间保持一致, 图 1 中的计算反应时间设置为 60 s。实验和计算结果表明, 爆炸压力随温度的升高呈现出非单调下降的趋势。在温度范围为 580~750 K, 出现负温度系数特性。爆炸极限曲线的计算结果与实验结果略有偏差, 主要是由于实验中的爆炸判据是基于甲醛 (CH_2O) 的化学发光, 而计算中的爆炸判据为温度的升高量。如图 1 所示, 以爆炸极限曲线上的两个拐点为边界, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 混合气在温度区间内共有三个爆炸极限。对于 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 混合气的第三爆炸极限即低温区域, 临界压力随温度的升高而单调降低, 主要由于随着温度的升高链分支反应增强。然而在中温区域, 即第二爆炸极限, 随着混合气温度的增加, 触发爆炸需要较高的临界反应物浓度 (较高的压力), 即在中温区域存在 NTC 行为。可以看出四种反应机理预测的爆炸极限均出现了 NTC 现象, 且第一与第三爆炸极限有着相同的变化趋势。由于 Aramco 2.0 与 KAUST 机理 C_3 高压反应速率常数几乎相同, 因此在中低温区域两个机理计算的爆炸极限基本保持一致, 但是计算的爆炸极限始终高于实

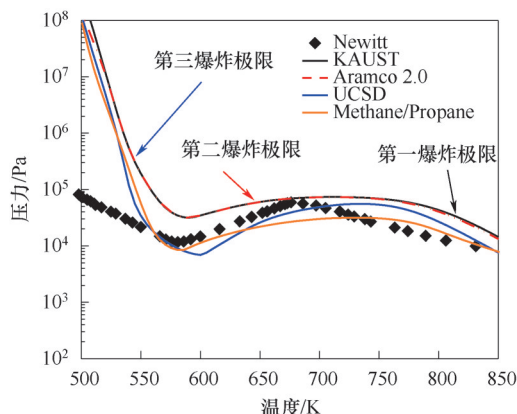


图1 等分子的丙烷/氧气冷焰爆炸极限机理验证

Fig.1 Comparison of the calculated and experimental cool flame explosion limit of equimolecular $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ mixtures

验值。UCSD 机理与 Methane/Propane 机理计算的第三爆炸极限值略低于实验值, UCSD 机理与 Methane/Propane 机理计算的第三爆炸极限与第二爆炸极限拐点的温度分别为 600 和 585 K, 实验值为 581 K。与 Aramco 2.0 机理、KAUST 机理以及 UCSD 机理的计算结果相比, Methane/Propane 机理在接下来主要研究的第二爆炸极限处的计算误差较小。此外, Methane/Propane 化学反应机理在甲烷/丙烷混合气的不同组分下, 计量比从稀混合气 (计量比为 0.5) 到化学计量比以及浓混合气 (计量比为 3.0), 压力区间为 5.3~31.4 atm (1 atm=101325 Pa) 的综合条件下对滞燃期进行验证, 结果取得了计算与实验的一致准确性 [32], 且涵盖了本文的主要工况。因此, 下文将采用 Methane/Propane 机理展开研究。

2.2 化学反应时间对丙烷爆炸极限的影响

为探究化学反应时间对 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 混合气冷焰爆炸极限的影响, 计算了在化学计量比下的 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 混合气在不同反应时间的冷焰爆炸极限, 如图 2 所示。随着化学反应时间的增加, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 混合气爆炸极限整体向低压、低温区域移动。当化学反应时间在前 120 s 内时, 随着化学反应时间的增加, 爆炸极限的压力及温度降低趋势较为明显。当化学反应时间为 150 s 以上时, 爆炸极限的压力及温度的变化较为缓慢。同时, 反应时间为 150 与 180 s 的爆炸极限曲线几乎重合, 表明反应时间对爆炸极限的影响几乎消失。此外, 在低温区域, 压力的降幅明显要大于中温区域。随着化学反应时间的增加, NTC 区域的下拐点 (第二爆炸极限与第三爆炸极限分界点) 逐渐向低温、低压区域移动, 而 NTC 区域上拐点 (第一爆炸极限与第二爆炸极限分界点) 的温度与压力的变

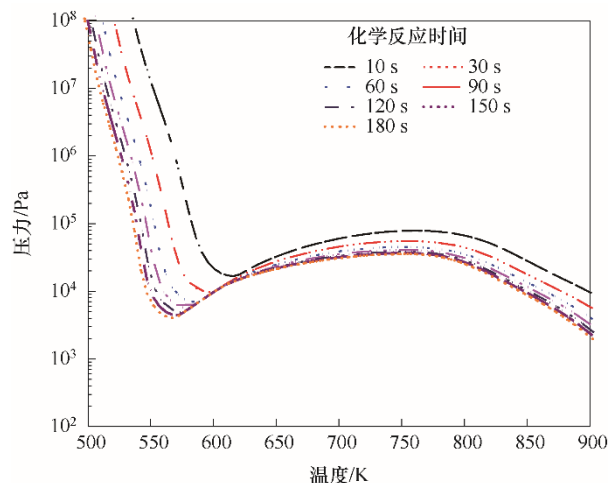


图2 反应时间对化学计量比下 C_3H_8/O_2 混合气冷焰极限的影响

Fig.2 Effect of induction period on the cool flame limits of stoichiometric C_3H_8/O_2 mixtures

化较小。当化学反应时间在 60 s 内时, NTC 区域上拐点的温度几乎没有发生变化, 但随着反应时间的增加向低压区域移动。当化学反应时间在 90 s 以上时, NTC 区域上拐点的温度与压力基本保持稳定。整体看来, 随着化学反应时间的增加, C_3H_8/O_2 混合气的 NTC 区域呈现出不断增大的趋势。虽然反应时间的增加会引起爆炸极限的移动, 但是由于实际反应装置中混合气的反应时间较短, 10 s 的反应时间与实际化学反应特征时间相比已经足够大, 为充分研究其化学反应进程, 因此在后文的研究中化学反应时间均设置为 10 s。

2.3 甲醇对丙烷爆炸极限的影响

如图 3 所示为化学计量比下 C_3H_8/O_2 混合气的冷焰爆炸极限及热焰爆炸极限随甲醇摩尔分数的变化规律。其中热焰爆炸的判断标准为在反应时间 10 s 内混合气温度能够升高 400 K 的工况^[23], 冷焰爆炸的判断标准为在反应时间 10 s 内混合气温度能够升高 50 K 的工况。图 3 中定义 (P_1, T_1) 为冷焰第一爆炸极限和第二爆炸极限的分界点, (P_{11}, T_{11}) 为热焰第一爆炸极限和第二爆炸极限的分界点, (P_2, T_2) 为冷焰第二爆炸极限和第三爆炸极限的分界点, (P_{22}, T_{22}) 为热焰第二爆炸极限和第三爆炸极限的分界点, 统称 (P_1, T_1) 和 (P_{11}, T_{11}) 为上拐点, (P_2, T_2) 和 (P_{22}, T_{22}) 为下拐点。对于冷焰爆炸极限, 随着添加 CH_3OH 摩尔分数的增加, 其爆炸极限曲线向高压区域移动。在 NTC 区域, 当添加 CH_3OH 摩尔分数低于 10% 时, 下拐点的压力升高量较小。当添加 CH_3OH 摩尔分数

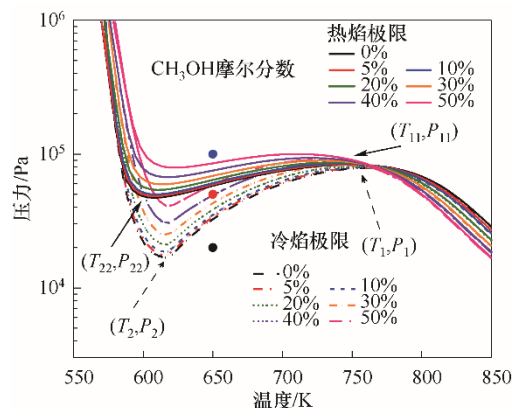


图3 甲醇对化学计量比下的 C_3H_8/O_2 混合气冷焰和热焰极限的影响

Fig.3 Effect of methanol on the cool flame and hot flame limits of stoichiometric C_3H_8/O_2 mixtures

高于 20% 时, 下拐点的压力升高量开始逐渐增大。但下拐点的温度变化较小。然而上拐点的温度与压力随着 CH_3OH 摩尔分数的增加几乎没有变化, 即 CH_3OH 的摩尔分数对上拐点的位置变化基本上是没有影响的。整体看来, 随着 CH_3OH 摩尔分数的增加, $C_3H_8/CH_3OH/O_2$ 混合气的 NTC 区域是不断减小的。对于热焰爆炸极限, 其变化规律与冷焰爆炸极限的一致, 其上拐点随 CH_3OH 摩尔分数增加保持不变, 但是其下拐点随着添加 CH_3OH 摩尔分数的增加温度增加的趋势较为明显。

为进一步分析不同爆炸区域的反应过程, 沿 650 K 等温线, 选取压力为 2×10^4 、 5×10^4 和 10^5 Pa 的工况点, 在图 3 中分别由黑色、红色、蓝色点标记, 分别代表无爆炸、冷焰和热焰三种工况, 并分别提取三种工况下的温度及压力变化数据。如图 4(a) 和 (b) 所示为 $C_3H_8/(30\%)CH_3OH/O_2$ 混合气在三种典型工况下的温度和压力变化规律。对于非爆炸工况, 在反应时间内未能进行快速反应, 因此温度和压力曲线变化较为平缓。在冷焰区, 压力和温度曲线呈现缓慢上升的趋势, 但整体升高量均比较小, 在反应时间 10 s 内混合气的温度升高为 71 K。此外, 热焰工况下, 混合气的温度和压力曲线具有典型的两段着火特性, 如图 4(a) 和 (b) 所示。在 0.9 s 左右出现第一阶段的温度及压力升高现象, 在 3.06 s 左右出现第二阶段的温度及压力急剧升高现象。

图 5 为无爆炸、冷焰和热焰三个典型工况下丙烷、甲醇和甲醛在反应过程中的摩尔分数变化情况。在非爆炸工况下初始压力较低, 在反应时间内反应较为缓慢, 因此丙烷和甲醇的消耗较小, 几乎

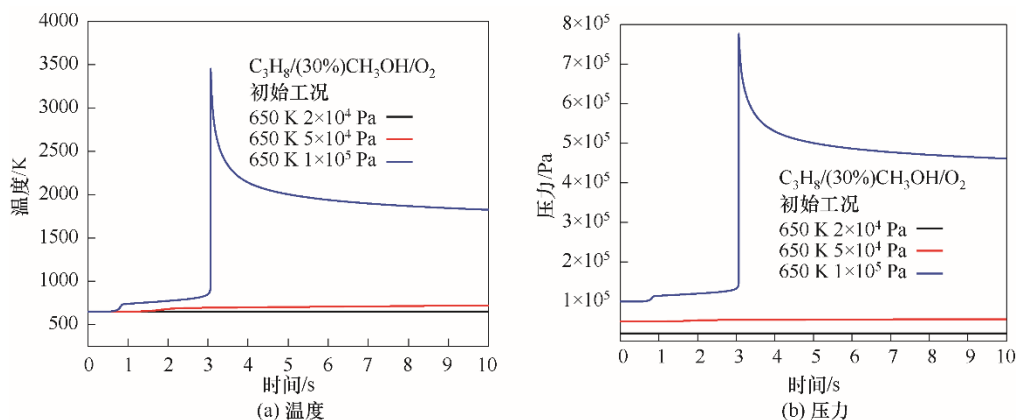


图4 无爆炸、冷焰和热焰区域的温度与压力对比

Fig.4 Comparison of the temperatures and pressures under non-explosion, cool flame and hot flame regions

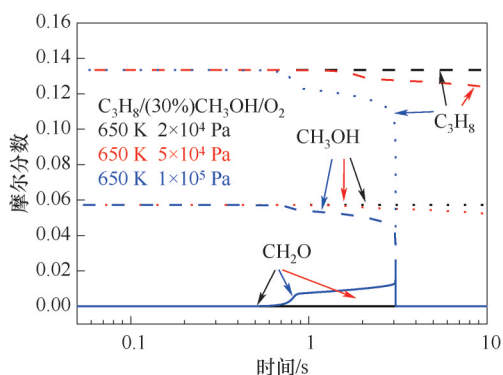


图5 无爆炸、冷焰和热焰区域的主要组分含量对比

Fig.5 Mole fractions of the main species under non-explosion, cool flame and hot flame regions

没有甲醛生成。对于冷焰工况下,丙烷在1 s以后的消耗较为明显,在10 s的反应时间内被消耗掉约7%。同时,甲醇也在1 s左右开始参与反应,在反应时间内的消耗量约为9%。此外,在反应开始1 s后,逐渐有甲醛生成,整体生成量较少(约为0.01 mol)。对于热焰工况下,在反应第一阶段0.85 s前约有0.01 mol的丙烷参与反应,在0.85~3.0 s内丙烷的消耗量约为15%,在3 s左右,由于出现热焰现象,剩余的丙烷被快速消耗。甲醇的反应进程基本与丙烷的反应进程保持一致。在0.85 s产生少量的甲醛,此后甲醛生成量急剧增长,并在3.07 s附近达到其峰值(约为0.0236 mol)。但由于第二阶段反应温度较高,甲醛随即被完全消耗。

图6对比了 $\text{C}_3\text{H}_8/(30\%)\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ 混合气中冷焰和热焰工况下主要的产热反应。在这两种工况下,放热反应主要是丙烷的低温反应,包括丙烷与OH自由基的脱氢反应、 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ 的分解反应以及 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ 的异构化反应。在冷焰工况下,还包括 CH_3 和 CH_3O 的加氧反应,如图6(a)所示。此外关于热焰

工况,高压环境下 CH_3OH 的链传递反应加剧,首先 CH_3OH 与 HO_2 反应生成 CH_2OH , CH_2OH 的加氧反应生成 CH_2O , CH_2O 进一步与 HO_2 反应生成 HCO 与 H_2O_2 , HCO 的加氧反应生成 CO 和 HO_2 ,如图6(b)所示。此外,对比分析图6(a)、(b)可知,在热焰工况下相同反应的热释放率远远高于冷焰工况下的热释放率。

为进一步验证 CH_3OH 是否能够改变 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 的反应路径,降低 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 混合气中温条件下的反应活性,针对图6中出现的 CH_3OH 的链传递的相关放热反应中 HO_2 的主要生成与消耗反应的正向与反向速率比进行计算分析,反应初始条件为650 K, 5×10^4 Pa下的 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 和 $\text{C}_3\text{H}_8/(30\%)\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ 混合气,如图7所示。从图7可知, CH_3OH 在该温度区间下的链传递反应即R94: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$; R71: $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$; R47: $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$; R27: $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{HO}_2$ 。在反应初始时刻正反应速率远远大于逆反应速率,随着反应的进行,正、逆反应的速率比逐渐趋于常数。其中,在甲醇的链传递反应中, $\text{C}_3\text{H}_8/(30\%)\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ 混合气中的 HO_2 消耗反应R94、R47的反应速率比略大于 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 的速率比,但两种混合气中两个反应的最终反应速率比基本一致。特别注意的是,关于 HO_2 的生成反应R71,在 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 中仅在反应初始时刻速率比小于1,随后速率比等于1。而在 $\text{C}_3\text{H}_8/(30\%)\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ 混合气中,在反应初始时刻R71的反应速率比较大,伴随着反应的进行正逆反应速率比逐渐降低并趋于稳定,在反应进程趋于稳定时,正逆反应的速率比仍为70左右。即在甲醇的链传递反应中, HO_2 的生成量远大于其消耗量。同样对于 HO_2 的生成反应R27, $\text{C}_3\text{H}_8/(30\%)\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ 混

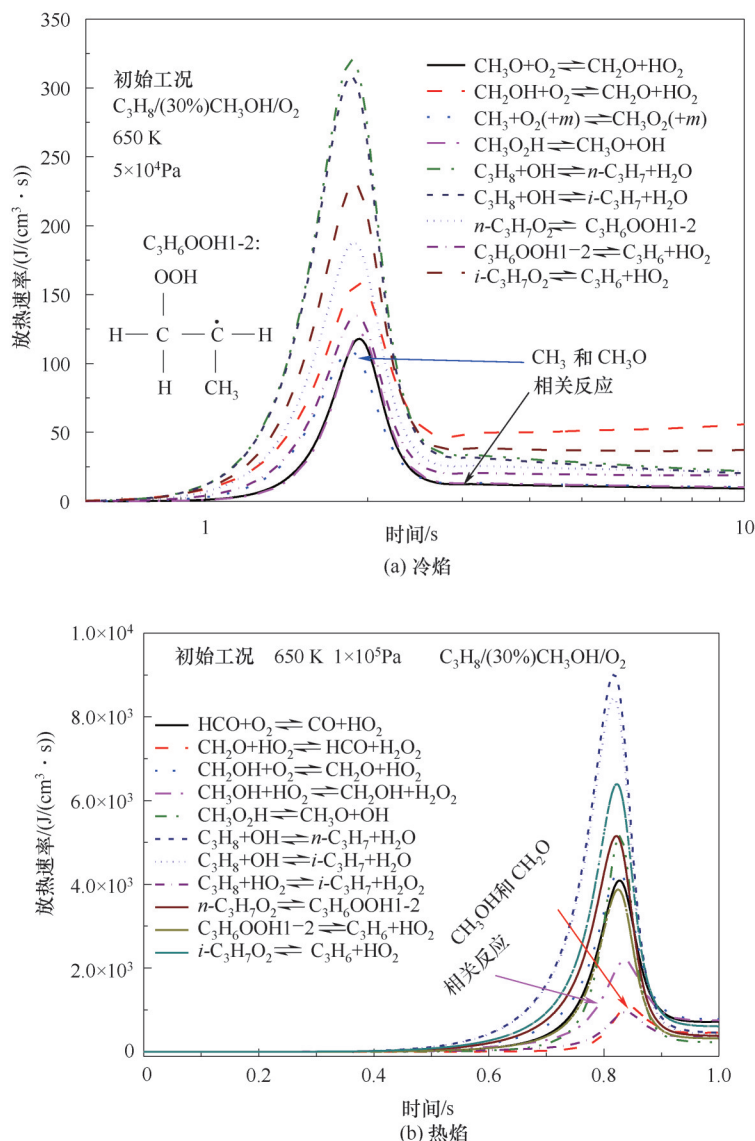


图6 主要反应的放热速率

Fig.6 Heat release rates of the main reactions

合气在反应时间1 s后的反应速率比始终大于C₃H₈/O₂混合气的反应速率比。这表明,混合气添加的甲醇促进了HO₂的生成,从而增加了丙烷与HO₂反应比例。

2.4 反应路径分析

为进一步确定甲醇对C₃H₈/O₂混合气第二爆炸极限内氧化进程的影响,如图8所示,分别针对C₃H₈/O₂以及C₃H₈/(30%)CH₃OH/O₂混合气的冷焰以及热焰极限内典型特征点(650 K, 5 × 10⁴ Pa)、(650 K, 1 × 10⁵ Pa)的氧化反应路径进行分析,其中反应路径分析工况点温度为700 K。图8中蓝色为700 K, 5 × 10⁴ Pa下C₃H₈/O₂混合气的反应路径;红色为700 K, 5 × 10⁴ Pa下C₃H₈/(30%)CH₃OH/O₂混合气的反应路径;绿色为700 K, 1 × 10⁵ Pa下C₃H₈/O₂混合气的反应路

径;紫色为700 K, 1 × 10⁵ Pa下C₃H₈/(30%)CH₃OH/O₂混合气的反应路径。图中仅标注出反应量超过1%(相对于总反应量)的反应路径。H₂O₂₈定义为H₂O₂经过反应式(1)在壁面上吸附的失效产物。从图8可见,丙烷主要有两条平行反应路径,即丙烷通过与OH和HO₂活性基团完成脱氢反应生成*i*-C₃H₇和*n*-C₃H₇,其中*n*-C₃H₇通过加氧反应生成*n*-C₃H₇O₂,*n*-C₃H₇O₂主要有三条反应路径;*i*-C₃H₇通过加氧反应生成*i*-C₃H₇O₂,*i*-C₃H₇O₂主要有两条反应路径。对比蓝色与红色反应路径可知,添加30%的甲醇时,丙烷的两条主要平行反应路径没有发生变化,C₃H₈/O₂以及C₃H₈/(30%)CH₃OH/O₂混合气中丙烷的相对脱氢总反应量分别为95.7%和95.5%,在C₃H₈/O₂混合气中丙烷的脱氢反应主要通过OH的反应进行(比例

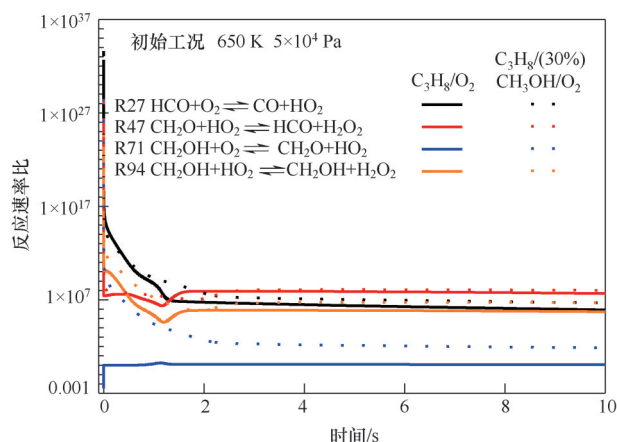


图7 650 K、 5×10^4 Pa 下 C_3H_8/O_2 和 $C_3H_8/(30\%)CH_3OH/O_2$ 混合气中 HO_2 主要反应速率比

Fig.7 The forward and backward reactions ratios of the HO_2 main reactions at 650 K, 5×10^4 Pa under C_3H_8/O_2 and $C_3H_8/(30\%)CH_3OH/O_2$ mixtures

为 88.3%), 然而混合气中甲醇摩尔分数的增加促进了丙烷与 HO_2 的脱氢反应(比例为 31.2%)的进行, 丙烷与 OH 反应比例有所降低。但是混合气中甲醇摩尔分数的增加会导致整体的反应进程减缓, 相较于 $C_3H_8/(30\%)CH_3OH/O_2$ 混合气, C_3H_8/O_2 中的 $i-C_3H_7O_2$

进一步反应生成 $C_3H_6OOH2-1$, $C_3H_6OOH2-1$ 与 HO_2 反应生成 C_3H_6 ; C_3H_8/O_2 中的 $n-C_3H_7O_2$ 进一步反应生成 $C_3H_6OOH1-3$ 。然而, 在 $C_3H_8/(30\%)CH_3OH/O_2$ 混合气中, 增加了丙烷与 HO_2 反应生成 H_2O_2 的反应路径, H_2O_2 在壁面上的吸附进程有所体现。对比绿色与紫色反应路径可知, 混合气中甲醇摩尔分数的增加轻微促进了丙烷以及 $i-C_3H_7O_2$ 、 $n-C_3H_7O_2$ 分别与 HO_2 的反应, 相较于 5×10^4 Pa, 高压 1×10^5 Pa 下促进与 HO_2 的反应的作用有所降低。这个结果与图 6 中分析结果保持一致, 均证实了甲醇促进了 HO_2 的生成, 从而改变 C_3H_8/O_2 的中温反应路径。

2.5 NTC 拐点敏感性分析

为确定控制爆炸极限曲线拐点的主要反应, 对爆炸极限拐点进行了敏感性分析。敏感性系数表示拐点的温度和压力对化学动力学模型中主要基元反应的依赖程度。其中, 敏感性系数的计算方法是将各基元反应速率的前置因子 A 施加 50% 的扰动, 然后根据式(3)可以计算出归一化敏感性系数。

$$F_{sen,R} = \left[\sum \left(\frac{A_i}{X} \times \frac{\partial X}{\partial A_i} \right)^2 \right]^{1/2} = \left[\left[\left(\frac{k}{T} \times \frac{\partial T}{\partial k} \right)^2 \right] + \left(\frac{k}{P} \times \frac{\partial P}{\partial k} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

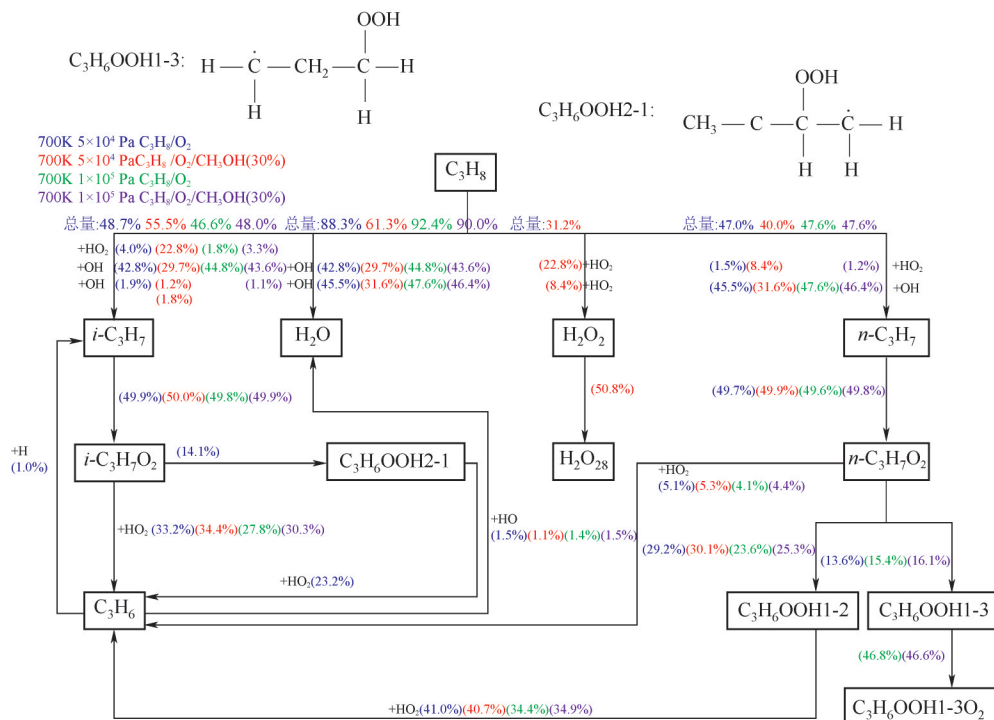
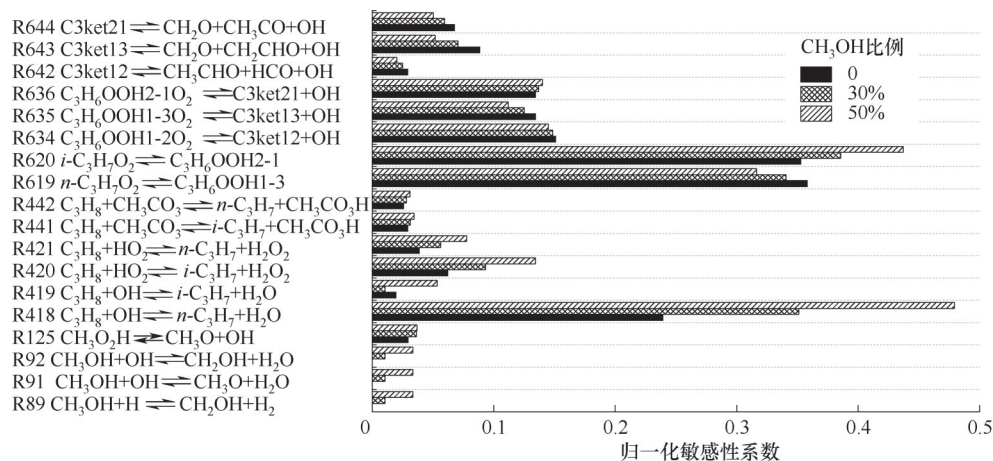
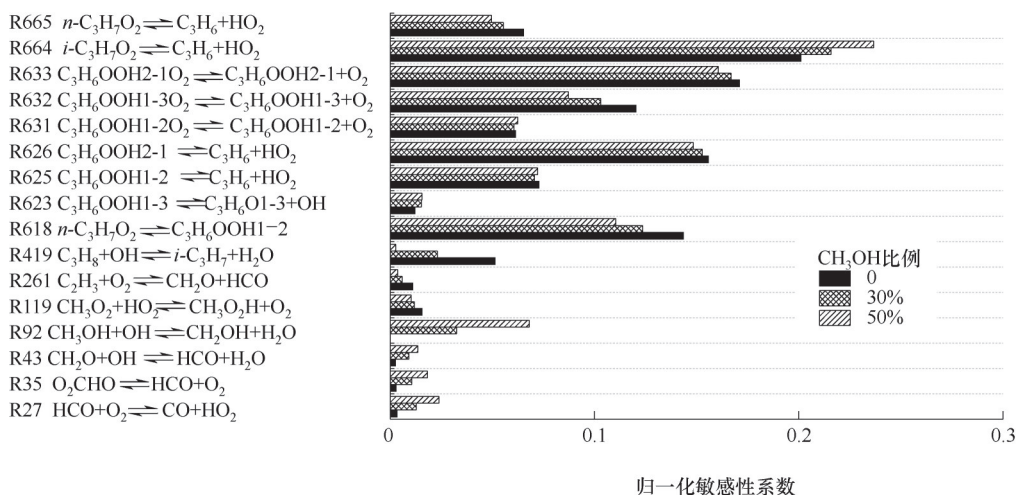


图8 反应路径分析:(700 K, 5×10^4 Pa)工况点下,蓝色为 C_3H_8/O_2 混合气,红色为 $C_3H_8/(30\%)CH_3OH/O_2$ 混合气;(700 K, 1×10^5 Pa)工况点下,绿色为 C_3H_8/O_2 混合气,紫色为 $C_3H_8/(30\%)CH_3OH/O_2$ 混合气

Fig.8 The reaction pathway analysis of C_3H_8/O_2 mixtures (Blue symbols) and with 30% CH_3OH addition of C_3H_8/O_2 mixtures (Red symbols) at (700 K, 5×10^4 Pa) condition and, C_3H_8/O_2 mixtures (Green symbols) and with 30% CH_3OH addition of C_3H_8/O_2 mixtures (Violet symbols) at (700 K, 1×10^5 Pa) condition

图9 $C_3H_8/CH_3OH/O_2$ 混合气下拐点的主要反应的敏感性Fig.9 The sensitivity of the main reactions on the lower turnover point for $C_3H_8/CH_3OH/O_2$ mixtures图10 $C_3H_8/CH_3OH/O_2$ 混合气上拐点的主要反应的敏感性Fig.10 The sensitivity of the main reactions on the upper turnover point for $C_3H_8/CH_3OH/O_2$ mixtures

式中, A_i 是第 i 个反应的反应速率系数的 A 因子; X 是拐点的温度或压力。

采用 0.5 K 的步长搜索拐点的温度, 并添加 50% 的速率系数扰动以保证拐点温度的变化。如图 9 所示为甲醇摩尔分数为 0、30% 和 50% 的 C_3H_8/O_2 混合气 NTC 下拐点的主要基元反应归一化敏感性系数。其中, 反应最敏感的有丙烷与羟基(OH)反应引起的 C_3H_8 脱氢反应, $C_3H_7O_2$ 的异构化生成 C_3H_6OOH 。 C_3H_8 的其他低温链分支反应进程主要包括: C_3H_8 分别与 OH、 HO_2 和 CH_3CO_3 进行脱氢反应; $C_3H_7O_2$ 的异构化生成 C_3H_6OOH ; C_3H_6OOH 的加氧反应生成过渡态环状的 $C_3H_6OOHO_2$; $C_3H_6OOHO_2$ 的进一步分解生成 C3-ket ohy droperoxide 酮基过氧化物(C3ket, C3ket21、C3ket13、C3ket12 为同分异构体)与 OH; C3ket 再分解生成 OH 自由基和 CH_2O 。此外, 在甲醇摩尔分数为 30% 和 50% 时, CH_3OH 开始分别与

OH 自由基和 H 离子进行反应, 与 C_3H_8 和 OH 的脱氢反应形成竞争, 引起下拐点的压力变化。这表明, 下拐点主要由 C_3H_8 的低温链分支反应所控制。

上拐点的主要基元反应的敏感性系数如图 10 所示。其中, 对于上拐点影响较大的反应主要有 $C_3H_7O_2$ 的异构化生成 C_3H_6OOH , C_3H_6OOH 的加氧反应, 以及 $C_3H_7O_2$ 和 C_3H_6OOH 一系列产生 HO_2 的分解反应。由于温度升高, 混合气的整体反应进程加快, 分解反应比 O_2 加成反应更活跃, 导致上、下拐点的敏感性存在差异。因此, 上拐点是受 O_2 的加入来控制产生 HO_2 自由基进而控制上拐点的敏感性。

3 结 论

本文对 $C_3H_8/CH_3OH/O_2$ 混合气在爆炸极限(温度-压力)下 NTC 特性进行了理论和计算分析, 得出

主要结论如下。

(1) 在 NTC 区域,随着混合气中 CH_3OH 摩尔分数的增加,下拐点的压力逐渐向高压区域移动,但下拐点的温度保持不变。而在 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 混合气中添加 CH_3OH 对上拐点的位置变化没有影响。随着混合气中 CH_3OH 摩尔分数的增加, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 混合气的 NTC 区域是不断减小的。

(2) 热焰工况下的温度和压力曲线具有典型的两段着火特性。在冷焰和热焰工况下, C_3H_8 低温反应路径上的反应为主要放热反应,包括 C_3H_8 与 OH 自由基的脱氢反应、 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ 的分解反应以及 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ 的异构化反应。此外, CH_3OH 链传递反应促进 HO_2 的生成,加快了丙烷与 HO_2 脱氢反应的进程。

(3) 敏感性分析表明,下拐点主要由 C_3H_8 的低温链分支反应所控制。上拐点是由 O_2 的加入来控制产生 HO_2 自由基从而控制上拐点的敏感性。

本文计算的 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ 混合气的爆炸极限界定了混合气的慢速反应与快速反应区域,为开发新型燃烧模式提供了参考依据,有利于丙烷/甲醇新型替代燃料在压燃式及点燃式发动机中的应用。此外,混合气 NTC 特性的控制点与主要控制反应为简化化学动力学机理提供了理论支撑。

参考文献

- [1] Bae C, Kim J. Alternative fuels for internal combustion engines[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2017, **36**(3): 3389–3413.
- [2] 姚春德, 韩国鹏, 银增辉, 等. 柴油/甲醇高温富燃动力学机理的简化[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2015, **48**(9): 784–790.
Yao C D, Han G P, Yin Z H, et al. Reduction of diesel/methanol kinetic mechanism in high temperature fuel-enriched conditions[J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2015, **48**(9): 784–790.
- [3] 姚春德, 代乾, 许汉君, 等. 柴油在甲醇/空气高温热氛围中的着火和燃烧特性[J]. 燃烧科学与技术, 2012, **18**(3): 193–198.
Yao C D, Dai Q, Xu H J, et al. Ignition and combustion characteristics of diesel spray in premixed methanol/air mixture with high temperature[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2012, **18**(3): 193–198.
- [4] 夏琦, 姚春德, 魏立江, 等. 柴油/甲醇组合发动机燃烧压力特性研究[J]. 农业机械学报, 2014, **45**(2): 6–10, 15.
Xia Q, Yao C D, Wei L J, et al. Investigation of combustion pressure characteristics from diesel engine with DMCC mode[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, **45**(2): 6–10, 15.
- [5] 姚春德, 胡江涛, 臧儒振, 等. 柴油/甲烷和柴油/甲醇二元燃料着火反应机理比较研究[J]. 工程热物理学报, 2017, **38**(2): 392–398.
Yao C D, Hu J T, Zang R Z, et al. Comparison of ignition reaction mechanism of diesel/methane and diesel/methanol dual fuel[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2017, **38**(2): 392–398.
- [6] 徐建楠, 蒋新生, 张昌华, 等. 不同工况下汽油蒸气爆炸着火延迟与机理分析[J]. 化工学报, 2019, **70**(1): 398–407.
Xu J N, Jiang X S, Zhang C H, et al. Ignition delay measurements and analysis of kinetic mechanisms for gasoline-air explosion under different conditions[J]. CIESC Journal, 2019, **70**(1): 398–407.
- [7] Pease R N. Characteristics of the non-explosive oxidation of propane and the butanes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1929, **51**(6): 1839–1856.
- [8] 刘杰, 张欣, 杨福源, 等. 引燃油量对柴油引燃天然气发动机燃烧特性的影响[J]. 汽车工程, 2015, **37**(4): 375–379, 386.
Liu J, Zhang X, Yang F Y, et al. Effects of pilot fuel quantity on the combustion characteristics of a diesel pilot ignition CNG engine[J]. Automotive Engineering, 2015, **37**(4): 375–379, 386.
- [9] Davy H. Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures; with an account of a method of preserving a continued light in mixtures of inflammable gases and air without flame[J]. Proc Royal Soc London, 2016, **2**(1815): 61–62.
- [10] Glassman I, Richard A Y, Nick G G. Combustion[M]. New York: Elsevier, 2015: 79.
- [11] 陈锐, 张鹏飞, 潘家营, 等. 丙烷自燃特性及爆震机理的试验研究[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2018, **51**(12): 1217–1222.
Chen R, Zhang P F, Pan J Y, et al. Experimental study of spontaneous combustion characteristics and knocking mechanism of propane[J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2018, **51**(12): 1217–1222.
- [12] Yeom K, Jang J, Bae C. Homogeneous charge compression ignition of LPG and gasoline using variable valve timing in an engine[J]. Fuel, 2007, **86**(4): 494–503.
- [13] Pease R N. The negative temperature coefficient in the rate of propane oxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, **60**(9): 2244–2246.
- [14] Minkoff G J, Tipper C F H. Chemistry of Combustion Reactions[M]. London: Butterworth, 1962: 3–12.
- [15] Curran H J, Gaffuri P, Pitz W J, et al. A comprehensive modeling study of n -heptane oxidation[J]. Combustion and Flame, 1998, **114**(1/2): 149–177.
- [16] Lewis B, von Elbe G. Detonation waves in gases[M]. Combustion, Flames and Explosions of Gases, Amsterdam: Elsevier, 1987: 532–575.
- [17] Koert D N, Miller D L, Cernansky N P. Experimental studies of propane oxidation through the negative temperature coefficient region at 10 and 15 atmospheres[J]. Combustion and Flame, 1994, **96**(1/2): 34–49.
- [18] Koert D N, Pit W J, Boelli J W, et al. Chemical kinetic modeling of high-pressure propane oxidation and comparison to experimental results[J]. Symposium (International) on Combustion, 1996, **26**(1): 633–640.
- [19] Gallagher S M, Curran H J, Metcalfe W K, et al. A rapid compression machine study of the oxidation of propane in the negative temperature coefficient regime[J]. Combustion and Flame, 2008, **153**(1/2): 316–333.
- [20] Zhukov V P, Sechenov V A, Starikovskii A Y. Autoignition of a lean propane-air mixture at high pressures[J]. Kinetics and

- Catalysis, 2005, **46**(3): 319–327.
- [21] Yu R G, Liu J, Ma B. The dependence of NTC behavior on the equivalence ratio and nitrogen fraction in cool flame region[J]. Fuel, 2020, **271**: 117623.
- [22] Liu J, Yu R G, Ma B, et al. On the second explosion limits of hydrogen, methane, ethane, and propane[J]. ACS Omega, 2020, **5** (30): 19268–19276.
- [23] Liu J, Yu R G, Ma B. Effect of ozone addition on the cool flame and negative temperature coefficient regions of propane–oxygen mixtures[J]. ACS Omega, 2020, **5**(27): 16448–16454.
- [24] 焦清介, Griffiths John F. 甲醇自燃点火特性研究[J]. 北京理工大学学报, 1994, **14**(4): 347–354.
- Jiao Q J, Griffiths J. On the spontaneous ignition of methanol[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 1994, **14**(4): 347–354.
- [25] 杨协和, 沈文锋, 张扬, 等. 甲醇–空气层流火焰速度的数值研究和预测模型[J]. 化工学报, 2019, **70**(8): 3011–3020.
- Yang X H, Shen W F, Zhang Y, et al. Numerical investigation and prediction models for methanol–air laminar flame speed[J]. CIESC Journal, 2019, **70**(8): 3011–3020.
- [26] Lee H, Lim O. A computational study of DME–methanol fractions with controlling several factors on HCCI combustion[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2016, **30**(4): 1931–1941.
- [27] Lutz A E, Kee R J, Miller J A. Senkin: a Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis[R]. New Mexico: Sandia National Laboratories, 1988.
- [28] Liu J, Wang J L, Zhang N, et al. On the explosion limit of syngas with CO₂ and H₂O additions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, **43**(6): 3317–3329.
- [29] Atef N, Kukkadapu G, Mohamed S Y, et al. A comprehensive *iso*-octane combustion model with improved thermochemistry and chemical kinetics[J]. Combustion and Flame, 2017, **178**: 111–134.
- [30] Li Y, Zhou C W, Somers K P, et al. The oxidation of 2–butene: a high pressure ignition delay, kinetic modeling study and reactivity comparison with isobutene and 1–butene[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2017, **36**(1): 403–411.
- [31] University of California at San Diego. Chemical–kinetic mechanisms for combustion applications[EB/OL]. [2021–02–27]. <http://combustion.ucsd.edu>.
- [32] Petersen E L, Kalitan D M, Simmons S, et al. Methane/propane oxidation at high pressures: Experimental and detailed chemical kinetic modeling[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007, **31**(1): 447–454.
- [33] Wang X, Law C K. An analysis of the explosion limits of hydrogen–oxygen mixtures[J]. Journal of Chemical Physics, 2013, **138**(13): 134305.
- [34] Newitt D M, Thornes L S. The oxidation of propane (III). The kinetics of the oxidation[J]. Journal of the Chemical Society, 1937: 1669.