

文章编号:1671-6833(2012)04-0111-05

当量比/EGR 率对生物柴油多环芳香烃影响的理论分析

李立琳^{1,2}, 王 忠², 许广举², 李瑞娜²

(1. 河南工程学院 机械工程系, 河南 郑州 450001; 2. 江苏大学 汽车与交通工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 采用 CHEMKIN 中的反射激波管模型, 模拟了生物柴油的燃烧, 探讨了不同当量比和 EGR 率对生物柴油的碳烟前驱体多环芳香烃中的苯、萘、菲、芘的影响. 研究表明: 当量比由 1.0, 1.7 到 2.1 逐渐增大, 苯、萘、菲、芘的摩尔分数变小, 抑制多环芳香烃的形成, 减少碳烟; 前期 EGR 率为 0.5%, 10%, 20% 和 40% 时苯的曲线几乎重合, 4 μ s 后 EGR 率为 40%; 萘、菲、芘随 EGR 率增大呈增大趋势.

关键词: 生物柴油; 当量比; EGR 率; PAHs; 理论分析

中图分类号: TK411⁺.511

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2012.04.026

0 引言

生物柴油的来源广泛, 成分复杂, 燃烧过程中会产生多种排放污染物. 碳烟是其中的一种重要的污染物, 形成不仅要经历十分复杂的气相反应, 还要经历从气态到固态的相变过程, 以及后续的颗粒的生长和发展过程^[1]. 碳烟生成过程是复杂的物理化学过程, 研究人员为模拟该过程开发了很多详细的化学反应动力学模型^[2-4], 其中一类就是以碳烟前驱体单步反应生成并模拟碳烟生成过程^[2-3], 多环芳香烃(PAHs)在碳烟的形成过程中具有重要作用, 已经被广泛证明是碳烟形成的前驱体, 苯(A₁)、萘(A₂)、菲(A₃)、芘(A₄)是 PAHs 中从 1 个苯环到 4 个苯环具有代表性的 4 种物质.

国内外学者对 PAHs 的形成及影响 PAHs 的因素进行了广泛的研究. 法国国家科学研究中心的 Caroline Marchal 等人^[5]构建了能够预测大分子燃料氧化过程中 PAHs 和碳烟的生成模型, 研究表明, 炔丙基的相互聚合是形成苯的重要途径. 合肥工业大学的钱叶剑^[6]等人研究了不同废气再循环(EGR 率)对 ZS195 柴油机性能和排放的影响, 试验结果表明: EGR 技术可以有效降低 NO_x 的排放, 但 CO、HC 和烟度排放有所增加. 西安交通大学的李本正^[7]在一台 4 缸柴油机改造的火花点火甲醇缸内直喷发动机上进行当量比为

2.23 的分层稀薄燃烧, 试验结果表明, 该甲醇发动机燃烧稳定性好, 可以实现 NO_x 和碳烟的同时降低.

笔者采用癸酸甲酯作为生物柴油的替代机理, 选用不同的当量比和 EGR 率, 考虑到柴油机燃烧过程较短(3~10 ms), 选取 CHEMKIN 软件中的反射激波模型(Reflected Shock)来模拟生物柴油的着火过程. 考虑到燃烧室中燃料的燃烧行为同时受到燃料雾化、混合、流动等物理、力学和化学动力学因素的混合影响, 比较复杂, 激波管中由于是简单的一维均匀流动, 在采用预混气体样品后, 可以实现对燃烧过程中化学动力学过程的单独研究, 着重体现反应机理对计算结果的影响. 探讨生物柴油在不同参数下碳烟前驱体 PAHs 中苯、萘、菲、芘的影响变化趋势, 为生物柴油污染物排放提供了理论基础.

1 反射激波管模型

激波管是实验室中产生激波以迅速升至高温的装置, 典型的激波管如图 1 所示. 该装置分为两部分, 左边为驱动气体的高压部分, 右边为充有与待测反应气体的低压部分, 两部分通过振动膜分离开来, 当振动膜突然破裂, 会产生一个平面冲击波, 即激波. 激波向待测气体传播, 使待测气体温度和压力上升, 最终发生化学反应. 当冲击波通过待测气体的同时, 在高压气体中会产生一个微弱

收稿日期: 2012-01-08; 修订日期: 2012-04-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50776042); 河南省教育厅重点资助项目(12A470001)

作者简介: 李立琳(1977-), 女, 河南周口人, 河南工程学院讲师, 博士, 研究方向为新能源开发和利用, E-mail: liluogong@yahoo.com.cn.

的反射波,该反射波速度为声速.在冲击波面(激波前沿)的后面,存在一个驱动气体和待测气体的接触面,它会随着冲击波移动.当激波到达低压室端面时会形成反射激波,形成的反射激波将再次压缩待测反应气体,使反应气体温度和压力进一步升高.

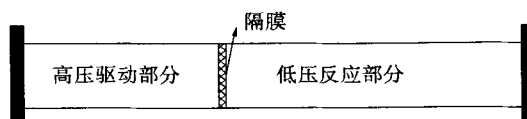


图1 激波管结构图
Fig.1 The structure of a shock

反射激波模型假定激波产生后,激波管低压实验气体的反应在定容、均质绝热的环境下进行,忽略了管壁传热和湍流等其它因素的影响.该模型的建立主要遵循质量守恒定律、能量守恒和物质守恒方程.

2 生物柴油机理的构筑和验证

生物柴油是由动、植物油脂经过酯交换反应得到的脂肪酸单酯,主要成分是油酸甲酯和亚油酸甲酯.生物柴油化学反应动力学研究可以采用分子结构类似的甲酯类物质代替,目前最新的可以替代生物柴油的机理是癸酸甲酯(Methyl Decanoate, $C_{11}H_{22}O_2$)机理.图2为癸酸甲酯、油酸甲酯和亚油酸甲酯的分子结构式,可以看出,癸酸甲酯虽然不具有生物柴油实际的高分子量,但是与实际生物柴油具有相同的化学成分(C、H、O),以及甲酯类物质最基本的化学结构特点— $RC(C=O)OCH_3$ 结构,一个甲基酯附着在长链的烷烃基或者烯烃基上.

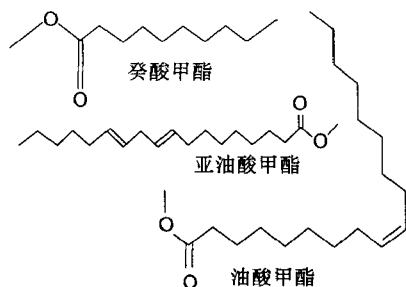


图2 癸酸甲酯、亚油酸甲酯、油酸甲酯的分子结构式
Fig.2 The molecular structure of methyl decanoate and methyl linoleate and methyl oleate

在正庚烷、异辛烷以及丁酸甲酯氧化机理的基础上,结合燃料的低温、高温反应化学特性,Herbinet等人建立了癸酸甲酯详细化学反应动力

学机理^[8].该机理包含3 012种物质,8 820步反应.通过对癸酸甲酯计算结果与实验数据^[9]的比较,验证癸酸甲酯详细氧化机理的有效性.模拟时采用与实验相同的初始条件:压力101 kPa和1 010 kPa,温度从800 K到1 400 K,驻留时间点(0.07 s, 0.1 s, 1 s),当量比是(0.25 ~ 1.5).

图3为癸酸甲酯计算结果与菜籽油甲酯射流搅拌器实验结果的对比,图中标示符表示实验值,实线表示计算值.可以看出,计算结果与实验结果总体上吻合较好.当量比为0.5时,1-烯烃的摩尔浓度能够得到较好的重现; CO 和 CO_2 的实验值略高于预测值,早期 CO_2 在800~850 K温度范围内的形成,说明该机理可以预测 CO 和 CO_2 的早期形成. CO 和 CO_2 的早期形成与癸酸甲酯分子中甲酯基的存在有密切关系,癸酸甲酯详细氧化机理与实际生物柴油具有相似的燃烧特性,能够再现甲酯官能团在低温化学反应过程中的快速 RO_2 异构化反应,较好地重现燃烧整体反应和预测反应物浓度.

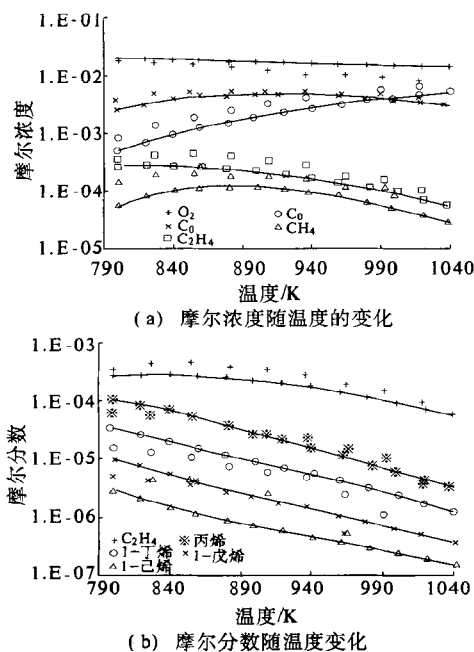


图3 癸酸甲酯计算结果与菜籽油甲酯射流搅拌器实验结果的对比

Fig.3 Comparison of the methyl decanoate model with rapeseed oil methyl ester experiments in a jet-stirred reactor

3 计算结果分析

同种燃料在不同燃烧条件下,PAHs的生成浓度可能存在较大差异.采用经过验证的癸酸甲酯机理,对癸酸甲酯在激波管条件下PAHs摩尔

分数进行了分析,比较了不同燃烧条件对 PAHs 的影响。

3.1 当量比的影响

固定 $ERG = 0$, 分别采用当量比为 1.0, 1.7 和 2.1, 加氩气(占 95%), 比较在富氧的情况下, 苯、萘、菲、芘变化趋势。图 4(图中菲和芘的纵坐标分别扩大了 100、10 000 倍)为 3 种不同的当量比对苯、萘、菲、芘的影响, 从图中可以看出, 随时间的进行, 苯、萘、菲的摩尔分数都同时出现先增大后又逐渐降低的趋势, 且生成苯、萘、菲的摩尔

分数的数量级依次递减, 苯、萘、菲的峰值分别在 $\phi = 2.1$ 时比 $\phi = 1.0$ 减低 3.32×10^{-07} 、 1.41×10^{-13} 和 1.47×10^{-14} 。3 种当量比的芘的变化和苯、萘、菲有一些区别, $\phi = 1$ 时芘的摩尔分数在 $3 \mu s$ 开始逐渐增大, 到 $8 \mu s$ 之后逐渐趋于平缓, 与 $\phi = 1$ 相比, 富氧 $\phi = 1.7$ 和 $\phi = 2.1$ 的情况下, 芘的摩尔分数几乎趋近零, 且 $\phi = 2.1$ 时芘的摩尔分数小于 $\phi = 1.7$ 时芘的摩尔分数。

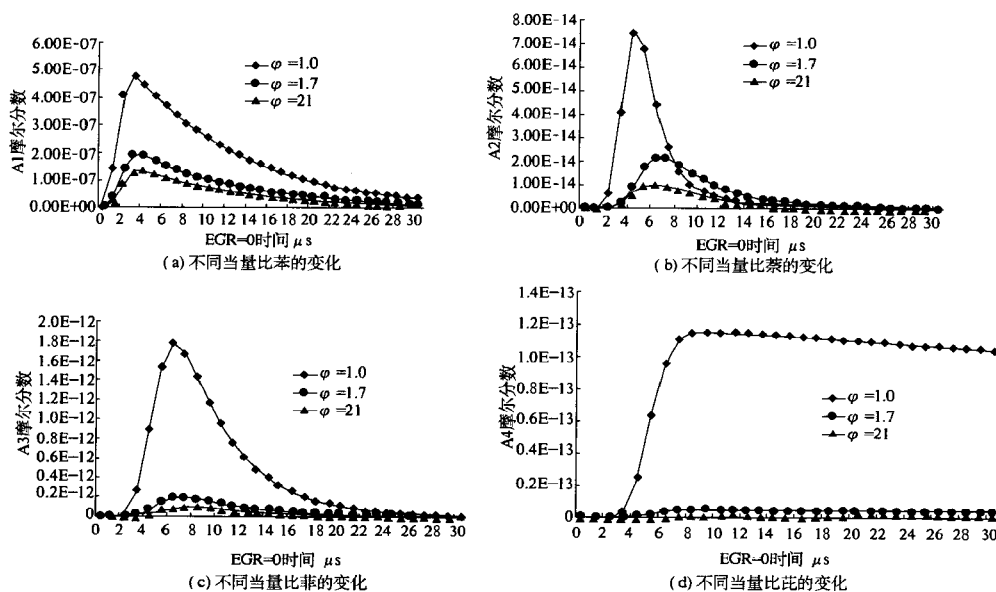


图4 当量比对苯、萘、菲、芘的影响

Fig.4 The influence of benzene, naphthalene, phenanthrene and pyrene to equivalence ratio

大的当量比能够提供较充足的氧, 使可燃混合中氧的百分比提高, 燃料分子周围的氧元素密度增加, 加快生物柴油的氧化反应速率, 抑制碳烟的生成而加速碳烟的氧化。因此, 当量比越大, 苯、萘、菲、芘的摩尔分数越小, 说明大的当量比可以抑制碳烟的生成。

3.2 EGR 率的影响

固定 $\phi = 1$, 改变 EGR 率的不同, 加氩气(占 95%), 考察 EGR 率在 0、5%、10%、20% 和 40% 的情况下, 对苯、萘、菲、芘的影响。图 5 为 PAHs 中苯、萘、菲、芘随 EGR 率的变化(图中芘的纵坐标扩大了 10 000 倍), 苯随 EGR 率的变化不是特别明显, 不同 EGR 率在 $0 \sim 4 \mu s$ 内苯的曲线几乎重合, 40% EGR 率在 $4 \mu s$ 后较高; 萘和菲的变化趋势大致相同, 先增加然后减少, 最后几乎趋近于零, 和 EGR 率的关系是: EGR 率越大, 萘和菲的摩尔分数越大, EGR 率越小, 萘和菲的摩尔分数

越小, EGR 率为 40% 时, 萘和菲摩尔分数的峰值达到 6.49×10^{-13} 和 6.66×10^{-14} ; 芘在 $4 \mu s$ 之后开始升高, 然后趋于平和, EGR 为 40% 升高的幅度最大, EGR 越小, 芘的摩尔分数越小。

不同的 EGR 率, 苯、萘、菲、芘摩尔分数的数量级仍然是依次递减, 四者的变化趋势显示, 对生物柴油来说, 高 EGR 率意味着新鲜空气量减少, 燃烧在贫氧的氛围下进行, 燃烧速度降低, 使燃料的不完全燃烧增加, 燃烧恶化, 有利于 PAHs 的生成, 从而导致碳烟排放增加^[10]。

4 结论

通过 CHIMKIN 软件中的反射激波管建立的生物柴油燃烧模型, 对燃烧产物多环芳香烃中的苯、萘、菲、芘进行了不同当量比和 EGR 率下的模拟计算, 分析苯、萘、菲、芘随不同当量比和 EGR 率的变化趋势, 并探讨了其影响因素。结果显示:

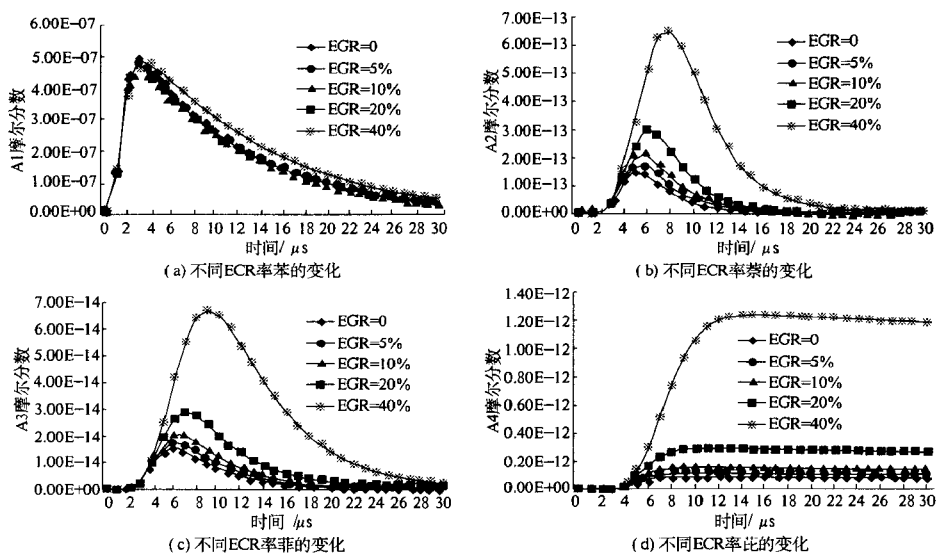


图5 EGR 率对苯、萘、菲、芘的影响

Fig.5 The influence of benzene, naphthalene, phenanthrene and pyrene to EGR rate

苯、萘、菲、芘摩尔分数的数量级依次递减. 固定 EGR 率为 0, 随当量比增大, 苯、萘、菲的摩尔分数变小, 抑制多环芳香烃的形成, 减少碳烟, 苯、萘、菲的峰值分别在 $\phi = 2.1$ 时比 $\phi = 1.0$ 降低 3.32×10^{-07} 、 1.41×10^{-13} 和 1.47×10^{-14} . $\phi = 1.7$ 和 $\phi = 2.1$ 芘的摩尔分数几乎趋紧于零. 固定 $\phi = 1$, EGR 率为 0, 5%, 10%, 20% 和 40% 在 $0 \sim 4 \mu\text{s}$ 内苯的曲线几乎重合, $4 \mu\text{s}$ 后 40% EGR 率曲线升高; 萘和菲随 EGR 率增大呈增大趋势; 芘在 $4 \mu\text{s}$ 之后开始升高, 然后趋于平和, EGR 为 40% 升高的幅度最大.

参考文献:

- [1] 解茂昭. 内燃机计算燃烧学[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2005.
- [2] GLAUDE P A, PITZ W J, THOMSON M J. Chemical kinetic modeling of dimethyl carbonate in an opposed-flow diffusion flame [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005 (30): 110 - 111.
- [3] KOHASHI K, FUJII Y, KUSAKA J, et al. A numerical study on ignition and combustion of a DI diesel engine by using CFD code combined with detailed chemical kinetics[C]// SAE Paper Detroit USA 2003 - 01 - 1847, 2003.
- [4] ITO T, HOSAKA T, UEDA M, et al. Detailed kinetic modeling and laser diagnostics of soot formation process in diesel jet flame [C]// SAE Paper Detroit USA 2004 - 01 - 1398, 2004.
- [5] MARCHAL C, DELFAU J L, VOVELLE C. Modeling of and soot from ficel cules [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 22(1): 753 - 759.
- [6] 钱叶剑, 左承基, 徐天玉, 等. EGR 率对 ZS195 柴油机性能和排放的影响 [J]. 合肥工业大学学报, 2009, 32(9): 1361 - 1364.
- [7] 李本正, 刘圣华, 农金吉, 等. 甲醇缸内直喷发动机分层燃烧和均质燃烧的试验研究 [J]. 内燃机学报 2009, 27(6): 505 - 510.
- [8] OLIVIER H, WILLIAM J P, CHARLES K W, et al. Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate [J]. Combustion and Flame, 2008, 154: 507 - 528.
- [9] DAGAUT P, GAIL S, SAHASRABUDHE n Rapeseed oil methyl ester oxidation over extended ranges of pressure temperature and equivalence ratio: Experimental and modeling kinetic study [J]. Proceedings of the combustion, 2001, 35(2): 107 - 115.
- [10] MING Z, GRAHAM T, GAR J. Diesel engine exhaust gas recirculation-a review on advanced and novel concepts [J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45 (6): 883 - 900.

Theoretical Analysis of Influence for Equivalence Ratio/EGR on the Biodiesel PAHs

LI li-lin^{1,2}, WANG Zhong², XU Guang-ju², LI Rui-na²

(1. Department of Mechanical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 450000, China; 2. School of Automobile and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The reflected shock using CHEMKIN model to simulate biodiesel combustion, analyze the effects of different equivalence ratio and EGR rate on the biodiesel soot precursor polycyclic aromatic hydrocarbons on benzene, naphthalene, phenanthrene and pyrene. The results showed that: benzene, naphthalene, phenanthrene, pyrene mole fraction decreased with the increase of equivalence ratio from 1.0, 1.7 to 2.1, inhibited the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons, decreased the soot, EGR rate of 0, 0.5%, 10%, 20% and 40% benzene curves almost coincide in the prophase, 40% EGR rate higher after 4 μ s, naphthalene, phenanthrene, pyrene increased with the increase of EGR rate.

Keywords: biodiesel, equivalence ratio, EGR rate, PAHs, theoretical analysis

(上接第 110 页)

Structure of 1,2-bis((4-(2-bromoethoxy)naphthalen-1-yl)oxy)ethane and Synthesis of Its Diimidazolium

ZOU Ru-yi, XU Zhi-long, YE Yong, ZHANG Teng-fei, ZHANG Yun, ZHANG Gao-bing, ZHAO Yu-fen

(Phosphorus Chemical Engineering Research Center of Henan Province, College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: An unexpected compound 1,2-bis((4-(2-bromoethoxy)naphthalen-1-yl)oxy)ethane was synthesized by the Schlenk line skill with 1,4-naphthoquinone as starting reactant and its structure was characterized by ¹H NMR and ¹³C NMR based on its DEPT and HSQC spectra. Then the diimidazolium as a novel precursor of N-heterocyclic carbene was synthesized by the title compound with 1-methylimidazole and characterized by ¹H NMR and ESI-MS, which further confirmed the title compound structure.

Key words: DEPT; HSQC; 1,2-bis((4-(2-bromoethoxy)naphthalen-1-yl)oxy)ethane; NMR; carbene