

DOI:10.11918/201904081

甲烷-正庚烷双燃料二阶段着火的动力学特性

李 锋, 张尊华, 梁俊杰, 万 琦, 李格升

(武汉理工大学 能源与动力工程学院, 武汉 430063)

摘 要: 基于 CHEMKIN PRO 软件, 选取 NUI 2016 机理对甲烷-正庚烷双燃料进行研究. 探究了甲烷-正庚烷双燃料在中低温条件下的二阶段着火特性, 开展了相应的化学动力学分析. 结果表明: 二阶段着火现象在初始温度低于 750 K 时出现, 二阶段着火过程均表现出一定的 NTC(负温度系数)现象; 随着正庚烷掺混比例的增加, 双燃料的二阶段着火延迟时间均减小, 在正庚烷掺混比例小于 75% 时影响最为显著; 通过相关化学动力学分析发现, 甲烷主要在第二阶段被消耗, 正庚烷在第一阶段进行氧化分解, 在第二阶段着火过程中被完全氧化; 通过反应路径分析发现, 第一阶段反应产生的自由基和中间产物提高了系统活性, 促进了双燃料的着火过程.

关键词: 燃料与燃烧; 着火延时; 双燃料; 反应路径; 动力学

中图分类号: TK16

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2020)01-0186-08

Kinetic characteristics on two-stage ignition of methane-n-heptane dual fuel

LI Feng, ZHANG Zunhua, LIANG Junjie, WAN Qi, LI Gesheng

(School of Energy and Power Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430063, China)

Abstract: Based on the CHEMKIN PRO software, this paper selects the NUI 2016 mechanism to study methane-n-heptane dual fuel. The two-stage ignition characteristics of methane-n-heptane dual fuel under medium and low temperature conditions were investigated, and the corresponding chemical kinetic analysis was carried out. The results show that the two-stage ignition behavior occurs when the initial temperature is lower than 750 K, and the two-stage ignition process shows a certain NTC (negative temperature coefficient) behavior; with the increase of n-heptane content, the two-stage ignition delay time is reduced, and the effect is most significant when the n-heptane content below about 75%. The related chemical kinetic analysis shows that the methane is mainly consumed in the second stage, the n-heptane is oxidatively decomposed in the first stage and during the second stage it is completely oxidized. By the reaction path analysis, it is found that the radicals and intermediates produced by the first stage reaction increase the activity of the system and promote the ignition process of the dual fuel.

Keywords: fuel and combustion; ignition delay; dual fuel; reaction path; kinetics

天然气是一种清洁高效的发动机替代燃料, 几乎不含硫、粉尘等有害物质, 储量丰富, 受到了国际社会的广泛关注^[1]. 因为天然气的辛烷值较高, 不易被压燃, 所以为实现其在压燃式发动机上的应用, 可采用柴油作为着火源引燃天然气的双燃料运行方式^[2-3]. 碳氢燃料根据其着火特性的不同, 可以被分为只具备单阶段着火的燃料, 以及具备二阶段着火特性的燃料, 其中后者的二阶段着火现象通常在初始温度低于 850 K 时出现^[4]. 柴油有着明显的二阶段着火现象^[5], 燃料二阶段着火发生的温度区域内存在燃料着火的 NTC(负温度系数)现象, 该现象与

发动机的敲缸、爆震等燃烧现象有很大的关系. 因此, 为了深入理解实际双燃料在中低温条件下的着火过程、优化缸内燃烧, 有必要对此开展研究. 天然气和柴油都是复杂的混合物, 柴油更是包含上千种组分. 构建双燃料的详细化学动力学机理难度非常大, 一般对天然气和柴油着火特性的研究主要通过构建相关燃料替代物进行分析. 甲烷是天然气的主要成分, 经常被用作天然气的单组分替代燃料^[2,6-7]. 柴油的十六烷值(CN)较高, 一般为 40~56^[8], 正庚烷的十六烷值(CN=56)与柴油较为接近, 因此以正庚烷作为柴油替代物开展的研究也十分广泛^[9-12]. 因此本文选择甲烷和正庚烷分别作为天然气和柴油的替代燃料, 开展甲烷-正庚烷双燃料二阶段着火特性的动力学研究.

关于燃料的二阶段着火特性已有学者开展了一些研究. 早在 1998 年, Curran 等^[13]就已经通过激波管、喷射射流搅拌反应器及快速压缩机等试验设备

收稿日期: 2019-04-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0205600);

国家自然科学基金项目(51779199、51809204);

中国博士后科学基金资助项目(2017M622543)

作者简介: 李 锋(1995—), 男, 硕士研究生;

张尊华(1982—), 男, 副教授, 博士生导师

通信作者: 李格升, gslwh@gmail.com

对正庚烷着火特性进行了综合研究. 研究表明正庚烷作为经典的高碳烷烃,其具有显著的二阶段着火特性,这也与冷焰及 NTC 现象有关. Herzler 等^[14]于 2005 年对温度为 720~1100 K、压力为 50 bar 条件下正庚烷着火延迟时间的 NTC 现象进行了试验研究,发现正庚烷的二阶段着火现象只出现在 900 K 以下,且第一阶段着火延迟时间会随温度和当量比发生明显变化. 2016 年 Zhang 等^[4]采用快速压缩机开展异辛烷、甲基环己烷及正庚烷低温条件下的着火试验,并着重对正庚烷第一阶段着火的 NTC 现象进行分析,研究表明第一阶段着火特性与第二阶段着火延迟时间的 NTC 现象之间存在一定的关系. 目前关于二阶段着火过程的研究主要是正庚烷等单燃料燃烧,而对甲烷-正庚烷双燃料的二阶段着火特性研究则鲜见报道.

关于甲烷和正庚烷的化学动力学机理,国内外已经开展了一些研究. 甲烷的氧化反应机理主要有 USC Mech II 机理、Aramco Mech 2.0 机理^[15]和 GRI-Mech 3.0 机理,正庚烷的氧化机理主要包括 Mehl 等^[16]的 LLNL 3.1 机理和 Zhang 等^[17]的 NUI 2016 机理. 甲烷是正庚烷等碳氢燃料燃烧过程中涉及的组分之一,一个详细的正庚烷化学动力学机理也包含甲烷燃烧的化学动力学机理,可以使用正庚烷的化学动力学机理对甲烷-正庚烷双燃料的燃烧过程进行模拟分析. 对于正庚烷的化学动力学机理,还需要燃料着火过程中特征参数的进一步验证.

综上所述,本文主要针对甲烷-正庚烷双燃料二阶段着火特性的动力学开展研究.

1 研究方法

利用化学动力学软件 CHEMKIN PRO 中定容绝热模型对甲烷-正庚烷双燃料进行着火延迟时间模拟. 定义 OH 摩尔浓度最大值对应的时刻为着火时刻.

作为一种典型的高碳烷烃,正庚烷是柴油最主要的替代物模型燃料,其化学动力学机理也得到了十分充分的发展. 其中使用较广泛的正庚烷机理是 LLNL 3.1 机理,该机理对正庚烷在不同条件下的基础燃烧特性均有较为理想的预测效果. 2016 年,爱尔兰国立高威大学发布了一个包含 1268 种组分、5336 个基元反应的正庚烷详细机理(本文中简称为 NUI 2016 机理),该机理的 C_0-C_4 子机理取自经典的 Aramco Mech 2.0 机理,使得该机理能够对燃烧中的低碳反应表现出较为理想的预测效果. 本文将这两种机理的数值模拟结果分别与同等条件下 Heufer 等^[18]及 Ciezki 等^[19]的正庚烷着火延迟时间试验数

据进行比较,以验证机理的准确性,对比结果如图 1.

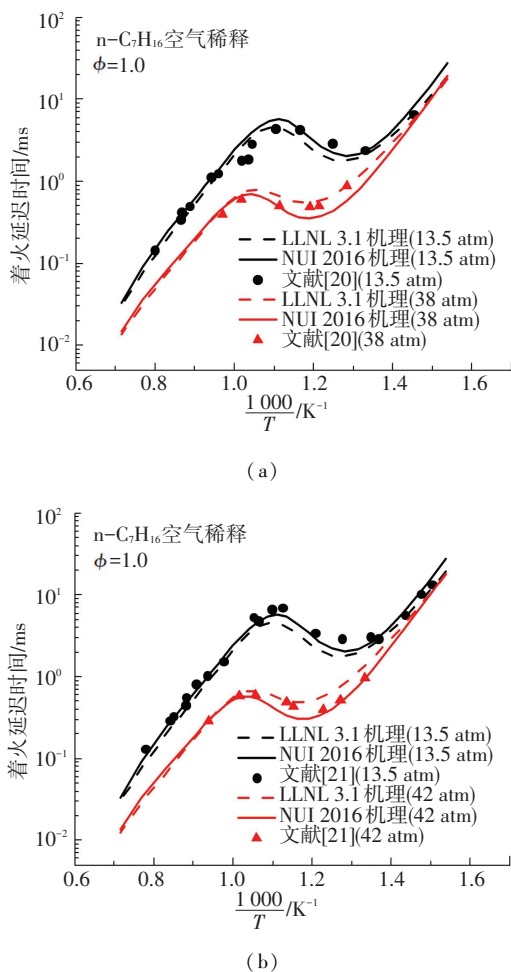


图1 正庚烷着火延迟时间试验值与模拟值的对比

Fig. 1 Comparison between the experimental and modeled values of ignition delay times for n-heptane

从图1可以得出,LLNL 3.1 机理与 NUI 2016 机理的模拟结果与文献中的着火延迟时间试验数据保持良好的一致性. 两种机理在不同条件下对 NTC 区域的着火延迟时间预测效果也都较为理想,说明所选择的两种机理在中低温条件下都具有较好的适用性. 二阶段着火现象出现在低温着火过程中,因此两种机理均可以用来进行模拟研究. NUI 2016 机理是在 LLNL 3.1 机理的基础上更新的详细机理. 综合比较,本文选择更详细的 NUI 2016 机理对甲烷-正庚烷双燃料在中低温条件下二阶段着火特性的化学动力学开展研究.

2 研究结果与讨论

2.1 甲烷-正庚烷双燃料着火延迟时间

图2是通过模拟获得的 50% 甲烷-50% 正庚烷双燃料在初始条件 $T = 700$ K、 $P = 10$ atm、 $\phi = 1.0$ 时,OH 摩尔浓度和温度的变化曲线. 分析图2中 OH 摩尔浓度曲线可以得出,在双燃料着火过程中 OH 摩尔浓度分别在 23.57 ms 时出现一个较小的峰

值,在 161 ms 时出现一个较大的峰值. 伴随 OH 摩尔浓度峰值的出现,温度变化曲线也呈现出两个阶段的上升过程,且在 OH 峰值对应的时刻,温度上升斜率达到最大值. 因此,甲烷-正庚烷双燃料的着火过程可以被划分为两个阶段(又称二阶段着火过程),第二阶段着火为总的着火过程.

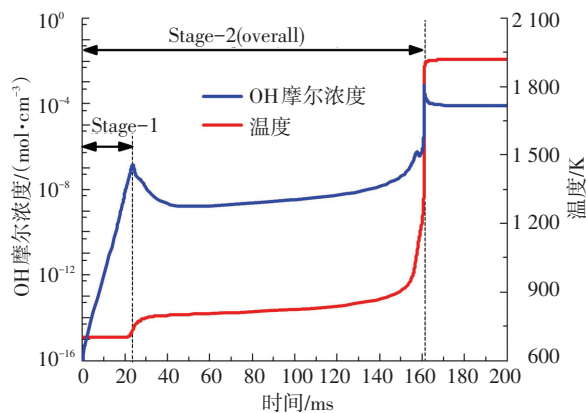


图 2 OH 摩尔浓度与温度变化 (50%甲烷-50%正庚烷, $T=700\text{ K}$, $P=10\text{ atm}$, $\phi=1.0$, 95%氩气稀释)

Fig.2 Variations of mole fraction of OH and temperature (50% methane-50% n-heptane, $T=700\text{ K}$, $P=10\text{ atm}$, $\phi=1.0$, 95% argon dilution)

基于 NUI 2016 化学动力学机理,模拟得到了甲烷-正庚烷双燃料在不同正庚烷掺混比例下的二阶段着火延迟时间. 正庚烷掺混比例分别为 0%、2%、4%、10%、30%、50%、100%, 初始条件为 $T=600\sim 1200\text{ K}$, $P=10\text{ atm}$, $\phi=1.0$. 图 3 为中低温条件下双燃料着火延迟时间随正庚烷掺混比例变化关系图. 图 3(a) 是不同掺混比例下双燃料的着火延迟时间,由图 3(a) 可知,在中低温条件下,甲烷-正庚烷双燃料在初始温度低于 750 K 的条件下表现出二阶段着火现象. 二阶段着火过程均表现出一定的 NTC 现象. 当正庚烷掺混比例降低时,总的着火延迟时间的 NTC 现象也趋于平缓. 由图 3(b) 可知,甲烷-正庚烷双燃料二阶段着火延迟时间都随正庚烷掺混比例发生非线性变化,且变化趋势一致,都是随正庚烷掺混比例的增加而减小. 正庚烷掺混比例较低时,正庚烷含量对双燃料的着火延迟时间影响更显著,在正庚烷掺混比例高于 75% 时,正庚烷含量对双燃料二阶段着火延迟时间的影响逐渐变小.

2.2 化学动力学分析

本文为深入了解甲烷-正庚烷的着火过程,进行了甲烷-正庚烷双燃料的相关化学动力学分析,主要对着火过程中双燃料的消耗情况、重要基元反应的反应速率及自由基浓度等变化规律进行了分析.

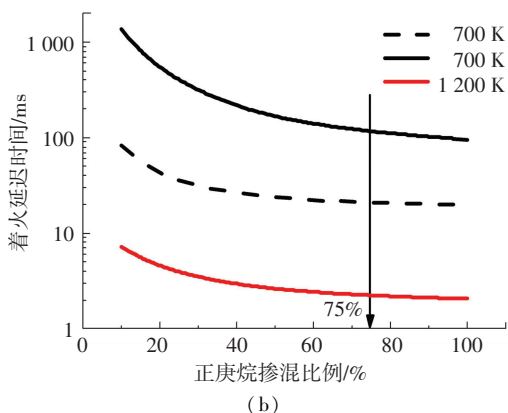
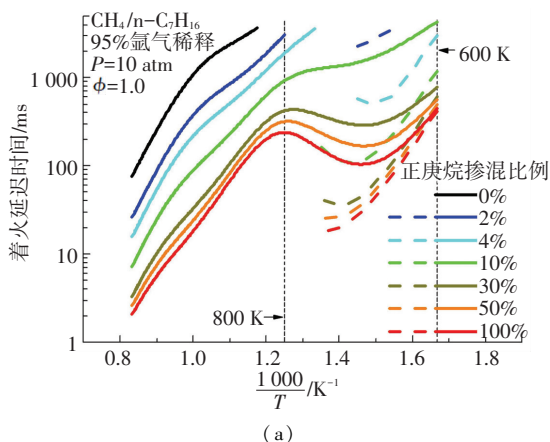


图 3 不同正庚烷掺混比例下的着火延迟时间 (虚线代表第一阶段着火延迟时间,实线代表第二阶段着火延迟时间)

Fig.3 Variations of ignition delay time at different n-heptane contents (The dash lines denote the first stage ignition delay time; the solid lines denote the second stage ignition delay time)

2.2.1 双燃料的浓度变化

由图 4 可知,在不同的正庚烷掺混比例下,甲烷-正庚烷双燃料系统中甲烷和正庚烷的含量都会在初始水平维持一段时间后再开始发生变化,而对比这些条件下的第一阶段着火延迟时间可以发现,甲烷和正庚烷含量在初始水平维持的这段时间正好等于第一阶段着火延迟时间. 在第一阶段着火发生时刻之前,整个系统中的燃料浓度变化不是很明显,此时双燃料处于准备阶段,直到第一阶段着火发生时刻附近系统中才开始出现一些较为剧烈的化学反应.

由图 4(a) 可知,在双燃料第一阶段着火过程中甲烷浓度的变化与正庚烷掺混比例有关. 当正庚烷掺混比例较低时,甲烷浓度会在第一阶段着火过程中小幅度降低,其降低速度极其缓慢,说明在双燃料第一阶段着火过程中甲烷的消耗非常少,直到第二阶段着火发生时甲烷浓度才迅速下降,被完全消耗. 随着正庚烷掺混比例的增加,甲烷被完全消耗的时间

刻逐渐提前,这说明正庚烷在一定程度上促进了甲烷的消耗. 由图 4(b)可知,在双燃料第一阶段着火发生时刻正庚烷浓度迅速下降,说明有大量正庚烷在 第一阶段着火过程中参与反应被消耗. 在 第一阶段着火结束后,正庚烷的消耗速度开始下降,随后正庚烷浓度一直在持续、平缓地下降,最终在第二阶段着火过程中被完全消耗.

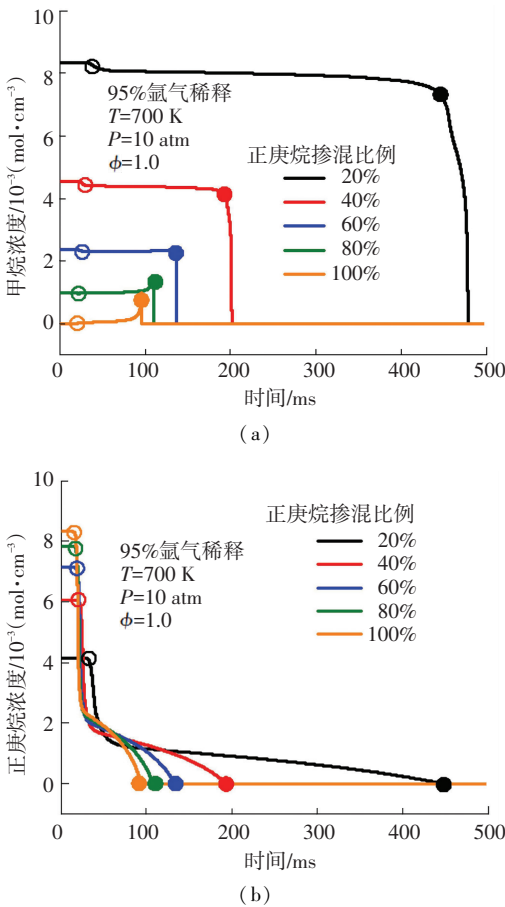


图 4 着火过程中双燃料浓度变化(空心圆代表第一阶段着火时刻,实心圆代表第二阶段着火时刻)

Fig.4 Variations of mole fractions of dual fuel during the ignition time(The hollow circles denote the first stage ignition time ; the solid circles denote the second stage ignition time)

2.2.2 重要消耗反应的反应速率

针对图 4 中双燃料的消耗趋势,本文进一步对双燃料的主要消耗反应在二阶段着火过程中的反应速率变化进行分析. 甲烷和正庚烷在二阶段着火过程中的主要消耗基元反应见表 1. 由图 5(a)可知,甲烷参与的主要反应不仅有 R44、R45、R46 等消耗反应,还有 R43、R49 等生成反应. 这说明甲烷在低温条件下,消耗与生成反应共同存在,其中甲烷的主要消耗反应速率大于其生成反应速率. 甲烷的消耗反应主要是甲烷与 OH、H、O 等自由基进行的脱氢反应. 甲烷在 第一阶段着火过程中的 R46: $\text{CH}_4 +$

$\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 反应速率峰值最大,这与甲烷在氧化起始反应中 R46 所需的活化能最低有关. 由图 5(b)可知,相较于第一阶段,甲烷在第二阶段着火过程中的消耗反应的反应速率非常高,该现象与图 4(a)中甲烷含量在第二阶段着火过程中大量下降完全一致. 由图 5(c)、5(d)可知,正庚烷在 OH 作用下发生的脱氢反应是其消耗的主要方式,这些反应的反应速率在 第一阶段着火时就开始突然增大,在 第一阶段着火发生时刻之后迅速减小,在第二阶段着火过程中又有小幅上升,比较二阶段着火过程中的正庚烷主要消耗反应的反应速率可发现其第一阶段反应速率是第二阶段反应速率的近 50 倍. 综合来看,甲烷的消耗主要发生在双燃料的第二阶段着火过程,而正庚烷的消耗主要发生在双燃料的第一阶段着火过程. 图 5 中甲烷和正庚烷的主要消耗反应的反应速率变化进一步解释了图 4 中甲烷和正庚烷含量变化趋势的原因.

表 1 主要基元反应

Tab.1 Main elementary reactions		
燃料	编号	基元反应
甲烷	R43	$\text{CH}_3 + \text{H} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_4 (+\text{M})$
	R44	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$
	R45	$\text{CH}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH}$
	R46	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	R49	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{O}_2$
正庚烷	R4209	$\text{NC}_7\text{H}_{16} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_{15} - 1 + \text{H}_2\text{O}$
	R4210	$\text{NC}_7\text{H}_{16} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_{15} - 2 + \text{H}_2\text{O}$
	R4211	$\text{NC}_7\text{H}_{16} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_{15} - 3 + \text{H}_2\text{O}$
	R4212	$\text{NC}_7\text{H}_{16} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_{15} - 4 + \text{H}_2\text{O}$

2.2.3 重要自由基的浓度变化

在双燃料二阶段着火过程中,重要自由基的浓度变化对燃料消耗的化学反应非常重要. 如图 6 所示,是双燃料二阶段着火过程中参与甲烷和正庚烷消耗反应的主要自由基浓度变化曲线. 在双燃料的第一阶段着火之前,有一定量的 H_2O_2 和 HO_2 生成,其中 H_2O_2 浓度在 第一阶段着火之后持续增加,在第二阶段着火时刻前大量的 H_2O_2 通过分解生成 OH,因此 H_2O_2 浓度迅速下降. HO_2 的浓度在 第一阶段着火发生时有所下降,然后维持在相对稳定的水平,在第二阶段着火时刻前大量生成后完全消耗. 在 第一阶段着火过程中 OH、H、O 的浓度相比 H_2O_2 及 HO_2 较低,但其在 第一阶段着火发生时均出现了浓度峰值. 在第二阶段着火发生时,OH、H 和 O 的浓度均达到最大峰值. 随着双燃料第二阶段着火的发生,OH 浓度维持在一个稳定的值,其余自由基都被完全消耗.

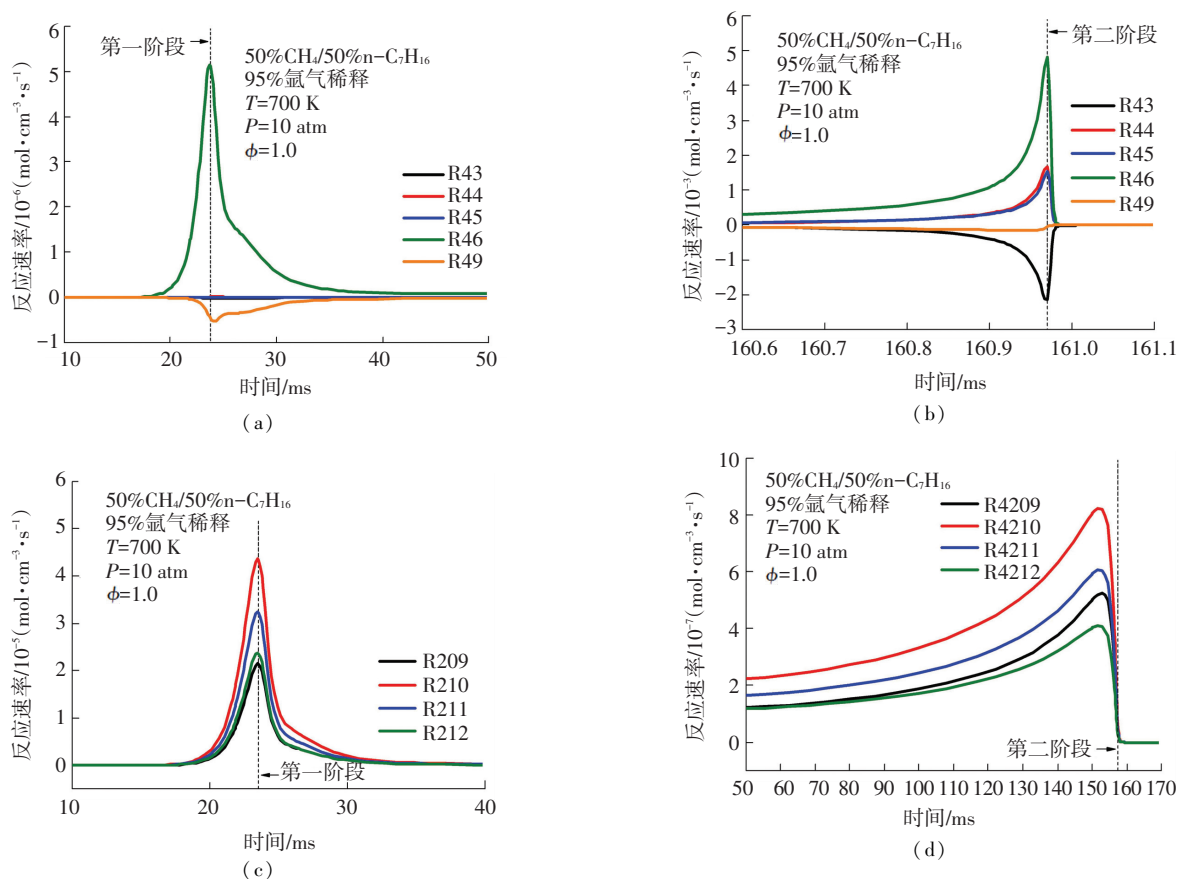


图 5 重要消耗反应的反应速率

Fig.5 Rates of consumption of methane and n-heptane during the main elementary reactions

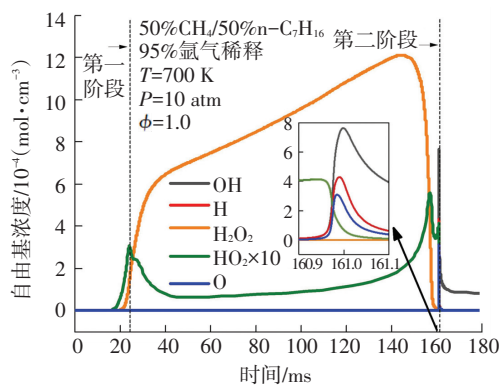


图 6 重要自由基浓度变化

Fig.6 Variations of mole fractions of the main radicals

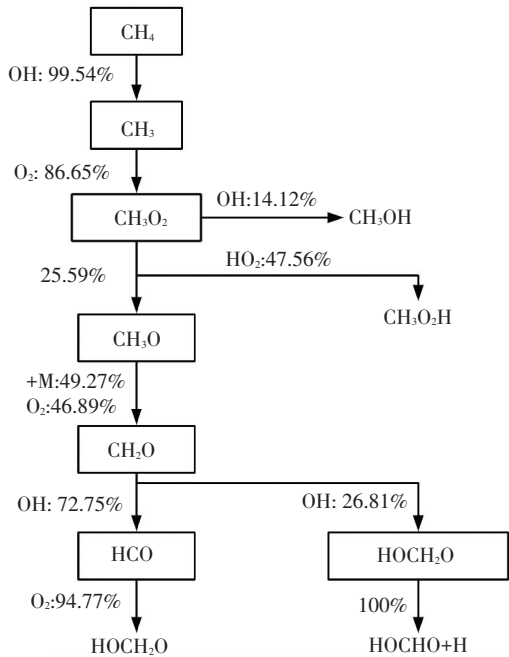
2.2.4 反应路径分析

为探究甲烷-正庚烷双燃料在第二阶段着火过程中的具体消耗路径及主要消耗方式,分别进行温度 700 K、压力 10 atm、当量比 1.0、掺混比例 50% 条件下的第一阶段和第二阶段着火过程中的反应路径分析,如图 7、图 8 所示. 由于正庚烷脱氢、加氧异构化等进一步反应后会产生多种同分异构体,所以图 7、图 8 中正庚烷中间组分的同分异构体由同一分子式表示,该分子式相关反应通道旁百分比表示这些同

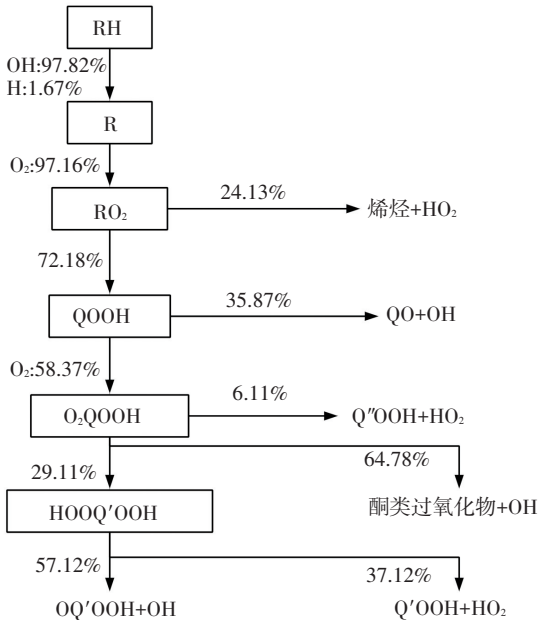
分异构体通过这一通道反应的反应量占这些同分异构体总反应量的百分比. 图中“R”代表正庚烷基(包含 $C_7H_{15}-1$ 、 $C_7H_{15}-2$ 、 $C_7H_{15}-3$ 、 $C_7H_{15}-4$),“Q”代表正庚烷基中失去了一个氢原子(如 $C_7H_{14}1-3$ 、 $C_7H_{14}2-4$ 等),“Q'”和“Q'’”则分别代表物质 Q 再失去一个和两个氢原子.

根据图 4(a) 中甲烷浓度含量变化曲线可知,甲烷在第一阶段的消耗量非常微小,即在双燃料第一阶段着火过程中,只有微量甲烷按图 7(a) 反应路径参与反应. 由图 7(a) 可知,在第一阶段着火过程中参与反应的 CH_4 几乎全部与 OH 反应脱氢生成 CH_3 . 这些生成的 CH_3 有 85% 以上会发生加氧反应生成 CH_3O_2 , 其中大部分 CH_3O_2 会进一步与 OH 或 HO_2 反应变为 CH_3OH 或是 CH_3O_2H , 而所生成的这两种组分不会在第一阶段着火过程中发生进一步反应. 剩下的 CH_3O_2 则会反应生成 CH_3O , 然后通过第三体 M 或是 O_2 转化为 CH_2O , 最后大部分变为 HCO , 再被氧化为 CO 和 HO_2 .

由图 7(b) 可知,在第一阶段着火过程中参与反应的绝大部分正庚烷同样会与 OH 反应脱氢生成正庚烷基 R, 然后发生加氧反应变为过氧化物 RO_2 , 其



(a)



(b)

图 7 双燃料第一阶段着火过程反应路径分析 (50%甲烷-50%正庚烷, $T=700\text{ K}$, $P=10\text{ atm}$, $\phi=1.0$, 95%氩气稀释)

Fig.7 Reaction path analyses for first stage ignition of dual fuel (50% methane - 50% n-heptane, $T = 700\text{ K}$, $P = 10\text{ atm}$, $\phi = 1.0$, 95% argon dilution)

中 24.13%的 RO_2 会继续分解为烯烃和 HO_2 , 其它 RO_2 则会发生异构化, 即 RO_2 中的一个 C-H 键断裂,

这个氢原子会与末端的 O 形成 O-H 键, 使得 RO_2 变为 QOOH . 这些 QOOH 一部分分解为 QO 和 OH , 生成的 QO 不再参与第一阶段着火中的反应. 其他大部分 QOOH 继续发生加氧反应生成 O_2QOOH , 大部分 O_2QOOH 分解为酮类过氧化物和 OH , 剩余的会发生异构化变为 HOOQ'OOH , 然后分解为 OQ'OOH 、 OH 或是 Q'OOH 、 HO_2 , 生成的 OQ'OOH 和 Q'OOH 也不再继续参与第一阶段着火反应.

通过分析中低温条件下双燃料在第一阶段着火过程的反应路径可以发现, 甲烷和正庚烷的脱氢加氧反应是其第一阶段着火过程中重要的反应路径之一, 在第一阶段着火过程中会生成许多中间产物 (醛类、酮类等) 和重要的自由基 (OH 、 HO_2 等). 第一阶段生成的中间产物和自由基为第二阶段着火过程提供了良好的初始条件.

如图 8 所示, 是双燃料第二阶段着火过程的反应路径. 图 8(a) 与图 7(a) 相比较, 可发现甲烷在第二阶段着火过程中表现出比第一阶段更为复杂的反应机理. 由图 8(a) 可知, O 、 H 等自由基参与了甲烷的脱氢反应, 生成的 CH_3 有一部分会继续发生氧化反应, 最后生成 H 、 HO_2 等自由基和 CO_2 等最终产物. 另有相当一部分 CH_3 会在 H 和 HO_2 的作用下再次生成 CH_4 . 其他 CH_3 则会在第三体的作用下与自身发生反应生成含碳量更多的 C_2H_6 , 在双燃料第二阶段着火过程中 C_2H_6 被完全氧化. 由图 8(b) 可知, 正庚烷在第二阶段着火过程中反应路径的主干部分与其第一阶段反应路径相似. 两个阶段着火过程的差异仅在于其第一阶段着火过程中生成并停止反应的中间产物 (如 QO 、酮类过氧化物等) 会在第二阶段着火过程中继续反应, 最后生成烯烃、酮类、醛类和烷基等相对较小的碳氢组分, 最后被完全氧化.

通过图 7、图 8 对双燃料二阶段着火过程的反应路径对比分析. 甲烷在第一阶段着火过程中反应量较少且过程较为简单, 随着系统温度上升, 甲烷在第二阶段着火过程中的反应变得更为复杂, 结合图 4(a) 可以进一步证实甲烷的主要化学反应发生在双燃料的第二阶段着火过程中. 正庚烷在第一阶段着火过程中主要发生氧化反应, 生成有较大分子结构的组分, 其在第二阶段进一步氧化分解形成较小的烯烃、烷基等简单分子结构, 然后完全氧化. 同时, 对比第一阶段与第二阶段双燃料各组分反应路径变化, 可以发现双燃料在第一阶段着火过程中双燃料系统中的组分及自由基种类较少, 随着第二阶段着火的发生, 自由基种类快速增加, OH 、 H 、 O 和 CH_3 等自由基对燃料的氧化起到了极大的促进作用, 使系统活性快速增加.

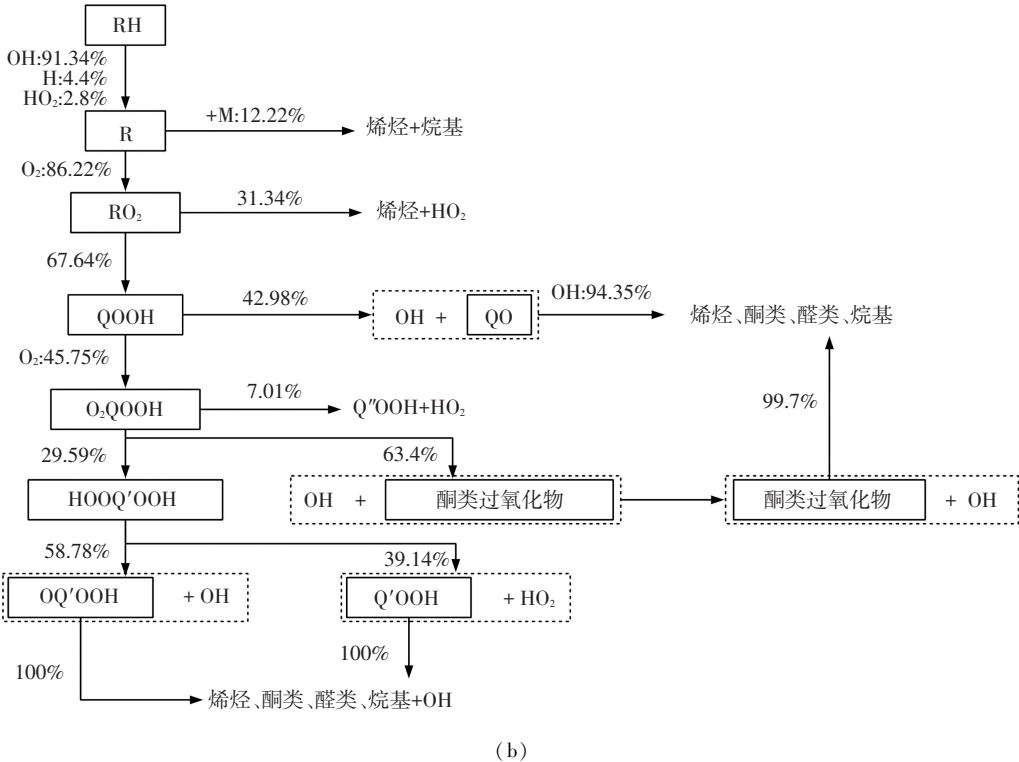
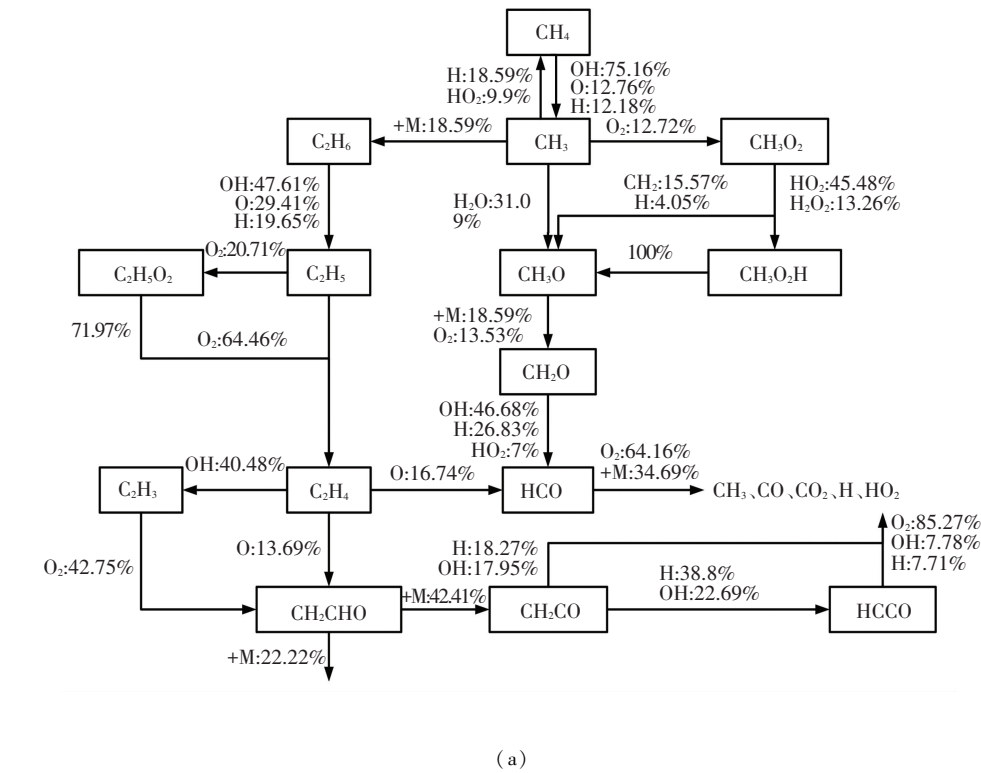


图 8 双燃料第二阶段着火过程反应路径分析 (50%甲烷-50%正庚烷, $T=700\text{ K}$, $P=10\text{ atm}$, $\phi=1.0$, 95%氩气稀释)
Fig.8 Reaction path analyses for second stage ignition of dual fuel (50% methane-50% n-heptane, $T=700\text{ K}$, $P=10\text{ atm}$, $\phi=1.0$, 95% argon dilution)

3 结 论

1) 甲烷-正庚烷双燃料在初始温度低于 750 K 时表现出二阶段着火现象. 二阶段着火延迟时间随

着正庚烷的掺混比例增加而减小, 当掺混比例小于 75% 时影响最显著. 二阶段着火过程均表现出一定的 NTC 现象, 随着正庚烷掺混比例降低, 总的着火延迟时间的 NTC 现象趋于平缓.

2) 甲烷-正庚烷双燃料在二阶段着火过程中燃料的消耗表现为: 甲烷的消耗主要在第二阶段着火过程中完成; 正庚烷主要在第一阶段进行分解反应, 发生不完全氧化, 并在第二阶段着火过程中反应完全。

3) 通过反应路径分析可知, 在第一阶段着火过程中参与反应的自由基种类较少, 且反应路径较为单一, 主要生成大量的自由基和中间产物; 第二阶段着火过程中, H 、 O 、 HO_2 等自由基参与反应, 提高了系统活性, 促进了双燃料的着火过程。

参考文献

- [1] MBARAWA M, MILTON B E, CASEY R T, et al. Experiments and modelling of natural gas combustion ignited by a pilot diesel fuel spray [J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2001, 40 (10): 927. DOI: 10.1016/s1290-0729(01)01279-0
- [2] LI G, LIANG J, ZHANG Z, et al. Experimental investigation on laminar burning velocities and Markstein lengths of premixed methane-n-heptane-air mixtures [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29 (7): 4549. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00355
- [3] PAPAGIANNAKIS R G, HOUNTALAS D T. Combustion and exhaust emission characteristics of a dual fuel compression ignition engine operated with pilot diesel fuel and natural gas [J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45 (18): 2971. DOI: 10.5772/54613
- [4] ZHANG P, JI W, HE T, et al. First-stage ignition delay in the negative temperature coefficient behavior: Experiment and simulation [J]. *Combustion and Flame*, 2016, 167: 14. DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.03.002
- [5] FU X, AGGARWAL S K. Two-stage ignition and NTC phenomenon in diesel engines [J]. *Fuel*, 2015, 144: 188. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.12.059
- [6] 梁俊杰, 李格升, 张尊华, 等. 甲烷-正庚烷混合物的预混层流火焰研究 [J]. *内燃机学报*, 2016, 34 (5): 423
LIANG Junjie, LI Gesheng, ZHANG Zunhua, et al. Study on premixed laminar flames of methane-n-heptane mixtures [J]. *Transactions of CSICE*, 2016, 34 (5): 423. DOI: 10.16236/j.cnki.nr-jxb.201605058
- [7] TANG C, WEI L, ZHANG J, et al. Shock tube measurements and kinetic investigation on the ignition delay times of methane/dimethyl ether mixtures [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26 (11): 6720. DOI: 10.1021/ef301339m
- [8] 李永哲. 低温燃烧柴油、汽油燃料替代物的试验研究 [D]. 天津: 天津大学, 2011
LI Yongzhe. Experimental study on low temperature combustion of diesel and gasoline fuel substitutes [D]. Tianjin: Tianjin University, 2011
- [9] HERZLER J, FIKRI M, HITZBLECK K, et al. Shock-tube study of the autoignition of n-heptane/toluene/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures [J]. *Combustion and Flame*, 2007, 149: 25. DOI: 10.1016/j.combustflame.2006.12.015
- [10] PITZ W J, MUELLER C J. Recent progress in the development of diesel surrogate fuels [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, 37 (3): 330. DOI: 10.2172/969827
- [11] CORCIONE F E, COSTA M, ALLOCCA L, et al. Study of multiple injections and auto-ignition of diesel sprays in a constant volume vessel [C]//The Proceedings of the International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines. Tokyo: The Japan Society of Mechanical Engineers, 2004: 567. DOI: 10.1299/jmsedm.2004.6.567
- [12] ANDRAE J C G, BJORNBOOM P, CRACKNELL R F, et al. Autoignition of toluene reference fuels at high pressures modeled with detailed chemical kinetics [J]. *Combustion and Flame*, 2007, 149 (1): 2. DOI: 10.1016/j.combustflame.2006.12.014
- [13] 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): 149. DOI: 10.1016/s0010-2180(97)00282-4
- [14] HERZLER J, JERIC L, ROTH P, et al. Shock tube study of the ignition of lean n-heptane/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30 (1): 1147. DOI: 10.1016/j.proci.2004.07.008
- [15] LI Y, ZHOU C, 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: 403. DOI: 10.1016/j.proci.2016.05.052
- [16] MEHL M, PITZ W J, WESTBROOK C K, et al. Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011; 33: 193. DOI: 10.1016/j.proci.2010.05.027
- [17] 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. DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.06.028
- [18] HEUFER K A, OLIVIER H. Determination of ignition delay times of different hydrocarbons in a new high pressure shock tube [J]. *Shock Waves*, 2010, 20 (4): 307. DOI: 10.1007/s00193-010-0262-2
- [19] CIEZKI H K, ADOMEIT G. Shock-tube investigation of self-ignition of n-heptane-air mixtures under engine relevant conditions [J]. *Combustion and Flame*, 1993, 93 (4): 421. DOI: 10.1063/1.39508

(编辑 王小唯)