

正庚烷 HCCI 燃烧下多环芳烃生成机理与影响因素分析

曾文^{*1}, 解茂昭²

(1. 沈阳航空航天大学 动力与能源工程学院, 辽宁 沈阳 110136;

2. 大连理工大学 能源与动力学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 通过修改化学动力学软件 SENKIN, 建立了正庚烷均质充量压缩点燃(HCCD)燃烧过程数值模拟的单区模型. 利用此模型对正庚烷 HCCI 燃烧下芳烃(苯、萘、菲及芘)的生成及演变规律进行了详细分析. 同时, 分析了过量空气系数、进气初始压力和发动机转速对多环芳烃形成规律的影响. 计算中采用了正庚烷的燃烧与分解、多环芳烃生成的详细反应机理(共包括 107 种组分、542 个基元反应). 结果表明, 在低温反应阶段并没有苯(A₁)、萘(A₂)、菲(A₃)、芘(A₄)生成; 当进入高温反应阶段后, 苯、萘、菲、芘的浓度迅速升高至峰值, 然后均陡直下降为零. 随着过量空气系数的增大, 苯的摩尔分数峰值降低, 但菲的摩尔分数峰值变化较小. 同时, 苯、萘、菲的摩尔分数随进气初始压力的降低而降低; 随着发动机转速的下降, 苯的摩尔分数先降低后增加, 萘的摩尔分数却是先增加后降低, 而菲的摩尔分数却持续降低.

关键词: 多环芳烃; 正庚烷; 均质压燃; 数值模拟

中图分类号: TK401 **文献标志码:** A

0 引言

随着煤、石油在工业生产、交通运输以及生活中被广泛应用, 多环芳烃已成为世界各国共同关注的有机污染物^[1,2]. 多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是指分子中含有两个或两个以上苯环的碳氢化合物^[3]. 环境中的 PAHs 除极少量来源于生物体内合成, 森林草原自燃起火、火山喷发等自然灾害外, 绝大部分由人为活动污染造成. 其中机动车辆所排放的废气中含有相当数量的 PAHs^[4].

近年来, 国内外主要针对多种燃料在简单燃烧反应器中进行预混与非预混燃烧时 PAHs 的排放规律以及分布特征进行了实验与数值研究, 但涉及内燃机燃烧过程中 PAHs 生成、演变规律的相关研究较少^[5,6]. Wang 等^[7,8]对乙烯与乙炔层流预混火焰中 PAHs 的生成规律进行了详细的数值分析. 他们发现从脂肪烃燃料生成最初的环状芳香烃, 再通过乙烯基叠加到乙炔上, 之后通过一个未配对电子与碳碳三键结合使链环闭合,

然后芳香烃以所谓 HACA(氢解吸附-乙炔分子添加)方式形成稳定的 PAHs, PAHs 的生成受燃烧组织方式、燃烧温度及湍流等诸多因素的影响. 因此, 柴油 HCCI 燃烧中 PAHs 的生成、演变规律必然与传统的柴油机和汽油机不同. 当前国内外对柴油 HCCI 燃烧的研究主要集中在混合气的形成、燃烧始点和燃烧过程的控制以及工况的适应范围上, 对 PAHs 的生成机理、演变过程及理化特性研究还鲜有报道.

本文采用 Frenklach 最新的 PAHs 生成的化学动力学模型, 并结合正庚烷热分解与氧化的详细反应机理, 对正庚烷 HCCI 燃烧下多环芳烃的生成规律进行数值模拟; 同时, 分析混合气浓度、进气初始压力和发动机转速对多环芳烃生成规律的影响.

1 化学反应机理

正庚烷的十六烷值和柴油的十六烷值非常接近, 通常被作为柴油的数值模拟替代燃料. 依据 Tao 等^[9]构建的柴油燃烧中污染物形成的化学反

收稿日期: 2010-04-10; 修回日期: 2011-10-28.

基金项目: “九七三”国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB210002); 国家自然科学基金资助项目(50906059); 中国博士后科学基金资助项目(20080430733).

作者简介: 曾文*(1977-), 男, 大连理工大学 2007 届博士, 副教授, E-mail: zengwen928@sohu.com.

应机理的方法(将正庚烷分解的关键反应、小分子烃类的裂解、氧化反应和污染物形成与氧化反应相结合),采用 Wang 等^[7]的小分子碳氢燃料预混燃烧过程中多环芳烃生成的反应机理^[7],同时加入正庚烷热分解与氧化的关键反应基元步^[10],如表 1 所示,形成了正庚烷燃烧过程中多环

表 1 正庚烷分解与氧化的化学反应基元步

Tab. 1 Key reactions of pyrolysis and oxidation of n-heptane

编号	反应式
1	$n\text{-C}_7\text{H}_{16} + \text{H} = \text{C}_7\text{H}_{15} + \text{H}_2$
2	$n\text{-C}_7\text{H}_{16} + \text{OH} = \text{C}_7\text{H}_{15} + \text{H}_2\text{O}$
3	$n\text{-C}_7\text{H}_{16} + \text{HO}_2 = \text{C}_7\text{H}_{15} + \text{H}_2\text{O}_2$
4	$n\text{-C}_7\text{H}_{16} + \text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{15} + \text{HO}_2$
5	$\text{C}_7\text{H}_{15} + \text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2$
6	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2 + \text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{OH}$
7	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{CO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$
8	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CO} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_7 + \text{CO}$
9	$\text{C}_7\text{H}_{15} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$
10	$\text{C}_3\text{H}_7 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$
11	$\text{C}_3\text{H}_7 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$
12	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_4$
13	$\text{C}_3\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_4 + \text{HO}_2$
14	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_2\text{O}$
15	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCO}$
16	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$
17	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
18	$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$
19	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{OH}$
20	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
21	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
22	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$
23	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H} + \text{H}$
24	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$
25	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}_2$
26	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$
27	$\text{O} + \text{OH} = \text{O}_2 + \text{H}$
28	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$
29	$\text{OH} + \text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$
30	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$
31	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$
32	$\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
33	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
34	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$
35	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$
36	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$
37	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$
38	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$
39	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3$
40	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$
41	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$
42	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCO} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$
43	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$
44	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$
45	$\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
46	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$
47	$\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$
48	$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
49	$\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$
50	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$
51	$\text{CH}_4 + \text{CH}_2 = \text{CH}_3 + \text{CH}_3$
52	$\text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3$

芳烃生成的详细反应机理,包括 107 种组分、542 个反应. 组分的热力学数据一部分取自 GRI-Mech1.2 机理,另一部分来自文献[7、11].

2 计算模型

采用单区模型对柴油 HCCI 发动机中多环芳烃的生成规律进行计算^[12]. 在 HCCI 发动机的单区模型中,缸壁的传热模型一直是一个有争议的问题. Chang 等^[13]发现,在传统内燃机的缸壁传热模型——Woschni 模型中,火焰传播速度会显著地影响到壁面传热量,而 HCCI 发动机的着火过程为缸内多点同时着火,无明显的火焰前锋,因此应用 Woschni 模型于 HCCI 发动机燃烧过程的缸壁传热量的计算时会使得着火延迟时间变长. 他们通过修改 Woschni 模型中的几个重要参数,形成了一个适用于 HCCI 发动机的缸壁传热模型. 其传热率表示为

$$\dot{q} = hA_s(T - T_m) \quad (1)$$

传热系数 h 定义为

$$h = 129.8B^{-0.2}p^{0.8}T^{-0.73}\omega^{0.8} \quad (2)$$

其中

$$\omega = c_1 \bar{v}_p + (c_2 v_t T_r)(p - p_{\text{mot}})/6 p_r v_t \quad (3)$$

式中: c_1 为 2.28; c_2 在压缩过程时为 0, 在燃烧和膨胀过程时为 3.34×10^{-3} .

在本文中,缸壁传热模型采用 Chang 模型.

3 多环芳烃生成机理分析

对一台 Volvo TD100 系列柴油机^[14]进行了计算,其基本参数如表 2 所示. 所有计算都是从进气门关闭即 180° BTDC(上止点前)开始到排气门开启即 180° ATDC(上止点后)结束.

表 2 发动机参数和初始计算条件

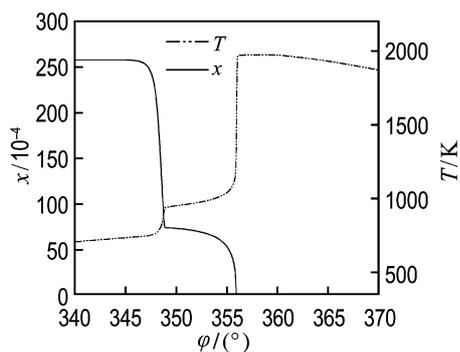
Tab. 2 Specifications and initial conditions of engine

缸径/mm	连杆长度/mm	行程/mm	压缩比	转速/(r·min ⁻¹)
120	260	140	10.3	1 000
缸壁温度/K	进气压力/MPa	进气温度/K	过量空气系数	
350	0.1	350	2.5	

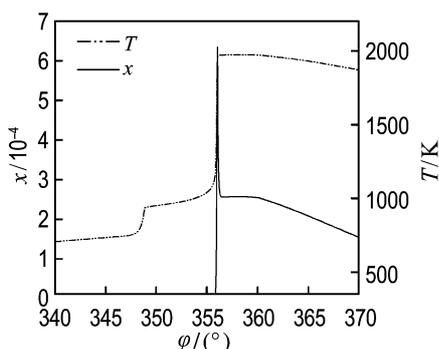
3.1 正庚烷分解

图 1 显示了正庚烷 HCCI 燃烧下缸内温度、正庚烷与活性中心 OH 摩尔分数随曲轴转角 φ

的变化趋势. 正庚烷在燃烧的第一阶段, 即低温反应阶段时, 浓度迅速降低, 缸内温度缓慢上升. 当温度上升至大于 1 000 K 时, 低温反应阶段形成的 H_2O_2 迅速分解成 OH 基, 而 OH 基为促进燃烧快速发展的活性中心组分, OH 基的加入使燃料的氧化速率迅速加快, 从而进入燃烧的第二阶段, 即高温反应阶段.



(a) 缸内温度与正庚烷摩尔分数



(b) 缸内温度与 OH 摩尔分数

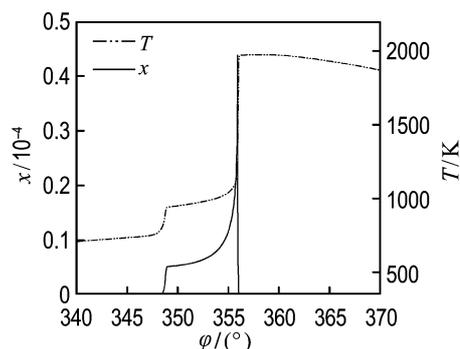
图 1 缸内温度、正庚烷与 OH 摩尔分数的变化趋势

Fig. 1 The varied trends of temperature, mole fractions of n-heptane and OH in the cylinder

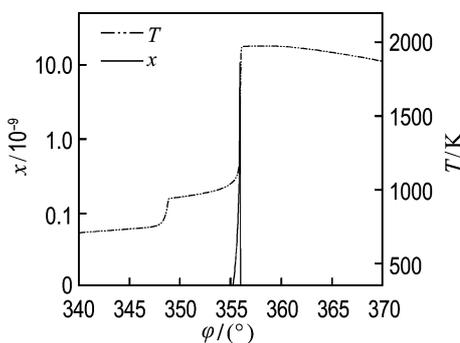
3.2 芳香烃前驱体的生成

在苯环型 PAHs 的形成过程中, 由脂肪烃或链烃燃烧形成第一个苯环非常重要. 第一个苯环的形成有两个主要反应途径: 碳氢燃料首先热解生成多种小分子中间基团, 如 CH_3 、 C_2H_2 、 C_3H_3 和 C_4H_x 等. 苯和苯基则通过 C_4H_x 和乙炔 (C_2H_2) 的环化反应及炔丙基 (C_3H_3) 之间的化合形成. 第二个反应途径为 $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{A}_1$, $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{A}_1 + \text{H}$. 因此, C_2H_2 、 C_3H_3 等在第一个苯环形成以及 PAHs 长大过程中起着重要作用. 所以, 许多研究者把它们称为芳香烃前驱体.

图 2 显示了 C_2H_2 与 C_3H_3 的摩尔分数随曲轴转角的变化趋势.



(a) C_2H_2 摩尔分数



(b) C_3H_3 摩尔分数

图 2 C_2H_2 与 C_3H_3 摩尔分数的变化趋势

Fig. 2 The varied trends of mole fractions of C_2H_2 and C_3H_3

从图 2(b) 可以看出, 在第一个着火阶段 (低温反应阶段), 并没有 C_3H_3 生成; 当整个着火过程经历了一个较长的着火延迟后, 进入第二个着火阶段 (高温反应阶段), 在着火瞬间, C_3H_3 的浓度迅速升高至峰值, 然后陡直下降为 0. C_2H_2 的生成则经历了两阶段变化: 在低温反应阶段, 随着低温着火的发生, 少量 C_2H_2 急剧生成; 当整个着火过程进入一个较长的着火延迟时, C_2H_2 浓度基本保持不变; 当着火过程进入高温反应阶段时, C_2H_2 的浓度同样迅速升高至峰值, 然后也陡直下降为 0.

同时, 比较图 2(a) 与 (b) 还可以发现, C_3H_3 的摩尔分数比 C_2H_2 的摩尔分数小好几个数量级. 在本文中, C_3H_3 的浓度非常小, 说明 C_3H_3 对第一个苯环形成的贡献较小, 第一个苯环主要沿第一条反应途径形成, 即 C_2H_2 在第一个苯环形成中起重要作用.

3.3 多环芳烃生成机理

当各芳香烃前驱体生成后,通过乙炔分子添加机理形成苯基,苯基再与氢原子结合,则形成苯,或通过炔丙基直接化合形成苯.第一个苯环一旦生成,PAHs可通过两个顺序的过程生长:氢原子解吸附,以激活芳香烃分子;乙炔分子添加,以促进芳香烃分子的生长与PAHs的环化反应.这就是所谓的“氢解吸附-乙炔分子添加”机理.

在苯生成后,苯经氢解吸附生成苯基: $A_1 + H \leftrightarrow A_1 - + H_2$.然后,乙炔分子添加生成萘(A_2).萘生成后,同样经过氢解吸附生成萘基,在萘基上乙炔分子添加生成菲(A_3).菲生成后,经过氢解吸附生成菲基,然后,乙炔分子添加生成芘(A_4).

图3显示了苯、萘、菲与芘的摩尔分数随曲轴转角的变化趋势.从图可以看出,在第一个着火阶段,并没有苯、萘、菲、芘生成;当整个着火过程经历了一个较长的着火延迟后,进入第二个着火阶段,在着火瞬间,苯、萘、菲、芘的浓度迅速升高至峰值,然后均陡直下降为0,期间经历的曲轴转角非常窄,仅为 0.5° CAD,其中苯的生成与消耗经

历的曲轴转角略宽,但也仅为 1° CAD左右.同时,从图中也可以发现萘的摩尔分数比苯小了7个数量级,而菲的摩尔分数又比萘小了4个数量级,同时,芘的摩尔分数比菲又小了4个数量级.

4 多环芳烃生成规律的影响因素分析

4.1 混合气浓度对多环芳烃生成规律的影响

为了研究混合气浓度对多环芳烃生成规律的影响,计算时进气初始温度 $T=350$ K,进气压力 $p=0.10$ MPa,转速 $n=1000$ r/min,压缩比 $\epsilon=10.3$ 保持不变,仅改变过量空气系数 λ .

图4显示了过量空气系数对缸内温度与 C_3H_3 摩尔分数的影响.

从图可以看出, C_3H_3 对混合气浓度非常敏感,随着过量空气系数的增大, C_3H_3 的摩尔分数峰值大幅降低.因此,降低混合气浓度(增大过量空气系数),可以消除第一个苯环形成的第二条反应途径.也就是说,炔丙基之间的化合是混合气较

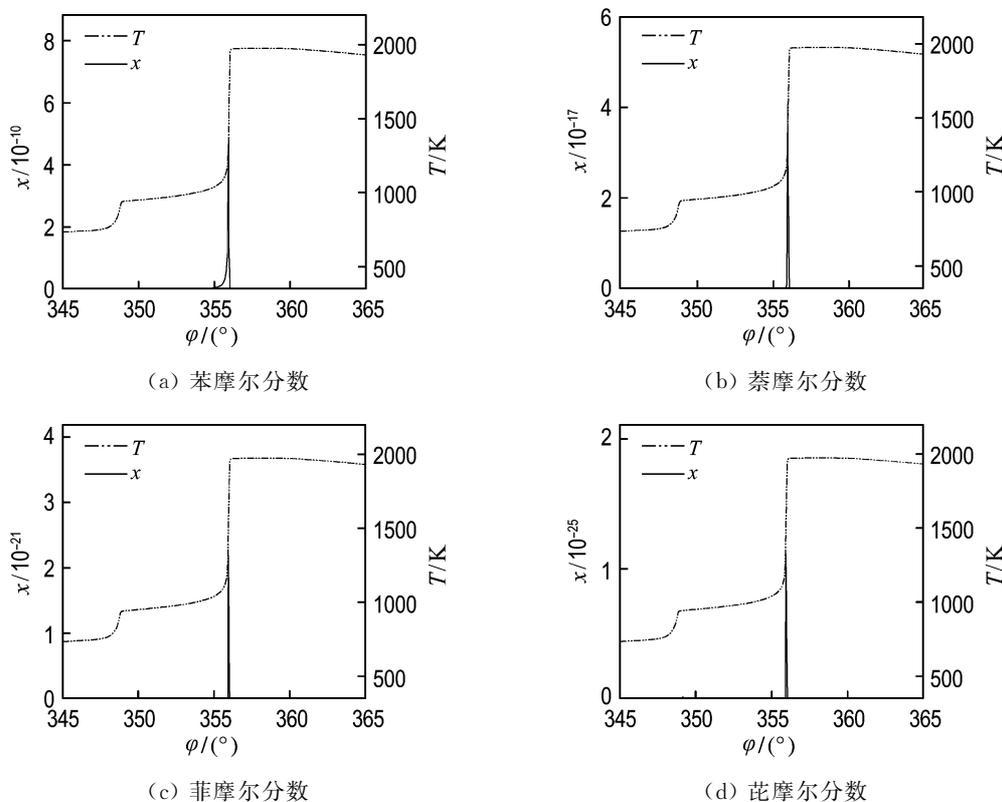


图3 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 摩尔分数的变化趋势

Fig. 3 The varied trends of mole fractions of A_1 , A_2 , A_3 and A_4

浓条件下苯的重要生成途径,而不是混合气较稀条件下苯的重要生成途径。

图5显示了过量空气系数对苯与菲生成规律的影响。从图可以看出,苯对过量空气系数比较敏感,但菲对过量空气系数的敏感性就非常小。随着过量空气系数的增大,苯的摩尔分数峰值降低。其主要原因是 C_3H_3 的摩尔分数峰值随过量空气系数的增大而大幅下降,从而使苯生成的第二条反应途径得到较大程度的抑制,从而减少了苯的生成。

4.2 进气初始压力对多环芳烃生成规律的影响

同样,为了研究进气初始压力对多环芳烃生成规律的影响,计算时进气初始温度 $T=350\text{ K}$,过量空气系数 $\lambda=2.5$,转速 $n=1\ 000\text{ r/min}$,压缩比 $\epsilon=10.3$ 保持不变,仅改变进气初始压力。

图6显示了进气初始压力对缸内温度与苯、萘、菲摩尔分数的影响。从图可以看出,苯、萘和菲

对进气初始压力较为敏感。当进气初始压力由 0.20 MPa 下降到 0.15 MPa 时, A_1 与 A_3 的摩尔分数有较大幅度的下降,但 A_2 的摩尔分数下降幅度较小。当进气初始压力继续下降时, A_1 与 A_3 的摩尔分数下降幅度开始变小,但 A_2 的摩尔分数下降幅度开始变大。

4.3 发动机转速对多环芳烃生成规律的影响

图7显示了发动机转速对缸内温度与苯、萘、菲摩尔分数的影响。

计算时进气初始压力 $p=0.10\text{ MPa}$,进气初始温度 $T=350\text{ K}$,过量空气系数 $\lambda=2.5$,压缩比 $\epsilon=10.3$ 保持不变,仅改变发动机转速。

从图可以看出,随着发动机转速的逐渐增大, A_1 的摩尔分数先降低后增加, A_2 的摩尔分数却是先增加后降低,在发动机转速为 $1\ 500\text{ r/min}$ 时达到最大;而 A_3 的摩尔分数却一直在持续增加,不过开始增加幅度较小。

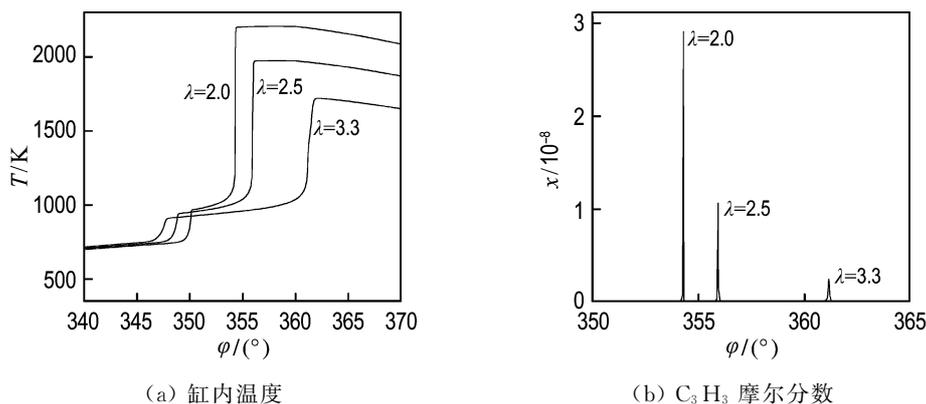


图4 过量空气系数对缸内温度与 C_3H_3 摩尔分数变化趋势的影响

Fig. 4 The effect of the excessive air coefficient on temperature and mole fraction of C_3H_3

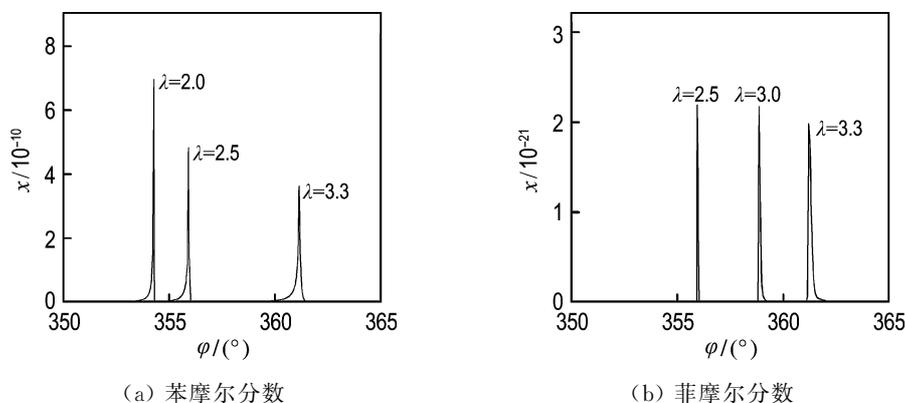


图5 过量空气系数对苯与菲摩尔分数变化趋势的影响

Fig. 5 The effect of the excessive air coefficient on the mole fractions of A_1 and A_3

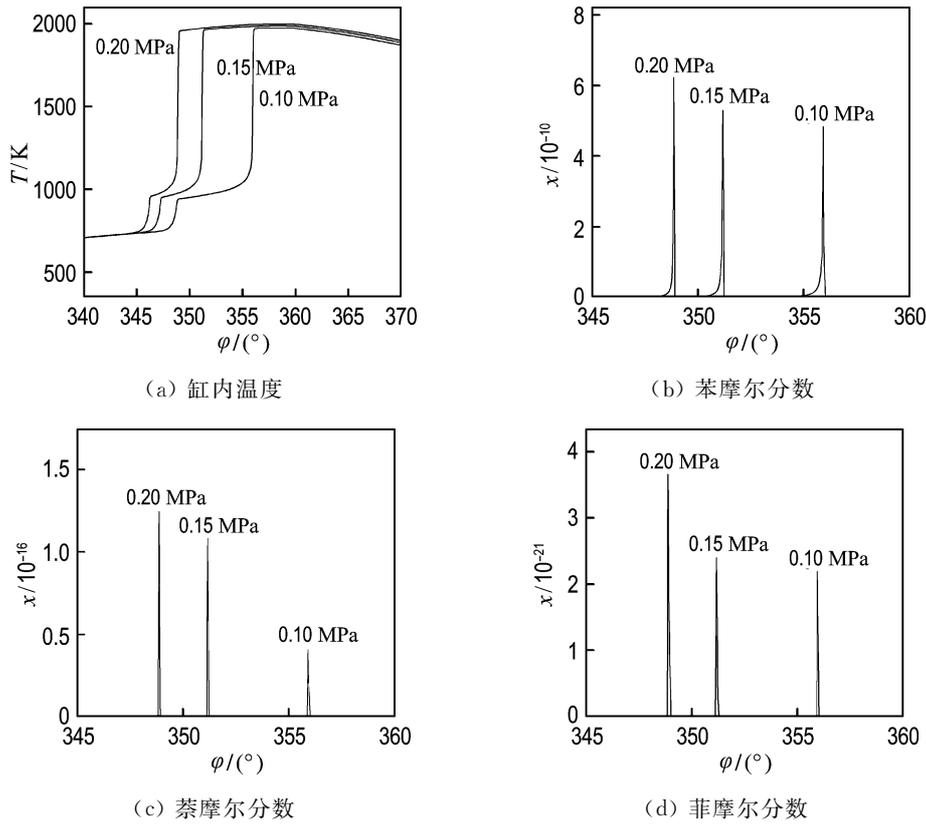


图 6 进气初始压力对缸内温度及苯、萘、菲的摩尔分数变化趋势的影响

Fig. 6 The effect of the initial pressure of inlet air on temperature and the mole fractions of A_1 , A_2 and A_3

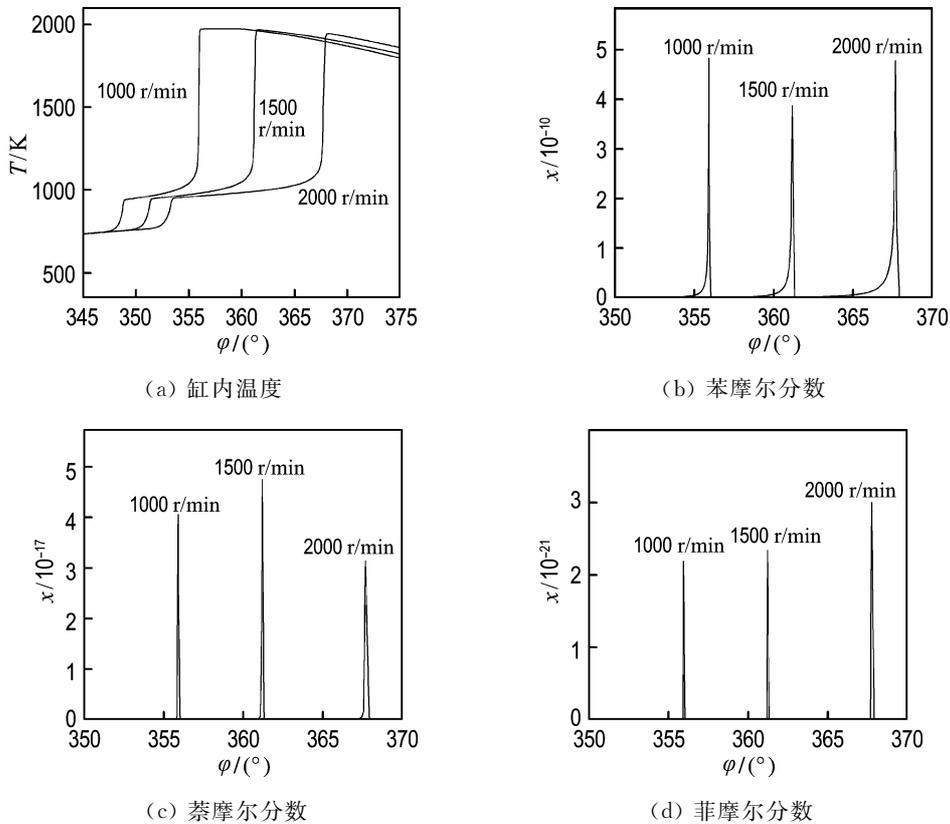


图 7 发动机转速对缸内温度及苯、萘、菲的摩尔分数的影响

Fig. 7 The effect of the engine speed on temperature and the mole fractions of A_1 , A_2 and A_3

5 结 论

(1)正庚烷 HCCI 燃烧为明显的两阶段着火过程. 在第一个着火阶段(低温反应阶段),并没有 C_3H_3 生成,但有少量的 C_2H_2 急剧生成;当进入第二个着火阶段(高温反应阶段),在着火瞬间,各芳香烃前驱体浓度迅速升高至峰值,然后均陡直下降为 0. C_3H_3 的生成量比 C_2H_2 小好几个数量级,并且对混合气浓度非常敏感,随着过量空气系数的增加, C_3H_3 的浓度急剧下降. 因此,降低混合气浓度可以有效降低反应过程中 C_3H_3 的生成,从而抑制第一个苯环生成的第二条反应途径.

(2)在低温反应阶段,没有苯、萘、菲、芘生成;当进入高温反应阶段后,苯、萘、菲、芘的浓度迅速升高至峰值,然后均陡直下降为 0,期间经历的曲轴转角非常窄.

(3)随着过量空气系数的增加,苯的摩尔分数峰值降低,但菲的摩尔分数峰值变化较小. 同时,随着进气初始压力的下降,苯、菲的摩尔分数初始有较大幅度下降,但随后下降幅度逐渐变小;萘的摩尔分数开始下降幅度较小,但随后下降幅度逐渐变大. 随着发动机转速的下降,苯的摩尔分数先降低后增加,萘的摩尔分数却是先增加后降低,而菲的摩尔分数却一直在持续降低. 因此,降低混合气浓度与进气初始压力都可以减少多环芳烃的排放.

参 考 文 献:

- [1] LASCO M, DOMENO C, NERÍN C. Use of lichens as pollution biomonitors in remote areas: Comparison of PAHs extracted from lichens and atmospheric particles sampled in and around the Somport tunnel (pyrenees) [J]. *Environment Science and Technology*, 2006, **40**(20):6384-6391
- [2] LESZCZUK P, BARAN S. Polycyclic aromatic hydrocarbons content in shoots and leaves of willow (*Salix viminalis*) cultivated on the sewage sludge-amended soil [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2005, **168**(1-4):91-111
- [3] TIEN T W, HSUAN M H, MING C Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bio-crudes from induction-heating pyrolysis of biomass wastes [J]. *Bioresource Technology*, 2007, **98**(5):1133-1137
- [4] 韩菲. 多环芳烃来源与分布及迁移规律研究概述 [J]. *气象与环境学报*, 2007, **23**(4):57-61
- [5] HOSSAM E A, SURESH M. Large eddy simulation of soot formation in a turbulent non-premixed jet flame [J]. *Combustion and Flame*, 2009, **156**(2):385-395
- [6] FRENKLACH M, WARNATZ J. Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame [J]. *Combustion Science and Technology*, 1987, **51**(4-6):265-283
- [7] WANG H, FRENKLACH M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames [J]. *Combustion and Flame*, 1997, **110**:173-221
- [8] MARKATOU P, WANG H, FRENKLACH M. A computational study of sooting limits in laminar premixed flames of ethane, ethylene and acetylene [J]. *Combustion and Flame*, 1993, **93**:467-482
- [9] TAO F, GOLOVITCHEV V I, CHOMIAK J. Application of complex chemistry to investigate the combustion zone structure of DI diesel sprays under engine-like conditions ((DE-3) diesel engine combustion 3-modeling) [C] // *The international Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines*. Nagoya: The Japan Society of Mechanical Engineers, 2000:92-100
- [10] RONALD K H, SONG S. Gri-Mech 3.0 [EB/OL]. [2010-03-14]. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech
- [11] APPEL J, BOCKHORN H, FRENKLACH M. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C_2 hydrocarbons [J]. *Combustion and Flame*, 2000, **121**:122-136
- [12] 曾文,解茂昭. 催化燃烧对均质压燃发动机燃烧特性影响的数值模拟 [J]. *燃烧科学与技术*, 2006, **12**(3):281-287

- [13] CHANG J, GÜRALP O, FILIPI Z, *et al.* New heat transfer correlation for an HCCI engine derived from measurements of instantaneous surface heat flux [J]. *SAE Transactions*, 2004, **113**(3): 1576-1593
- [14] CHRISTENSEN M, HULTQVIST A, JOHANSSON B. Demonstrating the multi fuel capability of a homogenous charge compression ignition engine with variable compression ratio [R] // *SAE Paper 1999-01-3679*. Warrendale: SAE International, 1999

Analyses of influencing factors and formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons in n-heptane HCCI combustion

ZENG Wen^{*1}, XIE Mao-zhao²

(1. School of Engine and Energy Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: By amending the chemical kinetics package SENKIN, the single-zone model which can numerically simulate the homogeneous charge compression ignition (HCCI) combustion of n-heptane was built. The formation and evolution mechanisms of the aromatic hydrocarbons (including benzene, naphthalene, phenanthrene and pyrene) in n-heptane HCCI combustion were simulated. At the same time, the effects of the excessive air coefficient, inlet pressure and engine speed on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons were analyzed. n-Heptane was used as fuel and the detailed reaction mechanisms of combustion of n-heptane and formation of the polycyclic aromatic hydrocarbons were adopted (including 107 species, 542 reactions). The experimental results show that there are no benzene(A_1), naphthalene(A_2), phenanthrene(A_3) and pyrene(A_4) formations at the reaction stage of lower temperature. However, as the combustion process goes into the reaction stage of higher temperature, the mole fractions of A_1 , A_2 , A_3 and A_4 increase rapidly to peak values, then decrease rapidly to zero. With the excessive air coefficient increasing, the peak value of the mole fraction of A_1 decreases, but the variation of the mole fraction of A_3 is little. At the same time, with inlet pressure decreasing, the mole fractions of A_1 , A_2 and A_3 decrease. Furthermore, with speed of engine decreasing, the mole fraction of A_3 decreases, and the mole fraction of A_1 decreases firstly and increases afterwards. However, the variation trend of the mole fraction of A_2 is contrary to that of A_1 .

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; n-heptane; HCCI; numerical simulation