文章编号:1674-7607(2026)02-0010-11 DOI:10.19805/j.cnki.jcspe.2026.240733

O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下 CH_4/H_2 加压燃烧的反应分子动力学模拟

雷 鸣[1,2], 王 姿[1,2], 洪迪昆[1,2], 李永毅[1,2], 张 倩[1,2], 张 磊[1,2]
(1. 华北电力大学 动力工程系, 河北保定 071003;
2. 华北电力大学 河北省低碳高效发电技术重点实验室, 河北保定 071003)

摘 要: 与单独的燃烧过程相比,甲烷与氢气混合燃烧具有减少碳排放和提高能源灵活性的优点。采用分子模拟的方法研究了甲烷和氢气在空气和富氧气氛反应体系中的共燃特性。结果表明:由于 CO_2 在低温下呈化学惰性,高 CO_2 体积分数下 CH_4 的消耗速率小于空气气氛下,而在高温条件下,CO_2 的快速氧化性加速了甲烷和氢气的消耗。在空气气氛和富氧气氛中,当掺混氢气比例为 0.5 时,氢气促进了甲烷的燃烧。环境压力的升高可加速甲烷和氢气的燃烧,但在富氧条件下,CH_4 的消耗率比空气气氛中低,主要原因是压力的升高强化了 CO_2 的分子间作用力,使其呈现化学惰性。随着 O_2 体积分数的增加,2 种气氛下 CH_4 和 H_2 的燃烧速率均有所增加,但空气气氛下 CH_4 的消耗速率大于富氧气氛下。温度、掺氢比例、压力和当量比对甲烷掺氢燃烧的整体反应路径影响较小,但反应气氛会通过影响某些关键反应的初始反应时间进而影响气体燃烧速率。

关键词: CH_4/H_2 混合燃烧; O_2/N_2 气氛; O_2/CO_2 气氛; 燃烧速率; 分子动力学
中图分类号:TK16 **文献标志码:**A **学科分类号:**470.30

Reactive Molecular Dynamics Simulation of Pressurized CH_4/H_2 Combustion in O_2/N_2 and O_2/CO_2 Atmospheres

LEI Ming[1,2], *WANG Zi*[1,2], *HONG Dikun*[1,2], *LI Yongyi*[1,2], *ZHANG Qian*[1,2], *ZHANG Lei*[1,2]
(1. School of Energy and Power Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, Hebei Province, China;
2. Hebei Key Laboratory of Low Carbon and High Efficiency Power Generation Technology, North China Electric Power University, Baoding 071003, Hebei Province, China)

Abstract: Compared with the individual combustion process, the mixed combustion of methane and hydrogen has the advantages of reducing carbon emissions and improving energy flexibility. A molecular simulation method was used to study the co-combustion characteristics of methane and hydrogen in reaction systems of air and oxygen-enriched atmospheres. The results show that the consumption rate of CH_4 under a high volume fraction of CO_2 is smaller than that in an air atmosphere, because CO_2 is chemically inert at low temperatures. Whereas under high-temperature conditions, the rapid oxidizing property of CO_2 accelerates the consumption of methane and hydrogen. In both air and oxygen-enriched atmospheres, when the

收稿日期:2024-11-22 **修订日期:**2024-12-30
基金项目:国家重点研发计划青年科学家资助项目(2023YFB4102600)
作者简介:雷 鸣(1984—),男,河北保定人,副教授,博士,研究方向为气体和固体燃料高效低碳转化。
张 倩(通信作者),女,副教授,博士,E-mail: zhangqian_hd@163.com。

hydrogen blending ratio is 0.5, hydrogen promotes the combustion of methane. The elevation of ambient pressure can accelerate the combustion of methane and hydrogen, but under oxygen-enriched conditions, the CH_4 consumption rate is lower than in the air atmosphere, with the main reason being that the increase in pressure strengthens the intermolecular forces of CO_2, causing it to exhibit chemical inertness. With the increase of O_2 volume fraction, the combustion rates of CH_4 and H_2 increase in both atmospheres, but the consumption rate of CH_4 in the air atmosphere is greater than that in the oxygen-enriched atmosphere. Temperature, hydrogen blending ratio, pressure, and equivalence ratio have a relatively small effect on the overall reaction pathway of methane-hydrogen blended combustion, but the reaction atmosphere affects the gas combustion rate by influencing the initial reaction time of certain key reactions.

Key words: methane blended with hydrogen; O_2/N_2 atmosphere; O_2/CO_2 atmosphere; combustion rate; molecular dynamics

目前，CH_4 被广泛应用于发电机和燃气轮机等诸多领域[1]，但是甲烷燃烧速度较慢，在一定程度上降低了燃气轮机的热效率和发电机的功率，而且还会带来碳排放的问题。相对于甲烷，氢气作为零碳燃料，具有火焰速度快、燃烧速率高的优点[2]。但纯 H_2 燃烧面临着回火、热声振荡和氮氧化物排放高的风险。将 CH_4 与氢气进行掺混不仅可以抑制快速燃烧的 H_2 爆燃和回火的危险[3]，还可以改善天然气的燃烧性能。但是，CH_4/H_2 在空气下的混燃仍会产生碳排放，而富氧燃烧技术通过使用纯氧和部分循环烟气代替空气组分燃烧，可以实现 CH_4/H_2 的零碳燃烧[4]。

近年来，针对甲烷掺混氢气的燃烧已经开展了较多的基础工作。Dong 等[5]通过本生灯燃烧器测量氢气甲烷混合气在不同燃料比例、标准大气压下的层流火焰速度，发现混合气的层流燃烧速度随着氢气体积分数的增加而增加。Hu 等[6]研究发现不同的氢气体积分数对甲烷燃烧的影响不同，当氢气体积分数低于 60%时，以甲烷燃烧为主；当氢气体积分数在 60%～80% 时，氢气的添加可促进甲烷的燃烧；当氢气体积分数大于 80%时，甲烷的存在抑制氢气的燃烧。Moroshkina 等[7]在常压条件下重点研究了燃烧器火焰稳定的条件，发现氢气的加入使燃烧室和装置在燃烧过程中更稳定。

Hora 等[8]通过研究单缸发动机中添加氢气对内燃机燃烧的影响，发现添加氢气改善了发动机性能，并提高了燃烧效率和燃烧稳定性。Ferrarotti 等[9]利用无焰燃烧器测试了不同甲烷/氢气混合物的燃料灵活性，结果表明：在甲烷中逐步加入氢气可以增强燃烧特性，缩短着火延迟时间，提高系统的反应活性。以上文献对于 CH_4/H_2 混燃的实验研究大多在常压和较低压力下进行，但在一些燃烧设备中，燃烧室内的压力可以达到 10 MPa 以上，目前还缺少相关的分析数据。此外，针对富氧气氛下 CH_4/H_2 的混燃特性还很少有学者关注。

相对于混合燃烧宏观尺度上的研究，通过数值模拟分析 CH_4/H_2 混合燃烧时的燃烧特性和排放性能，可以获取更基础的反应动力学参数，进而完善相关反应动力学模型，为实际燃烧设备优化提供参考。Park 等[10]采用逆流火焰模型，研究了在加压条件下氢含量对甲烷氢气混合物燃烧的影响。结果表明：H_2 含量的增加提高了绝热火焰温度，且相对于氢气含量，压力对控制火焰温度更为重要。Ren 等[11]采用 CHEMKIN/Premix 程序，结合 GRIMECH3.0 和 USC MECH2.0 的详细化学反应机理，研究了不同摩尔分数的氢气与甲烷掺混的燃烧特性，发现随着氢气掺混比例的增加，甲烷的绝热火焰温度和层流燃烧速度提高。在相同的掺混比下，层流燃烧速度随着温度的升高而增大，但随着压力的升高而减小。目前，基于已知的详细反应机理（如 GRIMECH3.0），可以通过分析基元反应灵敏度来获取反应层流燃烧速度和火焰传播速度等参数的变化，但是无法在不指定反应路径的情况下，研究微观反应下详细反应路径和自由基的变化，进而获取详细反应网络。

基于反应力场的分子动力学方法是研究化学反应的重要途径[11]。由于其可以在原子水平上揭示反应机理和内在反应过程，目前被广泛应用于研究复杂化学反应过程，包括催化反应[12]、热解反应[13]和燃烧反应[14]。为了在原子水平上获悉 CH_4/H_2 的加压燃烧反应过程，采用反应分子动力学模拟了 CH_4/H_2 在 O_2/N_2 气氛和 O_2/CO_2 气氛下的燃烧。通过研究不同的温度、H_2 掺混比例、氧气当量比和压力条件来阐明 CH_4/H_2 在 2 种不同气氛中燃烧

的差别，并通过分析反应物、产物和中间自由基的变化来阐述反应路径的变化。

1 计算方法和模拟细节

1.1 反应力场

反应力场(reactive force field，ReaxFF)的基本思想是通过键级来描述分子之间的相互作用，同时该反应力场不仅能够描述体系的反应过程，也能够描述体系的非键相互作用。模拟系统的总势能可以用以下方程[15]来描述：

$$E_{\text{system}}=E_{\text{bond}}+E_{\text{over}}+E_{\text{under}}+E_{\text{val}}+E_{\text{Coulomb}}+E_{\text{open}}+E_{\text{tors}}+E_{\text{conj}}+E_{\text{vdWaals}} \quad (1)$$

式中：E_{system}为总能量；E_{bond}为键能；E_{over}为过饱和键能；E_{under}为不饱和键能；E_{val}为键角能；E_{open}为共价键修正能；E_{tors}为二面角能；E_{conj}为共轭能；E_{vdWaals}为范德华相互作用力能；E_{Coulomb}为静电相互作用能。

1.2 模拟条件

不同盒子的参数设置见表 1。

表 1 不同盒子的参数设置

Tab. 1 Parameter settings for different boxes

系统	氢气掺混比 X	当量比 λ	甲烷分子数 N_{CH_4}	氧气分子数 N_{O_2}	氢气分子数 N_{H_2}	氮气分子数/二氧化碳分子数 N_{N_2}/N_{CO_2}
1	0	1.0	100	200	0	1 000
2	0.1	1.0	100	206	12	1 000
3	0.3	1.0	100	221	42	1 000
4	0.5	1.0	100	250	100	1 000
5	0.5	0.5	100	125	100	1 000
6	0.5	2.0	100	500	100	1 000

氢气掺混比 X 定义为氢气分子数在甲烷氢气混合物中所占比例，计算方法如下：

$$X=\frac{N_{H_2}}{N_{H_2}+N_{CH_4}} \quad (2)$$

式中：N_{H_2}、N_{CH_4}分别为 CH_4 和 H_2 的分子数。氧气当量比 λ 为 0.5、1.0 和 2.0 时分别对应富燃料、当量燃料和贫燃料条件。

计算选用周期性边界条件，体系密度设置为 0.01 g/cm^3，为了使体系模型结构达到最优，首先对模型进行能量最小化计算，在 300 K 下进行 5 ps 的微正则系综(microcanonical ensemble，NVE)平衡计算，然后采用正则系综(canonical ensemble，NVT)对周期性盒子进行分子动力学优化，温度设置为 1 000 K，时长为 10 ps。为了研究不同压力下的燃烧反应，分别在 1、4、7、10 MPa 下，进行温度 300 K、时长 1 000 ps 的 NPT 动力学平衡计算。使用 LAMMPS 软件，采用 C/H/O/N[16-18]反应力场，对不同条件下的体系进行模拟，模拟时间设置为 1 500 ps，时间步长为 0.15 fs，截断值为 0.3 Å。两者运动方程的数值积分方法采用的是 Verlet Velocity 方法，采用 Berendsen 方法对体系的温度和压力进行控制，阻尼系数为 0.1 ps，因为模拟在较短时间内进行，通常为 ps 级，反应时间远低于实际反应时间，因此通过提高模拟温度使得反应在有限的时间内发生。虽然模拟温度与实验温度存在差别，但是已有研究可以证明提高温度在 ReaxFF 模拟中的可行性[19-21]，也有相关文献从 ReaxFF 模拟中得出了较有价值的研究结果，包括可与实验进行比较的反应产物，以及实验无法得到的自由基反应机理[22-23]。

1.3 数值验证

为了验证该模型的可靠性，将模拟中主要分子的键长和键角的实际计算值和理论值进行比较，如表 2 所示。结果表明，实际计算结果与理论值的误差均在可控范围内，表明使用反应模型是可靠的。

表 2 主要反应物和产物的参数

Tab. 2 Main reactant and product parameters

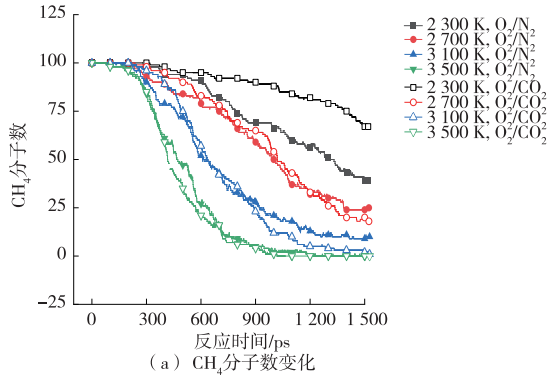
分子种类	键长			键角		
	理论值	计算值	误差	理论值	计算值	误差
CH_4	1.099 Å	1.06 Å	3.5%	109.513°	112.915°	3.1%
H_2	0.741 Å	0.749 Å	1.0%			
O_2	1.207 Å	1.190 Å	1.4%			
H_2O	0.950 Å	0.949 Å	0.3%	104.568°	104.509°	0.1%
CO_2	1.160 Å	1.172 Å	1.0%	180.000°	176.837°	1.8%

2 结果讨论

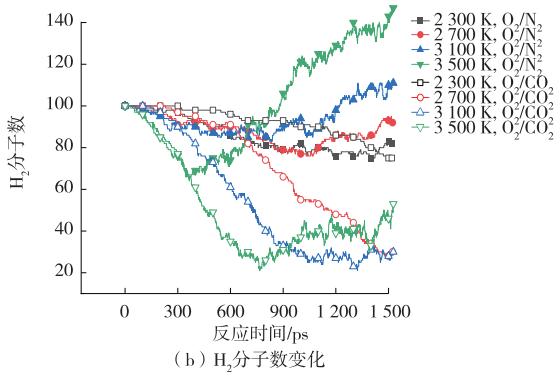
2.1 温度的影响

图 1 给出了在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛中不同温度下 CH_4 和 H_2 的分子数变化。从图 1(a)可以看出，随着温度的升高，甲烷分子数迅速减少，表明在这 2 种气氛下，CH_4 的反应速率均随着温度的升

高而加快。在 2 300～2 700 K 内，O_2/N_2 气氛下 CH_4 的消耗量低于 O_2/CO_2 气氛下。然而，当温度达到 3 100 K 时，O_2/CO_2 气氛下甲烷的反应速率高于 O_2/N_2 气氛下。这是因为在低温下，CO_2 处于惰性状态，化学活性极低，而在高温下，CO_2 的氧化作用增强[24]，H 和 O_2 的反应(1)与 H 和 CO_2 的反应(2)相竞争，导致 OH 自由基体积分数增加，从而促进 CH_4 的进一步消耗(反应(3))。



（a）CH_4分子数变化



（b）H_2分子数变化

图 1　不同温度下 CH_4 和 H_2 分子数随时间的变化

Fig. 1　Variation of the number of CH_4 and H_2 molecules with time at different temperatures

如图 1(b)所示，在 O_2/N_2 气氛下，$T<2\ 700$ K 时，温度对 H_2 消耗的影响较小，这是由于低温时反应速率较低，CO_2 主要起平衡作用。然而在 $T>2\ 700$ K 时，H_2 在反应后期呈现上升趋势，因为随着温度的升高，O_2 消耗完全，剩余的 CH_4 分子通过反应(6)生成氢气。在 O_2/CO_2 气氛下，在 2 300～3 500 K 内，温度的升高明显促进 H_2 的消耗，而后期 H_2 的量并没有明显上升，这是因为在高温下，CO_2 的氧化性增强，而 H_2 的活性相比甲烷较高，优先与 O_2 反应生成 OH。通过促进反应(7)的进行，使得氢气在反应后期处于稳定状态。

$$O_2+H\longrightarrow O+OH \tag{3}$$

$$H+CO_2\longrightarrow CO+OH \tag{4}$$

$$CH_4+OH\longrightarrow CH_3+H_2O \tag{5}$$

$$CH_4+H\longrightarrow CH_3+H_2 \tag{6}$$

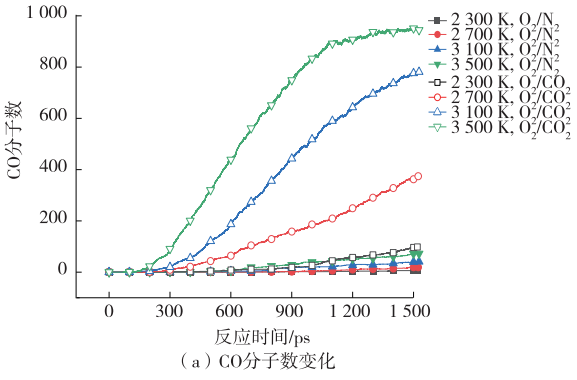
$$CO_2+OH\longrightarrow CO+HO_2 \tag{7}$$

图 2 给出了在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛不同温度下 CO 和 H_2O 的分子数变化。从图 2(a)可以看出，在 O_2/N_2 气氛下，温度为 2 300 K 和 2 700 K 时，由于体系反应不完全，CO 生成量较少，当 $T>2\ 700$ K 时，CO 分子数随温度的升高而增加。在 O_2/CO_2 气氛下，CO 的生成量随温度的升高而增加。当温度达到 3 500 K 时，反应后期 CO 的生成量趋于稳定，此时体系已反应完全。此外，O_2/CO_2 气氛下 CO 的生成量明显高于 O_2/N_2 气氛下，主要通过反应(8)～反应(10)生成 CO。

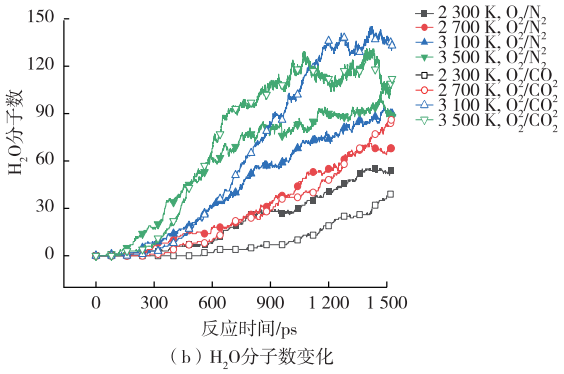
$$H_2+CO_2\longrightarrow CO+H_2O \tag{8}$$

$$CO_2\longrightarrow CO+O \tag{9}$$

$$CO_2+O\longrightarrow CO+O_2 \tag{10}$$



（a）CO分子数变化



（b）H_2O分子数变化

图 2　不同温度下 CO 和 H_2O 分子数随时间的变化

Fig. 2　Variation of the number of CO and H_2O molecules with time at different temperatures

由图 2(b)可知，在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下，温度为 2 300～3 100 K 时，H_2O 分子的生成量均随着温度的升高而增加。在 O_2/CO_2 气氛下，当温度达到 3 500 K 时，H_2O 分子在反应后期出现下降趋势，这主要是由于通过反应(11)和反应(12)生成 H_2，与图 1(b)中 H_2 的变化相符。

$$H_2O+O\longrightarrow H_2+O_2 \tag{11}$$

$$H_2O+H \longrightarrow H_2+OH \quad (12)$$

图 3 给出了在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛不同温度下 OH 和 H 自由基的最大数目变化。如图 3 所示，OH 和 H 自由基的最大数目均随着温度的升高而增加。在 2 300～3 500 K 内，O_2/CO_2 气氛下 OH 自由基的数目均大于在 O_2/N_2 气氛下，并且随着温度的升高，OH 自由基数目的增幅较快。主要原因是高温条件下 CO_2 的氧化性较强[25]，通过反应(4)加速了 OH 自由基的生成。此外，在 O_2/CO_2 气氛下，因为反应(4)和反应(6)会大量消耗 H 自由基，故 H 自由基的最大数目小于 O_2/N_2 气氛下。

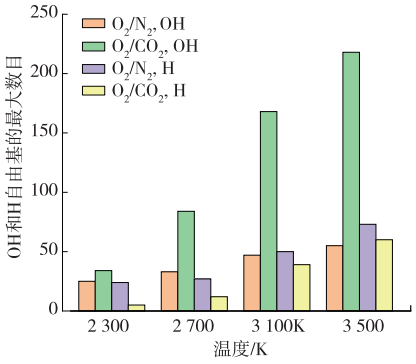


图 3 不同温度下体系中 OH 和 H 自由基的最大数目

Fig. 3 The maximum number of OH and H radicals at different temperatures

图 4 给出了甲烷掺混氢气燃烧在不同温度和气氛下的初始反应路径及其时间特性。通过对比不同气氛下自由基的生成与消耗路径以及其相应的反应时间可以发现，2 种气氛中甲烷和氢气的反应路径基本一致，甲烷燃烧反应路径主要经历以下步骤：$CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2O \rightarrow CHO \rightarrow CO \rightarrow CO_2$。从图 4 可以看出，温度升高时，每条路径的反应时间普遍缩短，表明温度的升高促进了反应的进行。与 O_2/N_2 气氛相比，O_2/CO_2 气氛下 CH_4 和 H_2 的反应路径因 CO_2 参与反应而有所改变，这种变化主要体现在生成 CO 的反应路径上，在 O_2/CO_2 气氛下，CO 不仅来源于甲烷通过中间体的转化，还直接来源于 CO_2 的分解或转化反应，如反应(9)和反应(10)所示。

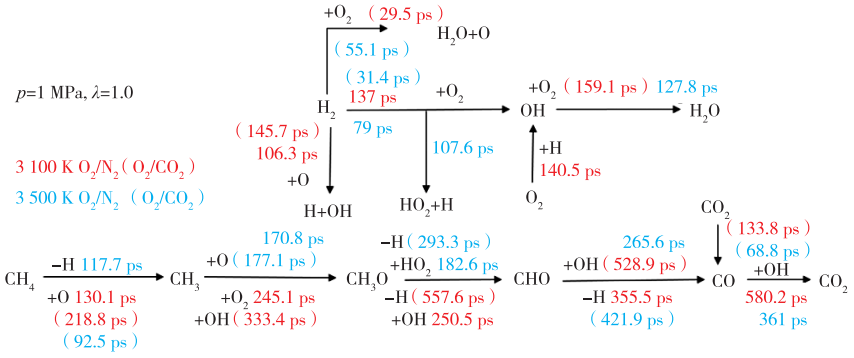


图 4 CH_4 掺混氢气燃烧反应路径和时间特性(CH_4/H_2 分子数比例为 1∶1)

Fig. 4 Combustion reaction path and time characteristics of CH_4 mixed with hydrogen(The CH_4/H_2 molar ratio is 1∶1)

2.2 氢气掺混比例的影响

图 5 给出了不同氢气掺混比例下 CH_4 和 H_2 分子数的变化。如图 5(a)所示，在 O_2/N_2 气氛下，当掺混氢气比例较低($X=0.1$)时，CH_4 的消耗速率变慢，表明 H_2 抑制了甲烷的消耗，原因可能是 O_2 夺取体系中的 H 自由基(反应(3))，H 自由基与 CH_4 竞争 O_2，因此 CH_4 的脱氢反应不足以补偿 O_2 对 H 自由基的消耗，从而导致少量 H_2 的存在抑制了 CH_4 的消耗。然而，随着掺混比例从 0.3 增加到 0.5，H_2 的加入明显加快了 CH_4 的消耗。主要原因是通过反应(14)提高了 H 自由基的体积分数，从而补偿少量氢气对甲烷燃烧的抑制作用，促进 CH_4 的消耗。在 O_2/CO_2 气氛下，H_2 对甲烷燃烧的促进作用在 $X=0.5$ 时较为明显，$X=0.1$ 和 $X=0.3$ 时，氢气对甲烷的燃烧起到抑制作用，其原因是 CO_2 的存在使得反应(8)成为主要反应，直接生成 CO 和 H_2O 分子，从而削弱反应(5)的进行。

$$CH_4 \longrightarrow CH_3+H \quad (13)$$

$$H_2+OH \longrightarrow H+H_2O \quad (14)$$

$$CH_4+O_2 \longrightarrow CH_3+HO_2 \quad (15)$$

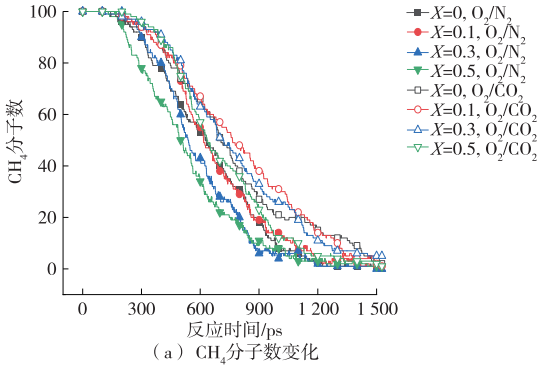
如图 5(b)所示，在 $X=0$ 时，2 种气氛下 H_2 分子数均呈上升趋势，因为单独燃烧甲烷通过反应(6)和反应(16)～(18)产生氢气。在空气气氛中产生的 H_2 比在富氧气氛中产生的 H_2 多，原因是富氧气氛中反应(6)和反应(12)的反应速率较低。随着氢气掺混比例从 0.1 增加到 0.3，在空气气氛下，H_2 分子数先减少后增加。这是因为氢气在反应前期首先被迅速消耗，而在反应后期，氧气消耗的氢气少于

CH_4 燃烧产生的氢气。

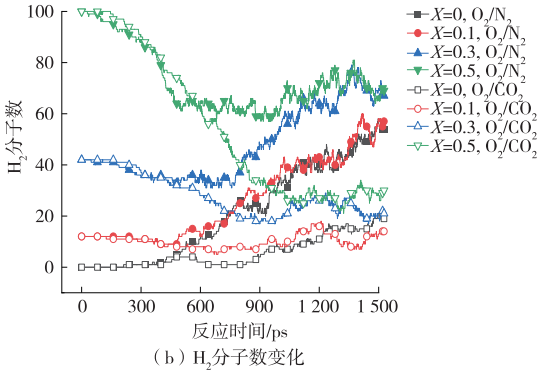
$$CH_2O+OH \longrightarrow CHO+H_2 \quad (16)$$

$$CHO+H \longrightarrow CO+H_2 \quad (17)$$

$$HO_2+H \longrightarrow O_2+H_2 \quad (18)$$



（a）CH_4分子数变化



（b）H_2分子数变化

图 5　不同氢气掺混比例下 CH_4 和 H_2 分子数随时间的变化

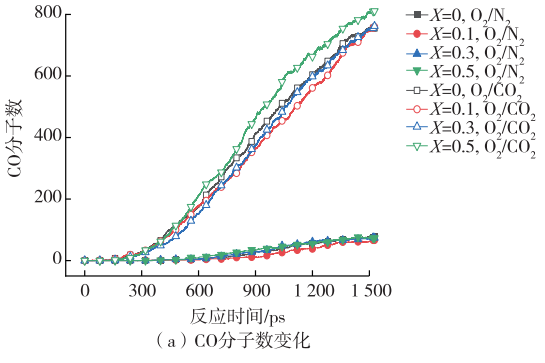
Fig. 5　Variation of the number of CH_4 and H_2 with time at different hydrogen blending ratios

图 6 给出了不同氢气掺混比例下，CO 和 H_2O 分子数的变化。由图 6(a)可以看出，在 2 种气氛中加入少量的 H_2 均可以有效抑制 CH_4 的燃烧，从而减少 CO 的生成。在 O_2/N_2 气氛下，少量 H_2 的加入抑制了 CH_4 的燃烧，进而抑制了 CO 的生成。在 $X=0.5$ 时，CO 的产生速率以及最终体积分数均高于其他比例，这是因为较高的氢气掺混增加了 H 和 OH 自由基的体积分数，促进了体系中产生 CO 的反应(19)和反应(20)的进行。

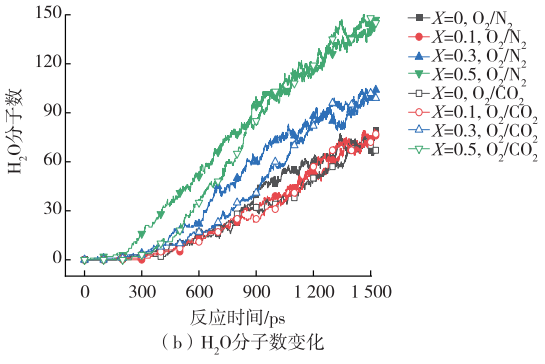
$$CHO+H \longrightarrow CO+H_2 \quad (19)$$

$$CHO+OH \longrightarrow CO+H_2O \quad (20)$$

如图 6(b)所示，在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下，H_2O 分子的生成基本一致，$X=0.1$ 时，H_2O 分子的数目均小于 $X=0$ 时，少量的 H_2 可以抑制 H_2O 的生成。随着掺混比例的升高，体系中 OH 自由基的体积分数升高，通过反应(21)～反应(24)促进 H_2O 的生成。



（a）CO分子数变化



（b）H_2O分子数变化

图 6　不同氢气掺混比例下 CO 和 H_2O 分子数随时间的变化

Fig. 6　Variation of the number of CO and H_2O with time at different hydrogen blending ratios

$$CH_3+OH \longrightarrow CH_2+H_2O \quad (21)$$

$$H+OH \longrightarrow H_2O \quad (22)$$

$$OH+OH \longrightarrow H_2O+O \quad (23)$$

$$HO_2+OH \longrightarrow H_2O+O_2 \quad (24)$$

图 7 给出了不同掺氢比例下体系中 OH 和 H 自由基最大数目的变化。如图 7 所示，在 2 种气氛下随着掺氢比例的增加，OH 自由基的最大数目随之增加，这可以归因于氢气体积分数的升高为反应提供更多 H 自由基，通过反应(3)促进 OH 自由基的生成。而 H 自由基最大数目随着掺混比例的升高波动较小，这是因为体系中生成的 H 自由基通过反应(3)和(4)被消耗。在 O_2/N_2 气氛下，H 自由基

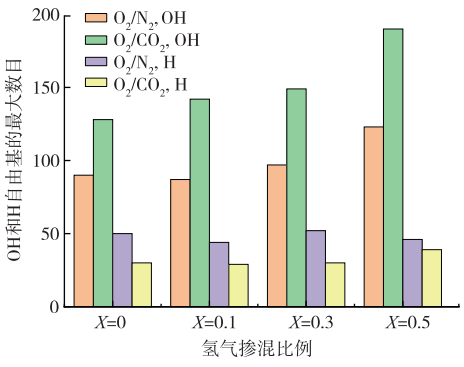


图 7　不同氢气掺混比例下 OH 和 H 自由基的最大数目

Fig. 7　The maximum number of OH and H radicals at different hydrogen blending ratios

的最大数目显著高于 O_2/CO_2 气氛下，而 OH 自由基最大数目则明显低于 O_2/CO_2 气氛下，这是由于在 O_2/CO_2 气氛下，CO_2 的体积分数较高，CO_2 通过反应(2)消耗 H 自由基生成 OH 自由基，从而导致 O_2/CO_2 气氛下 OH 自由基最大数目高于 O_2/N_2 气氛下，同时 H 自由基的数目较低。

图 8 给出了 CH_4 掺混不同比例氢气下的初始反应路径及其时间特性。2 种气氛下甲烷和氢气的反应路径在整体上与图 4 类似。但从图 8 可以看出，H_2 的初始反应快于甲烷。随着氢气体积分数的升高，H_2 开始参与反应的时间提前，促进了 OH 自由基的生成，进而通过反应(3)加速甲烷的燃烧。

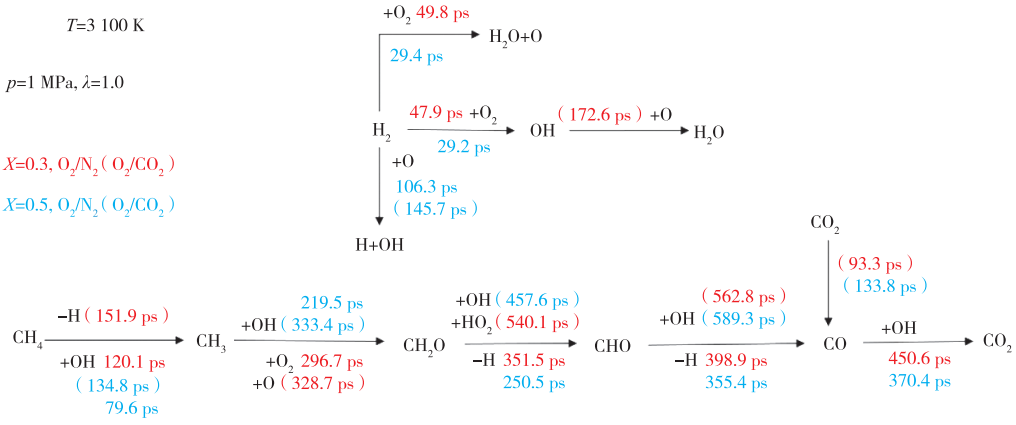


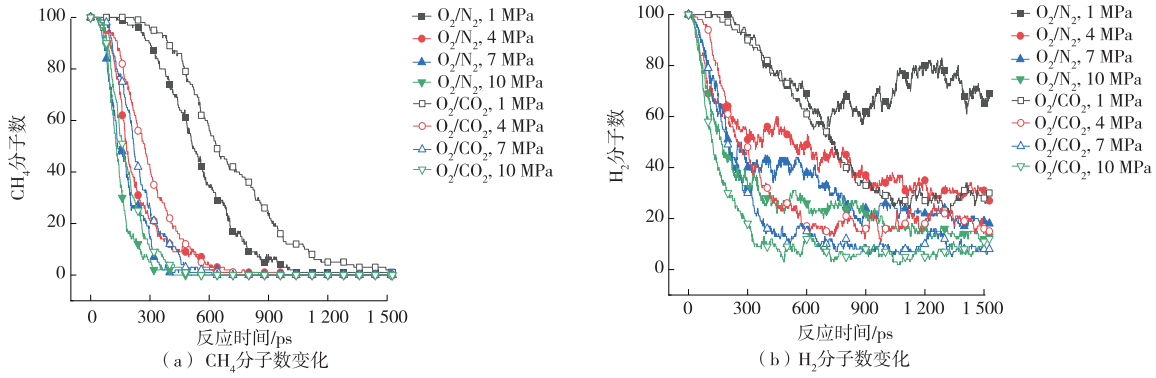
图 8 CH_4 掺混不同比例氢气燃烧反应路径和时间特性(CH_4/H_2 分子数比例为 1∶1)

Fig. 8 Combustion reaction path and time characteristics of CH_4 mixed with hydrogen at different hydrogen blending ratios

2.3 压力的影响

图 9 给出了在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛，不同压力下 CH_4 和 H_2 的数目随时间的变化。如图 9(a)所示，在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下，随着压力的升高，CH_4 开始参与反应的时间均提前，反应速率升高。在相同压力下，O_2/N_2 气氛下 CH_4 的消耗速率大于 O_2/CO_2 气氛下，原因是高压条件下原子轨道的能量会发生变化，影响元素的化学性质，二氧化碳分子在高压条件下发生结构转变，同时高压下 CO_2 分子间作用力强，堆积方式发生改变，使之呈现出化学惰性[26]。如图 9(b)所示，在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下，H_2 的反应速率在初始阶段随着压力的升高而升高，但在反应后期由于自由基会不断生成氢气，H_2 的数量处于波动中。

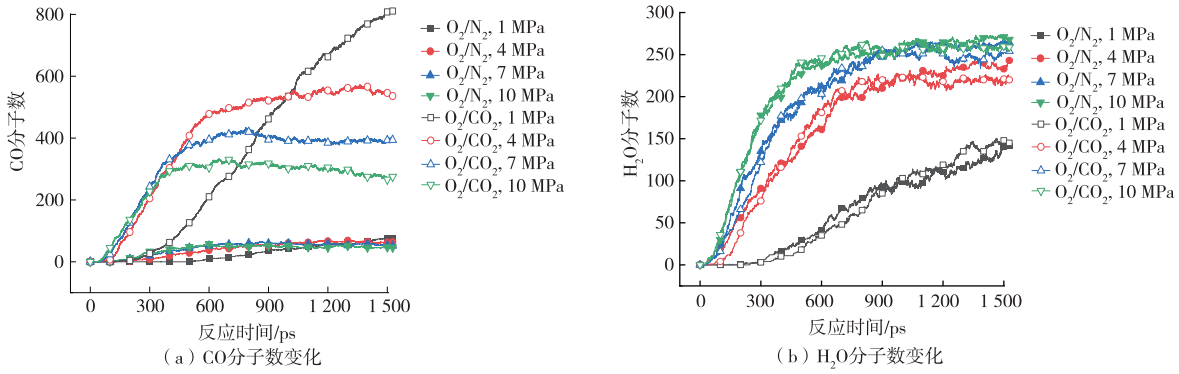
图 10 给出了不同压力下 CO 和 H_2O 的数目随时间的变化。如图 10(a)所示，在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下，CO 和 H_2O 分子数的变化趋势基本一致，均随着压力的升高先增加后趋于稳定。CO 的最终数量随着压力的升高而减少，表明高压抑制了 CO 的生成。高压下，反应物分子间的强相互作用削弱了甲烷的消耗反应(5)、反应(13)和反应(15)，从而导致 CO 的生成量减少。如图 10(b)所示，在 1 MPa 下，H_2O 分子数不断增加，并且在 2 种气氛下，H_2O 分子数均低于高压情况下。因为 H_2 在低压下未完全反应，低压环境限制了反应物之间碰撞的频率和能量，导致反应速率降低，使反应不完全。随着压力的升高，H_2O 的生成得到了促进，但是在高压反应的后期，H_2O 分子趋于稳定，因为此时 H_2 已基本完全反应生成 H_2O 分子。



(a) CH_4分子数变化　(b) H_2分子数变化

图 9 不同压力下 CH_4 和 H_2 的数目随时间的变化

Fig. 9 Variation of the number of CH_4 and H_2 molecules with time at different pressures



（a）CO分子数变化　（b）H_2O分子数变化

图 10　不同压力下 CO 和 H_2O 的数目随时间的变化

Fig. 10　Variation of the number of CO and H_2O molecules with time at different pressures

因为中间产物 OH、H 的变化与 CO 产生有一定的关联，故通过图 11 对不同压力下 OH 和 H 自由基的最大数量进行分析。由图 11 可以看出，在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下，随着压力的升高，体系中 OH 和 H 自由基的最大数目均呈减少趋势，这是因为高压条件下自由基之间的碰撞频率增加，导致自由基之间的复合反应加剧，例如 OH 和 H 自由基发生反应生成 H_2O 分子。此外，高压条件下化学反应倾向于生成更稳定的分子如 CO_2，进一步抑制了自由基的积累。

图12 给出了 CH_4/H_2 在不同压力、O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下的初始反应路径及其时间特性。如图 12 所示，随着压力的升高，CH_4、H_2 开始参与反应的时间提前，原因是压力的升高使分子间的距离变小，分子的碰撞频率加快，从而加速了反应的进行。在不同气氛下，压力的改变对甲烷和氢气的整体反应路径基本无影响，但会导致某些反应路径发生改变，如在 O_2/CO_2 气氛中，$CH_3 \rightarrow CH_2O$ 的反应路径会因压力的升高而转变为 $CH_3 \rightarrow CH_3O \rightarrow CH_2O$，这种变化是由于压力的升高导致反应分子以不同的方式进行碰撞，从而生成新的中间体，使反应路径复杂化。相较于 O_2/N_2 气氛，O_2/CO_2 气氛下各个中间反应的初始时间普遍推迟，主要原因是高压下 CO_2 呈化学惰性，其主要起到平衡气作用[26]。

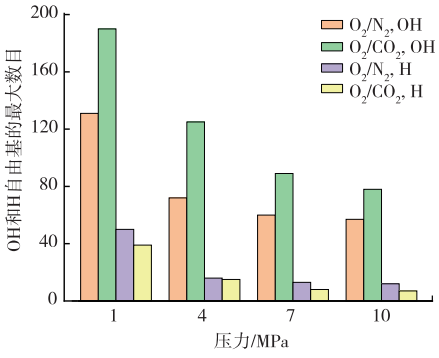


图 11　不同压力下 OH 和 H 自由基的最大数目

Fig. 11　The maximum number of OH and H radicals at different pressures

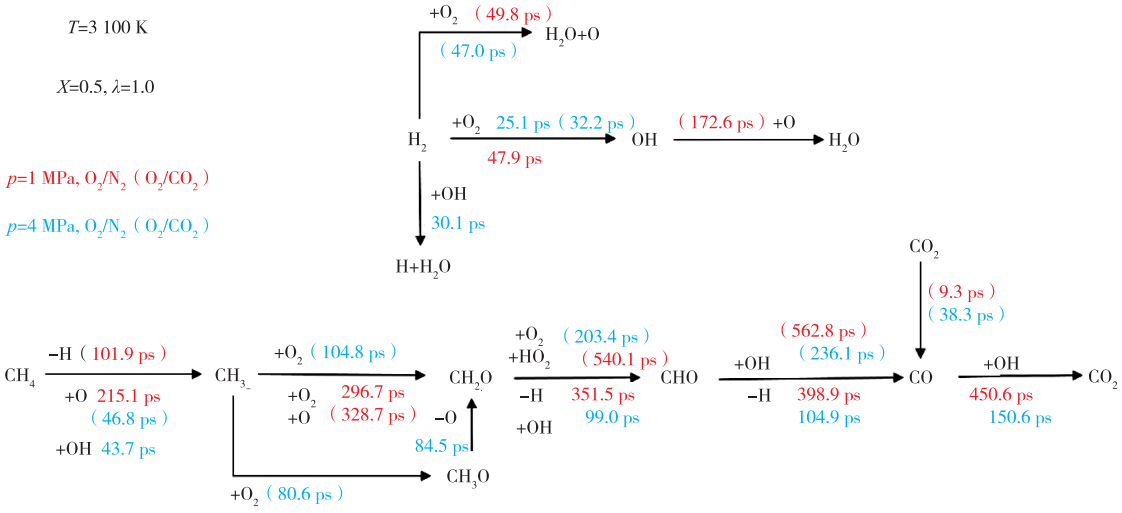


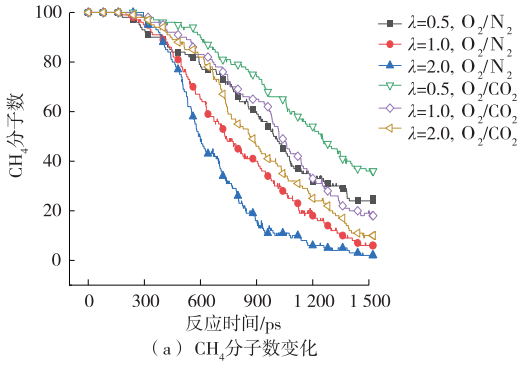
图 12　不同压力下 CH_4/H_2 燃烧反应路径和时间特性

Fig. 12　Combustion reaction path and time characteristics of CH_4/H_2 at different pressures

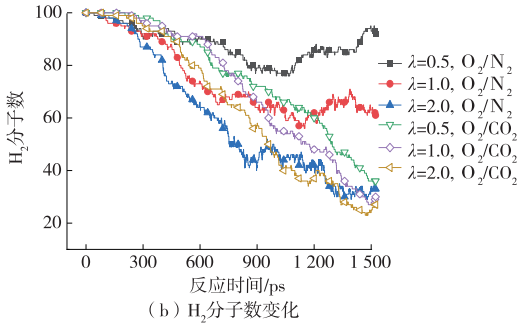
2.4 氧气当量比的影响

由图 13(a)可以看出,在 O_2/N_2 气氛下,贫燃料条件 CH_4 最终消耗完全,在燃料丰富的情况下 CH_4 未完全消耗。相比之下,在 O_2/CO_2 气氛下,CH_4 始终未能完全消耗。随着 O_2 体积分数的升高,CH_4 的消耗速率加快,但 O_2/N_2 气氛下的消耗速率大于 O_2/CO_2 气氛下。这是因为较高的 O_2 体积分数能更有效地促进 O_2/N_2 气氛中反应(25)的进行,从而加速 CH_4 的消耗。

由图 13(b)可知,在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下,H_2 的消耗速率随着 O_2 体积分数的升高而加快。在 O_2/N_2 气氛下,富燃料时 H_2 的消耗速率最快,而在当量燃料和贫燃料条件下,H_2 的数量先逐渐下降后趋于稳定,其原因在于反应初期,活性较高的氢气优先参与反应,随着氧气体积分数的降低,反应(25)受到抑制,随后通过反应(11)生成氢气。



(a) CH_4分子数变化



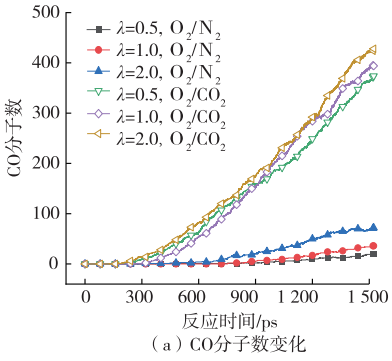
(b) H_2分子数变化

图 13 不同当量比下 CH_4 和 H_2 的数目随时间的变化

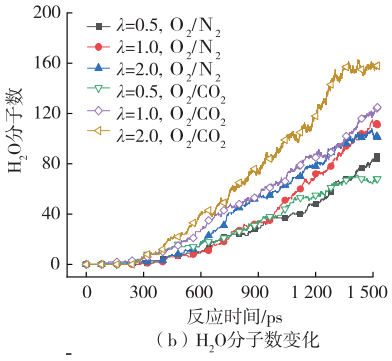
Fig. 13 Variation of the number of CH_4 and H_2 molecules with time at different equivalent ratios

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CH_3 + O_2 \qquad (25)$$

图 14 给出了 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛、温度为 2 700 K 时,不同当量比下 CO 和 H_2O 的数目随时间的变化。由图 14(a)可以看出,在 O_2/N_2 气氛下,随着 O_2 体积分数的升高,CO 的生成量随之增加。在 O_2/CO_2 气氛下,反应初期,当量比 $\lambda=0.5$ 时 CO 的生成量高于 $\lambda=1.0$ 时,而在反应后期则与之相反。原因在于,反应初期 CO 的生成主要来源于 CH_4,而在反应后期,随着甲烷的消耗,反应(7)、反应(9)和反应(10)成为主要途径。此外,O_2/CO_2 气氛下 O_2 体积分数对 CO 生成量的影响较小,原因是 O_2/N_2 气氛下生成的 CO 主要来自甲烷,而在 O_2/CO_2 气氛下,较高的 CO_2 体积分数使得反应(8)成为主导反应。



(a) CO分子数变化



(b) H_2O分子数变化

图 14 不同当量比下 CO 和 H_2O 的数目随时间的变化

Fig. 14 Variation of the number of CO and H_2O molecules with time at different equivalent ratios

由图 14(b)可知,在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下,H_2O 分子的生成量随着氧气体积分数的升高而增加,O_2/CO_2 气氛下 H_2O 分子的生成量大于 O_2/N_2 气氛下,这是由于随着氧气体积分数的升高,体系中 OH 自由基的体积分数也随之增加(如图 15 所示),且 O_2/CO_2 气氛下 OH 自由基的最大数目大于 O_2/N_2 气氛下,促进了 H_2O 分子的生成。

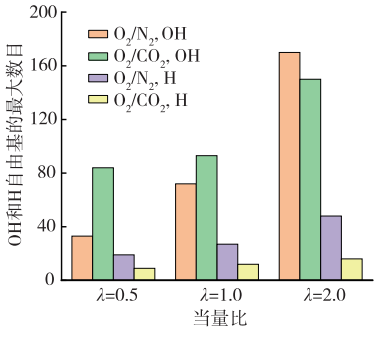


图 15 不同当量比下 OH 和 H 自由基的最大数目

Fig. 15 The maximum number of OH and H radicals at different equivalent ratios

图 16 给出了 2 种气氛下 CH_4/H_2 在不同当量比下的初始反应路径及其时间特性。从图 16 可以观察到，当量比的变化影响反应速率和路径特性。在 $\lambda=2.0$ 时，CH_4 和 H_2 的开始反应时间提前，主要原因是随着氧气体积分数的升高，反应(25)的反应速率较快，关键中间体 CH_2O、CHO 生成和转化时间缩短。相比之下，O_2/CO_2 气氛下高体积分数的 CO_2 抑制了 CH_4 的氧化反应[24]，各个中间反应的初始时间普遍推迟，导致中间体的停留时间增加，从而降低了整体反应速率。

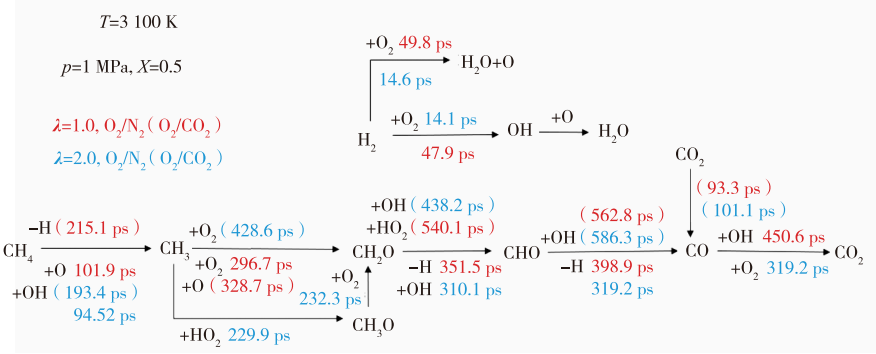


图 16　不同当量比下 CH_4/H_2 的燃烧反应路径和时间特性

Fig. 16　Combustion reaction path and time characteristics of CH_4/H_2 at different equivalent ratios

3　结论

(1) 在空气气氛和富氧气氛下，CH_4 和 H_2 的反应速率随着温度的升高而加快。在低温下，CO_2 处于惰性状态，化学活性极低，导致富氧气氛中 CH_4 的消耗率低于空气气氛下，而在高温下，CO_2 的强氧化性促进了 CH_4 的消耗。

(2) 在空气气氛和富氧气氛下，压力的增加促进了 CH_4 和 H_2 的消耗。在富氧气氛中 CH_4 的消耗速率比空气气氛下低，这是因为高压下 CO_2 呈化学惰性。此外，OH 和 H 自由基数量的减少会降低 CO 的生成速率。

(3) 温度、掺氢比例、压力和氧气当量比的变化对甲烷掺氢燃烧的整体反应路径影响较小。添加 H_2 可通过增加 OH 自由基的体积分数加速甲烷消耗；高温通过增加体系中反应活性基团数量加速燃烧反应；压力的升高增加了反应体系中活性基团的碰撞频率进而提高了反应速率；氧气当量比的升高增加了氧体积分数从而促进反应速率。

参考文献：

[1] LI Guoqing, ZHONG Guotian, WU Qing. Study on integrating a gas turbine in steam methane reforming process[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 99: 919-927.

[2] TEOH Y H, HOW H G, LE T D, et al. A review on production and implementation of hydrogen as a green fuel in internal combustion engines[J]. Fuel, 2023, 333: 126525.

[3] CROWL D A, JO Y D. The hazards and risks of hydrogen[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2007, 20(2): 158-164.

[4] FU Rui, SU Pengyu, LI Wenyu, et al. An optimized methane reaction model for oxyfuel combustion[J]. Energy & Fuels, 2023, 37(15): 11284-11297.

[5] DONG Chen, ZHOU Qulan, ZHANG Xiaoguang, et al. Experimental study on the laminar flame speed of hydrogen/natural gas/air mixtures [J]. Frontiers of Chemical Engineering in China, 2010, 4(4): 417-422.

[6] HU Erjiang, HUANG Zuohua, HE Jiajia, et al. Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane-hydrogen-air flames[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(11): 4876-4888.

[7] MOROSHKINA A, YAKUPOV E, MISLAVSKII V, et al. The performance of reaction mechanism in prediction of the characteristics of the diffusive-thermal oscillatory instability of methane-hydrogen-air burner-stabilized flames [J]. Acta Astronautica, 2024, 215: 496-504.

[8] HORA T S, AGARWAL A K. Experimental study of the composition of hydrogen enriched compressed natural gas on engine performance, combustion and emission characteristics[J]. Fuel, 2015, 160: 470-478.

[9] FERRAROTTI M, DE PAEPE W, PARENTE A. Reactive structures and NO_x emissions of methane/hydrogen mixtures in flameless combustion[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(68): 34018-34045.

[10] PARK J, KIM D, LEE Y. Numerical study of hy-

drogen effects on pressurized methane-oxy combustion in counter-flow diffusion flame[J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(10): 14879-14894.

[11] REN Fei, CHU Huaqiang, XIANG Longkai, et al. Effect of hydrogen addition on the laminar premixed combustion characteristics the main components of natural gas[J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(4): 1178-1190.

[12] JUNG C K, BRAUNWARTH L, JACOB T. Grand canonical ReaxFF molecular dynamics simulations for catalytic reactions[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2019, 15(11): 5810-5816.

[13] LIU Shuaihong, WEI Lihong, ZHOU Qian, et al. Simulation strategies for ReaxFF molecular dynamics in coal pyrolysis applications: a review[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 170: 105882.

[14] HONG Dikun, LI Zehua, SI Ting, et al. A study of the effect of H_2O on char oxidation during O_2/H_2O combustion using reactive dynamic simulation[J]. Fuel, 2020, 280: 118713.

[15] SENFTLE T P, HONG S, ISLAM M, et al. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions[J]. npj Computational Materials, 2016, 2(1): 15011.

[16] ZHANG Luzheng, VAN DUIN A C T, ZYBIN S V, et al. Thermal decomposition of hydrazines from reactive dynamics using the ReaxFF reactive force field[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(31): 10770-10778.

[17] 洪迪昆，翟晓明，郭欣. H_2O 对 O_2/H_2O 条件下 HCN 氧化影响的反应分子动力学模拟[J]. 动力工程学报，2023，43(3)：300-306.
HONG Dikun, ZHAI Xiaoming, GUO Xin. Reaction molecular dynamics study on the effect of H_2O on HCN oxidation in O_2/H_2O atmosphere[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2023, 43(3): 300-306.

[18] 洪迪昆，雷鸣，翟晓明，等. 基于 ReaxFF MD 方法的煤焦增压富氧燃烧模拟[J]. 动力工程学报，2022，42(4)：302-308.
HONG Dikun, LEI Ming, ZHAI Xiaoming, et al. Simulation on pressurized oxy-fuel combustion of coal char based on ReaxFF MD method[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2022, 42(4): 302-308.

[19] SAHA B, SHINDO S, IRLE S, et al. Quantum chemical molecular dynamics simulations of dynamic fullerene self-assembly in benzene combustion[J]. ACS Nano, 2010, 4(1): 583.

[20] 郑默，李晓霞. ReaxFF MD 模拟揭示的煤热解挥发分自由基反应的竞争与协调[J]. 化工学报，2022，73(6)：2732-2741.
ZHENG Mo, LI Xiaoxia. Revealing reaction compromise in competition for volatile radicals during coal pryolysis via ReaxFF MD simulation[J]. CIESC Journal, 2022, 73(6): 2732-2741.

[21] 袁妮妮，郭拓，白红存，等. 化学链燃烧过程 Fe_2O_3/Al_2O_3 载氧体表面 CH_4 反应：ReaxFF-MD 模拟[J]. 化工学报，2022，73(9)：4054-4061.
YUAN Nini, GUO Tuo, BAI Hongcun, et al. Reaction process of CH_4 on the surface of Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier in chemical looping combustion: ReaxFF-MD simulation[J]. CIESC Journal, 2022, 73(9): 4054-4061.

[22] ZHENG Mo, LI Xiaoxia, WANG Meijun, et al. Dynamic profiles of tar products during Naomaohu coal pyrolysis revealed by large-scale reactive molecular dynamic simulation[J]. Fuel, 2019, 253: 910-920.

[23] MUELLER J E, VAN DUIN A C T, GODDARD III W A. Application of the ReaxFF reactive force field to reactive dynamics of hydrocarbon chemisorption and decomposition[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(12): 5675-5685.

[24] WATANABE H, ARAI F, OKAZAKI K. Role of CO_2 in the CH_4 oxidation and H_2 formation during fuel-rich combustion in O_2/CO_2 environments[J]. Combustion and Flame, 2013, 160(11): 2375-2385.

[25] HONG Dikun, GUO Xin. A reactive molecular dynamics study of CH_4 combustion in $O_2/CO_2/H_2O$ environments[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 167: 416-424.

[26] 蔡苹，胡锴，罗威，等. 高压下的原子和分子行为[J]. 大学化学，2020，35(8)：89-92.
CAI Ping, HU Kai, LUO Wei, et al. Press ure-induced behavior of atoms and molecules[J]. University Chemistry, 2020, 35(8): 89-92.