

# 亚/超临界环境下多组分燃料液滴相变的模拟

巩艺飞<sup>1</sup>, 马骁<sup>1</sup>, 肖国炜<sup>1</sup>, 罗开红<sup>2</sup>, 徐宏明<sup>1,3</sup>, 帅石金<sup>1</sup>

(1. 清华大学 汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084;

2. 伦敦大学学院 机械工程系, 伦敦 WC1E 7JE, 英国;

3. 伯明翰大学 机械工程系, 伯明翰 B15 2TT, 英国)

**摘要:** 采用分子动力学模拟的方法, 研究了一种三组分碳氢燃料液滴在亚/超临界氮气环境下的相变过程, 并与单组分正十六烷液滴进行了对比, 液滴初始直径约为26 nm。分析了液滴寿命, 初始加热时间, 蒸发速率常数等常规的液滴蒸发特性。提出了一种针对单/多组分燃料油气混合过程主导模式的判据。探讨了环境温度和压力对主导混合模式转变的影响。研究发现, 当环境压力范围为2 ~ 10MPa, 环境温度范围为750 ~ 1200 K时, 环境压力升高或环境温度降低时, 气液密度差逐渐减小, 主导混合模式逐渐从蒸发向扩散转变。得到了正十六烷液滴和三组分燃料液滴蒸发系统在  $p$ - $T$  图上的主导混合模式的图谱, 并考察了不同混合模式下的燃料分子分布差异。

**关键词:** 超临界; 相变; 多组分燃料; 液滴; 分子动力学模拟; 主导混合模式

中图分类号: TK413.8

文献标志码: A

## Simulation on Phase Transitions of Multi-component Fuel Droplets under Sub- and Supercritical Conditions

Gong Yifei<sup>1</sup>, Ma Xiao<sup>1</sup>, Xiao Guowei<sup>1</sup>, Luo Kai H<sup>2</sup>, Xu Hongming<sup>1,3</sup>, Shuai Shijin<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Department of Mechanical Engineering, University College London, London WC1E 7JE, United Kingdom;

3. Department of Mechanical Engineering, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, United Kingdom)

**Abstract:** Phase transitions of three-component hydrocarbon fuel droplets in sub- and supercritical nitrogen environments were studied in detail using molecular dynamics, in comparison with those of single-component n-hexadecane droplets. The initial diameters of the two droplets were about 26 nm. The droplet evaporation lifetime, initial heat-up time and evaporation rate constant were analyzed for all simulation cases. A criterion to determine the dominant mixing mode of single/multi-component fuel in fuel-ambient gas mixing process was proposed. Effects of ambient temperature and ambient pressure on the transition of dominant mixing mode were discussed. The results show that, when the ambient pressure ranges from 20 bar to 100 bar and the ambient temperature ranges from 750 K to 1200 K, the density difference between the vapor phase and the liquid phase decreases gradually with increasing ambient pressure or decreasing ambient temperature. The dominant mixing mode gradually transits from evaporation to diffusion, simultaneously. Dominant mixing mode maps on the P-T diagram for evaporation systems of n-hexadecane droplets and three-component fuel droplets were presented. Atomic-level insights into the differences between the mixing modes were obtained via the molecular distributions of fuel droplets.

**Keywords:** supercritical; phase transition; multi-component fuel; droplet; molecular dynamics simulations; dominant mixing mode

多组分液态碳氢燃料液滴在高压、高温环境条件下的蒸发是当前内燃机研究的重点之一，它普遍存在于内燃机等现代燃烧系统中，对后续的燃烧和污染物形成过程具有重要影响<sup>[1-4]</sup>。当燃烧室的环境条件超过燃料的临界点时，燃料可能由液态过渡到超临界状态<sup>[5, 6]</sup>。此时，表面张力逐渐消失，单相扩散将代替两相蒸发，主导燃料和空气的混合过程<sup>[5, 7]</sup>。但存在某种工况条件下判断油气混合的主导模式是两相蒸发还是单相扩散的问题。以往的研究给出了几种理论和方法来判断这一转变过程是否发生，其中最流行的理论分别是基于Knudsen数的界面动力学理论<sup>[8]</sup>和基于混合物临界点的临界轨迹理论<sup>[9]</sup>。然而，基于Knudsen数的界面理论分析是在稳态假设下进行的，其无法准确反映动态的转变过程<sup>[10]</sup>。临界轨迹理论以已知的临界点为基础，但碳氢燃料是混合物，其临界点本身难以准确获得。

Nomura等<sup>[11]</sup>对微重力条件下正十六烷液滴在亚/超临界环境下的蒸发过程进行了研究。He等<sup>[12]</sup>提出了超临界环境中二甲醚液滴蒸发的CFD数值模型，研究了环境压力和环境温度对液滴蒸发特性的影响。范玮等<sup>[13]</sup>综述了燃料液滴的超临界蒸发在数值模型和试验方面的研究进展。但由于临界点附近的物性参数变化规律复杂，CFD在模拟液滴的超临界转捩时面临较大困难。目前的试验手段很难获取蒸发体系中局部点精确的温度和组分分布，其也无法准确解析液滴的超临界转捩过程。近年来，分子动力学(MD)模拟逐渐被应用到液滴蒸发的研究中。在MD模拟中，除了分子间力的势函数外，对所模拟的物理过程或性质不需要任何假设，所有热物理性质均通过统计方法获得，特别适合于相变等物性剧烈变化的过程的研究<sup>[10]</sup>。液滴蒸发的MD研究大多集中在亚临界条件，而超临界条件下的研究相对不足。Xiao等<sup>[1]</sup>通过MD模拟研究了亚/超临界氮气环境下正十二烷液滴的蒸发过程。另外，由于多组分燃料的建模和解析更加困难，目前的MD蒸发模拟研究多针对单组分液滴，针对多组分燃料的模拟非常少。Chakraborty等<sup>[14]</sup>重点关注了多组分对超临界转捩的影响，研究了二元组分燃料和二元组分环境。Zhang等<sup>[15]</sup>研究了两组分燃料液膜在亚/超临界氮气环境下的蒸发过程，考察了气液平衡假设在多组分条件和超临界环境下的适用性。内燃机实际应用的碳氢燃料是含有众多组分的复杂混合物，而多组分燃料的蒸发和超临界转捩要比单组分燃料复杂。因此，建立多组分液滴的MD蒸发模型，研究多

组分液滴的气液平衡(VLE)和超临界转捩过程，对于内燃机等在高温高压工况下工作的热力机械具有重要的理论和现实意义。

笔者利用MD模拟研究了亚/超临界环境条件下一种三组分柴油替代燃料液滴的蒸发过程。选用由异辛烷、正十二烷和正十六烷(质量分数分别为5.3%、25.8%和68.9%)组成的三组分燃料，接近Myong等<sup>[16]</sup>研究的C型燃料。这种C型燃料与商业柴油具有类似的蒸馏曲线，蒸发特性很相近。笔者还研究了柴油的单组分替代燃料正十六烷的液滴，以供对比。采用Voronoi细分<sup>[17]</sup>计算了碳氢燃料的局部密度的概率分布，并提出了一种方法来定量确定单/多组分液滴蒸发体系中是否发生了主导混合模式的转变。最后，得到了正十六烷液滴和三组分碳氢燃料液滴蒸发体系在 $p$ - $T$ 图上的主导混合模式的分区图谱。

## 1 势能模型与模拟参数

### 1.1 势能模型

MD模拟在大规模原子分子并行模拟器(LAMMPS)<sup>[1]</sup>上进行。采用TraPPE-UA力场<sup>[18]</sup>来描述燃料分子之间的相互作用。原子基团(如甲基和亚甲基)被视为联合原子。联合原子之间的非键结相互作用(非键结:联合原子被三个以上的键分开或者属于两个不同的分子)，用12-6的Lennard-Jones势来描述，

$$U^{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式中： $U^{LJ}$ 为非键结势能；下标 $i$ 和 $j$ 为联合原子的编号； $\sigma_{ij}$ 和 $\varepsilon_{ij}$ 分别为不同联合原子间的尺寸参数和势阱深度； $r_{ij}$ 为两个相互作用的联合原子 $i$ 和 $j$ 间的距离。相同联合原子的LJ参数( $\varepsilon$ ,  $\sigma$ )列于表1<sup>[18]</sup>，其中 $\varepsilon$ 用玻尔兹曼常数 $k_B$ 进行归一化。不同联合原子间的LJ参数由经典的Lorentz-Berthelot组合规则确定，即：

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}}, \quad \sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) / 2。$$

式中： $\varepsilon_{ii}$ 、 $\varepsilon_{jj}$ 分别为联合原子 $i$ 和 $j$ 的势阱深度； $\sigma_{ii}$ 、 $\sigma_{jj}$ 分别为联合原子 $i$ 和 $j$ 的尺寸参数。

表 1 TraPPE-UA 力场的 Lennard-Jones 参数  
Tab. 1 Lennard-Jones parameters of the TraPPE-UA force field

联合原子	$\varepsilon/k_B$ [K]	$\sigma$ [Å]
CH <sub>3</sub>	98	3.75
CH <sub>2</sub>	46	3.95
CH	10	4.68
C	0.5	6.4

键的拉伸相互作用用谐波函数<sup>[1]</sup>来描述, 有

$$U^s(r) = 0.5k_b(r - r_0)^2 \quad (2)$$

式中:  $U^s$  为键拉伸势能;  $r$  为两个键结原子间的距离;  $r_0$  为平衡距离,  $r_0 = 0.154$  nm,  $k_b$  为拉伸系数,  $k_b = 1.464 \times 10^5$  kJ/(mol\*nm<sup>2</sup>), 数据取自 NERD 模型<sup>[19]</sup>。

键角弯曲也用谐波函数<sup>[1]</sup>来描述, 有

$$U^b(\theta) = 0.5k_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (3)$$

式中:  $U^b$  为键角弯曲势能;  $k_\theta$  为弯曲系数;  $\theta$  为三个成键原子间形成的键角;  $\theta_0$  为平衡键角。

二面角的运动, 由 OPLS 扭转函数<sup>[1, 20]</sup>描述。

$$U^t(\phi) = c_0 + c_1[1 + \cos \phi] + c_2[1 - \cos 2\phi] + c_3[1 + \cos 3\phi] \quad (4)$$

式中:  $U^t$  为二面角扭转势能;  $c_0$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ 、 $c_3$  分别为二面角扭转系数;  $\phi$  为成键原子间的二面角。

烷烃的键弯曲和扭转参数列于表 2<sup>[18]</sup>。

表 2 TraPPE 力场的键弯曲和扭转参数

UA force field				
键角弯曲	$\theta_0$ [°]	$k_\theta/k_B$ [K]		
CH <sub>x</sub> -(CH <sub>2</sub> )-CH <sub>y</sub>	114	62500		
CH <sub>x</sub> -(CH)-CH <sub>y</sub>	112	62500		
CH <sub>x</sub> -(C)-CH <sub>y</sub>	109.47	62500		
二面角扭转	$c_0/k_B$ [K]	$c_1/k_B$ [K]	$c_2/k_B$ [K]	$c_3/k_B$ [K]
CH <sub>x</sub> -(CH <sub>2</sub> )- (CH <sub>2</sub> )-CH <sub>y</sub> (正烷烃)	0	335.03	-68.19	791.32
CH <sub>x</sub> -(CH <sub>2</sub> )- (CH)-CH <sub>y</sub> (支链烷烃)	-251.06	428.73	-111.85	441.27
CH <sub>x</sub> -(CH <sub>2</sub> )-(C)- CH <sub>y</sub> (支链烷烃)	0	0	0	461.29

氮分子的非键结原子之间的相互作用也采用 12-

6 Lennard Jones 势函数。氮的尺寸参数  $\sigma_N = 0.332$  nm, 氮的势阱深度  $\varepsilon_N = 0.3026$  kJ/mol。键长固定为 0.1106 nm。

## 1.2 燃料特性

采用实际流体状态方程 (EoS) 和气/液平衡 (VLE) 理论相结合的方法, 估算氮气-正十六烷二元体系的 VLE 数据, 并利用 Lin 等<sup>[21]</sup>的试验结果对理论模型进行验证。此处, 选择 Peng-Robinson (PR) EoS, 结合经典混合规则, 建立真实流体模型, 同时结合 VLE 理论, 得到二元系统的气/液状态。

PR EoS<sup>[22]</sup> 为

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (5)$$

式中:  $p$ 、 $T$  和  $v$  分别是压强、温度和摩尔体积。R 是通用气体常数 (8.314 J/mol·K<sup>-1</sup>)。a 和 b 分别为引力参数和体积参数<sup>[22]</sup>:

$$a = 0.457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \alpha(T) \quad (6)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (7)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right]^2 \quad (8)$$

式中:  $T_c$  和  $P_c$  分别为某一组分的临界温度和临界压力, 系数  $\kappa$  可由下式获得<sup>[22]</sup>:

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (9)$$

其中  $\omega$  为某组分的偏心因子。混合物使用经典的范德华混合规则来计算这些参数<sup>[22]</sup>, 有

$$a = \sum_i \sum_j m_i m_j a_{ij} \quad (10)$$

$$b = \sum_i m_i b_i \quad (11)$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (12)$$

式中: 下标  $i$  和  $j$  代表不同组分的编号。 $a_i$ 、 $a_j$  分别是混合物中组分  $i$  和组分  $j$  的引力参数。 $b_i$  是组分  $i$  的体积参数。 $m_i$  和  $m_j$  分别为混合物中组分  $i$  和组分  $j$  的摩尔分数。 $a_{ij}$  是二元相互作用的引力参数。 $\delta_{ij}$  是二元相互作用参数。对于氮气-正十六烷系统<sup>[23]</sup>,  $\delta_{ij} = 0.1816$ 。

VLE 条件<sup>[22]</sup>可以写成:

$$T^V = T^L$$

$$P^V = P^L \quad (13)$$

$$f_i^V = f_i^L$$

式中，上标  $V$ 、 $L$  分别代表气相、液相。 $f_i$  是物质的逸度<sup>[22]</sup>：

$$\begin{aligned} f_i^V &= y_i \phi_i^V P \\ f_i^L &= x_i \phi_i^L P \end{aligned} \quad (14)$$

此处  $\phi_i$  称为逸度系数。 $\phi_i^V$  和  $\phi_i^L$  分别是气相和液相的逸度系数， $y_i$  和  $x_i$  分别为组分  $i$  在气相和液相中的摩尔分数。逸度系数的详细表达式可在文献<sup>[22]</sup>中找到。图 1 以“温度-组分摩尔分数”相图的形式给出了不同压力下的 VLE 曲线，并结合 Lin 等<sup>[21]</sup>的试验数据，采用 MD 模拟对该二元体系进行了 VLE 计算，所得数据也绘制在图 1 中。由图 1 可知，MD 模拟结果与试验结果吻合较好。另外，基于 EoS 的理论计算的结果与试验结果也基本一致。

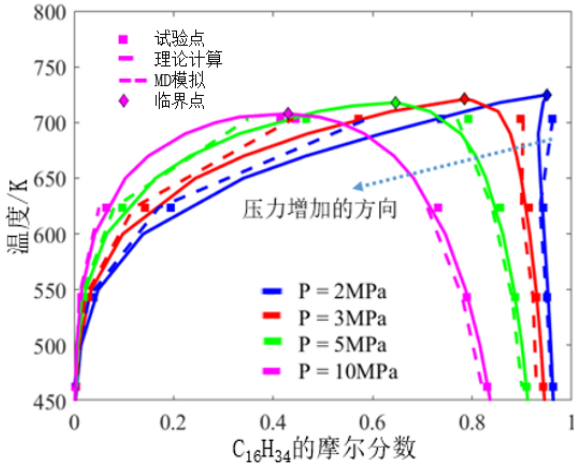


图 1 氮气 - 正十六烷体系的气液平衡图

Fig. 1 VLE of the  $N_2 - n-C_{16}H_{34}$  system

燃料的超临界转捩特性与其临界温度和临界压力有很大关系。下面估算三组分燃料的临界点。混合物临界温度  $T_{c,m}$  表示为<sup>[24]</sup>：

$$T_{c,m} = \sum_{i=1}^n \theta_i T_{c,i} \quad (15)$$

其中  $T_{c,i}$  和  $\theta_i$  分别为第  $i$  个组分的临界温度和体积分数。 $\theta_i = (m_i V_{c,i}) / \sum_{i=1}^n m_i V_{c,i}$ ，其中  $m_i$  和  $V_{c,i}$  分别是第  $i$  个组分的摩尔分数和临界摩尔体积<sup>[24]</sup>。混合物临界压力的估算方程由 Kreglewski 等<sup>[25]</sup>给出：

$$P_{c,m} = P_{pc} \left[ 1 + (5.808 + 4.93\omega_m) \frac{T_{c,m} - T_{pc}}{T_{pc}} \right] \quad (16)$$

其中  $T_{pc}$  和  $P_{pc}$  分别是混合物的伪临界温度和伪临界压力， $\omega_m$  是混合物的平均偏心因子。它们可以表示为纯组分的摩尔平均值<sup>[25]</sup>：

$$T_{pc} = \sum_{i=1}^n m_i T_{c,i}, P_{pc} = \sum_{i=1}^n m_i P_{c,i}, \omega_m = \sum_{i=1}^n m_i \omega_i \quad (17)$$

表 3 展示了各纯组分及其组成的三组分混合物的临界性能。

表 3 燃料的临界点  
Tab. 3 Critical points of the fuel

	$T_c$ /K	$P_c$ /MPa
异辛烷	544	2.57
正十二烷	658	1.81
正十六烷	722	1.4
三组分混合燃料	697	1.89

### 1.3 模拟设置

本文研究了氮气环境中单个悬浮燃料液滴的蒸发过程。系统的初始构型如图 2 所示。在蒸发开始之前，利用 NVT 系综（即正则系综）分别对燃料液滴和氮气环境进行了模拟。当燃料和环境气体都达到热力学平衡状态时，把它们结合在一起，中间重叠区域的氮分子被删除，以避免分子重叠。燃油的初始温度设定为 363 K，接近真实发动机在喷射前的燃油温度。

立方模拟盒子的边长为 120 nm。三个维度均采用周期性边界条件，当系统中某个粒子从某个边界运动到模拟区域之外时，会有相同的粒子从相对的边界重新进入模拟区域，从而保证模拟区域内的总粒子数守恒，采用这种边界可以消除计算中因模拟区域的空间限制而产生的边界效应。采用 NVE 系综（即微正则系综）进行蒸发模拟。半径 40 nm 的球体的外区域称为“恒温区”。在每个时间步长，恒温区内的分子速度都被重新调整，使该区域的温度可以保持在恒定的目标环境温度。此外，当某个分子的一个原子进入恒温区时，该分子即被移除。通过这种方法，可消除燃料蒸气对蒸发过程的影响<sup>[1]</sup>。

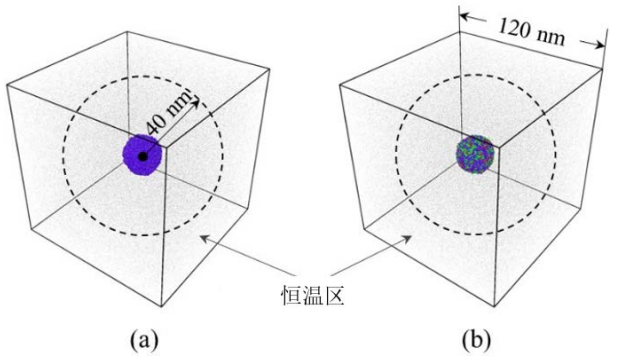


图 2 液滴初始构型 (图 2b 中, 紫色:正十六烷分子, 绿色:正十二烷分子, 红色:异辛烷分子)

Fig. 2 Initial configurations of droplets

表 4 单组分液滴和三组分液滴蒸发模拟的设置  
Tab 4 Simulation details of single-component fuel droplets and three-component fuel droplets

	单组分液滴	三组分液滴
液滴初始分子数 / 个	19999 (正十六烷)	1830 (异辛烷, 质量比 5.3%) 5987 (正十二烷, 质量比 25.8%) 11998 (正十六烷, 质量比 68.9%)
液滴初始直径 / nm	26.5	25.5
相对环境压力	1.43-7.14	1.06-5.29
相对环境温度	1.04-1.66	1.08-1.72

初始时, 单组分液滴和三组分液滴初始直径分别为 26.5 nm 和 25.5 nm (初始直径不同是由气液平衡导致的)。受计算能力的限制, 目前采用 MD 模拟液滴蒸发, 其液滴尺寸只能做到数十个纳米的大小, 这与实际的微米/毫米级液滴存在很大的尺度差异。已有学者探究了液滴尺寸对 MD 模拟的影响<sup>[1, 10]</sup>。为了方便对两个初始直径不同的液滴的蒸发速率常数进行比较, 所有  $d^2$  曲线都经过了无量纲化处理, 即除以液滴初始直径的平方 ( $d_0^2$ ), 相应的, 时间也除以  $d_0^2$ , 以保证蒸发速率常数不变。两个液滴的初始尺寸相差很小, 经过上述处理后, 尺寸差异的影响可以忽略。表 4 总结了其他模拟细节。为同时考虑内燃机缸内的亚临界和超临界工况<sup>[26]</sup>, 两种燃料滴模拟的目标环境温度和目标环境压力分别为 750–1200 K 和 2–10 MPa。

两种燃料通过环境值除以燃料自身的临界温度和临界压力, 得到各自的相对环境温度  $T_r$  和相对环境压力  $P_r$ 。

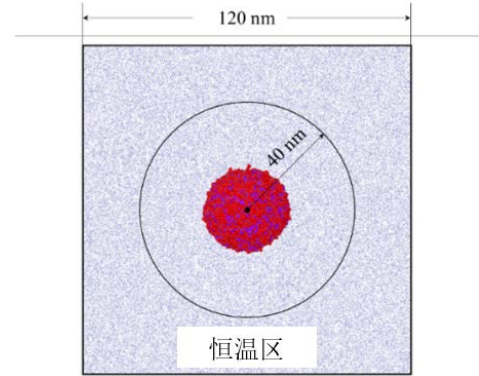


图 3 两组分燃料液滴蒸发的初始构型 (红色粒子为正庚烷分子, 紫色粒子为正十六烷分子)

Fig. 3 Initial configuration of the two-component system

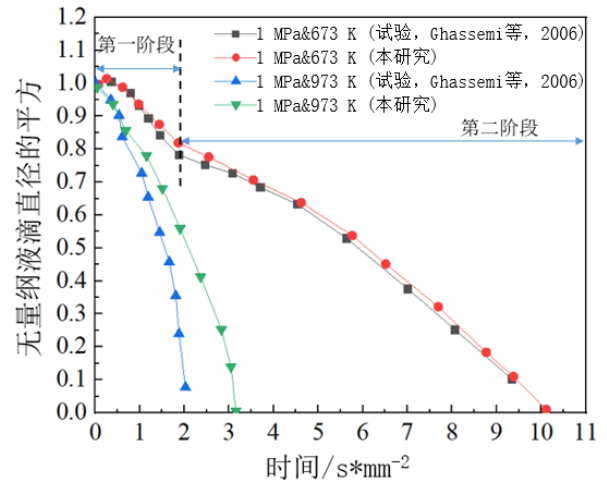


图 4 两组分液滴蒸发时液滴直径平方 ( $d^2$ ) 的时间变化  
Fig. 4 Temporal variations of  $d^2$  of two-component droplets

为验证这种多组分液滴的 MD 蒸发模型能否预测多组分液滴的一般蒸发特性, 本文对两组分燃料液滴蒸发进行了 MD 模拟, 得到  $d^2$  曲线, 并与试验<sup>[27]</sup>进行了对比, 液滴初始构型如图 3 所示。由于 MD 模拟和试验测试的两种液滴的尺寸存在很大差异, 将液滴直径的平方 ( $d^2$ ) 除以液滴初始直径的平方 ( $d_0^2$ ), 进行无量纲化。相应的, 时间  $t$  也除以液滴初始直径的平方 ( $d_0^2$ )。试验中的液滴由 50% (体积分数) 正庚烷和 50% (体积分数) 正十六烷组成。实验中, 当环境压力为 1.0 MPa, 环境温度在 673–973 K 间变化时, 液滴蒸发过程可以分为两个阶段, 如图 4 所示。在本文的模拟中, 初始的两组分液滴包括 12218 个正庚烷分子和 5697 个正十六烷分子 (两者体积分数分别为 52% 和 48%, 与试验接近), 初始直径为 22 nm。模拟的环

境压力为 1.0 MPa, 环境温度分别为 673 K 和 973 K。液滴直径的平方 ( $d^2$ ) 随时间的变化如图 4 所示。在 673 K 的情况下, 模拟和试验得到的  $d^2$  曲线吻合较好。在 973 K 的较高环境温度下, 这种两阶段现象不太明显, 且模拟和试验的液滴蒸发寿命相差较大。这是因为, 实验中液滴直径的值是通过高速摄影获得的照片进行图像处理获得的, 其准确性受到照片质量的限制, 且更高温 (973 K) 下拍摄时, 燃油产生的蒸气对确定液滴直径影响很大, 直径的测量误差更大<sup>[27]</sup>。

尽管两种研究方法在空间尺度上存在较大差异, 本文构建的多组分流滴的 MD 蒸发模型仍能定性地获得多组分流滴蒸发的一般规律, 可用于多组分燃料蒸发过程的模拟。

#### 1.4 分析方法

根据 Voronoi 细分<sup>[17]</sup>的定义, 将某空间划分为许多个 Voronoi 单元。对于平面中的一组给定点, 包含某个给定点的每个 Voronoi 单元中的点比该平面域中的任何其他点更接近该给定点, 如图 5 所示。Voronoi 单元体积的倒数可视为给定点处的局部密度, 其广泛应用于粒子系统的分析、密度变化的跟踪等。

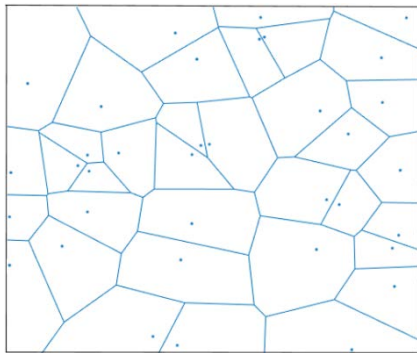


图 5 平面上粒子的 Voronoi 细分  
Fig. 5 The Voronoi tessellation for particles in a plane

## 2 结果与讨论

### 2.1 多组分燃料液滴的宏观蒸发特性

液滴的表面被定义为密度等于体系中密度最大值 (液滴) 与最小值 (环境气体) 的平均值的等值面。液滴的直径等效为与液滴体积相等的球体的直径。其他评价参数采用文献<sup>[1]</sup>中的定义, 如图 6 所示。图 6 中的  $d^2$  曲线通过除以液滴初始直径的平方 ( $d_0^2$ ) 进行了无量纲化, 相应的, 时间也除以  $d_0^2$ , 以保证蒸发

速率常数不变。对  $(d/d_0)^2$  在 0.862 到 0.215 之间 (对应的液滴体积为初始体积的 80% 到 10%) 的数据点进行最小二乘法线性拟合, 蒸发速率常数  $k$  定义为拟合直线的斜率, 初始加热时间  $t_h$  定义为拟合直线与直线  $(d/d_0)^2=1$  的交点对应的时间, 液滴蒸发寿命  $t_L$  定义为拟合直线与 x 轴的交点对应的时间。所述参数之间的关系为

$$t_L = t_h + \frac{d_0^2}{k} \quad (18)$$

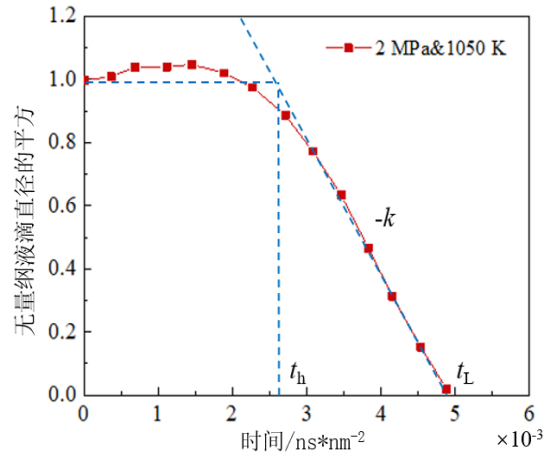


图 6  $d^2$  随时间的变化  
Fig. 6 Temporal variations of  $d^2$

图 7 为三组分和单组分流滴的液滴寿命  $t_L$ 、初始加热时间  $t_h$ 、蒸发速率常数  $k$  等参数随温度和压力的变化规律。液滴蒸发寿命和初始加热时间均除以了  $d_0^2$ 。从图 7a 可以看出, 在相同的工况条件下, 当压力较低时 ( $p < 6$  MPa), 三组分流滴的蒸发寿命比单组分流滴短, 而环境压力较高 ( $p \geq 6$  MPa) 时, 两者间的差异减小。当温度或压力升高时, 液滴寿命减小; 但是, 当压力较高 ( $p \geq 6$  MPa) 时, 液滴寿命几乎不再变化。从图 7a 和 7b 可以看出, 初始加热时间  $t_h$  与液滴蒸发寿命  $t_L$  随环境温度/压力的变化趋势基本一致。在较低压力下 ( $p < 6$  MPa), 当两种液滴处在相同的环境工况时, 三组分流滴的寿命总是短于单组分流滴。下面探讨两种液滴在低压下 ( $p < 6$  MPa) 液滴寿命存在上述差异的原因。如图 7a 和 7b 所示, 在相同环境工况下, 单组分流滴和三组分流滴在初始加热时间上的数值差总大于两液滴在蒸发寿命上的数值差。此外, 三组分流滴的蒸发速率常数  $k$  在任何工况下都不大于单组分流滴 (图 7c)。将式 (18) 进行变换为

$$\frac{t_L}{d_0^2} = \frac{t_h}{d_0^2} + \frac{1}{k} \quad (19)$$

对应式(19),三组分流滴的  $1/k$  项在任何工况下都

大于或等于单组分液滴(图 7c),但在低压下( $P < 6$  MPa), 其  $t_L/d_0^2$  项比单组分液滴小(图 7a)。这表明, 三组分液滴的蒸发寿命较单组分液滴更短, 是由于其  $t_h/d_0^2$  项更小, 即初始加热时间更短(图 7b)。这是因为, 在初始加热阶段, 三组分液滴中的轻组分(异辛烷和正十二烷)先蒸发, 带走部分热量, 因而三组分液滴的初始加热时间较短。

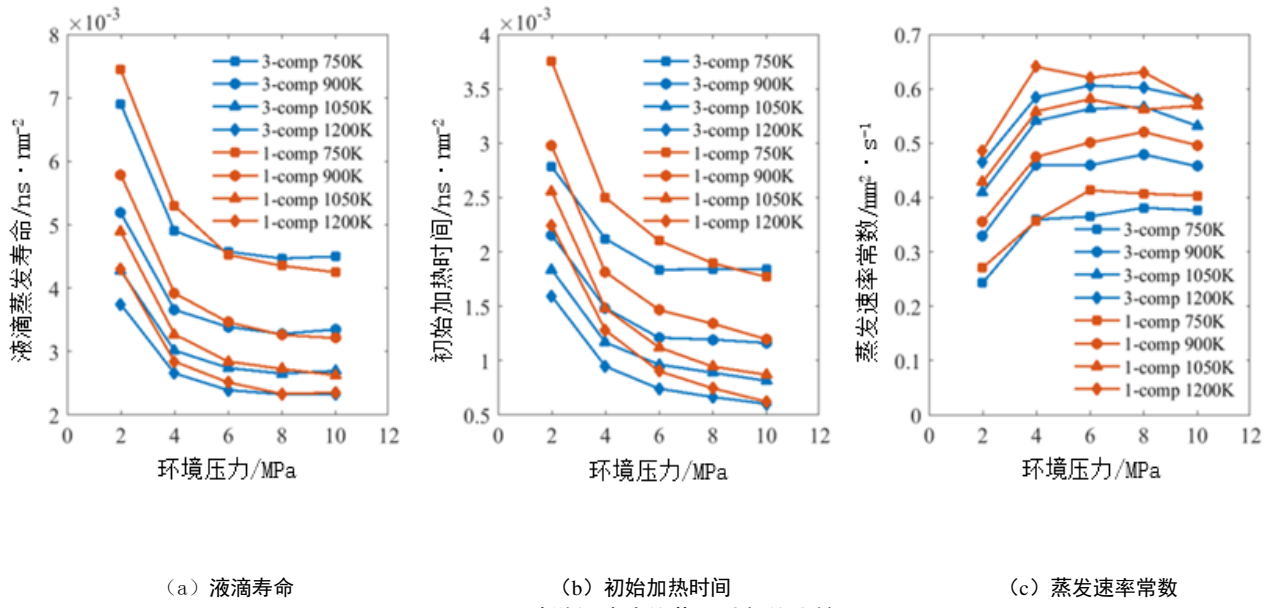


图 7 两种燃料液滴的蒸发过程的比较  
**Fig. 7 A comparison of evaporation processes of two fuel droplets**

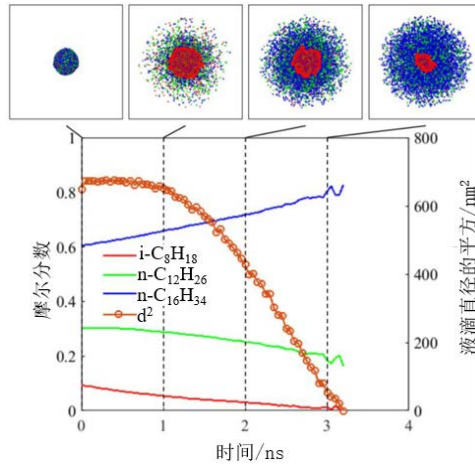


图 8 三组分液滴蒸发过程 ( $T = 900 \text{ K}$  &  $P = 6 \text{ MPa}$ ) (图像中未显示氮分子, 中心红色区域为液滴, 红色粒子为异辛烷分子, 绿色粒子为正十二烷分子, 蓝色粒子为正十六烷分子)

**Fig. 8 Three-component droplet evaporation process.**

图 8 为  $T = 900 \text{ K}$ 、 $p = 6 \text{ MPa}$  时三组分燃料液滴蒸发过程中各个组分摩尔分数的变化、液滴直径平方的变化及各个时刻的液滴形态。可以看到, 在蒸发的初始阶段, 三组分液滴中的轻质组分 (异辛烷和正十二烷) 较早蒸发。在蒸发的末期, 三组分燃料中的轻质组分大部分完全蒸发, 基本全部为正十六烷的蒸发。这与前文的分析是一致的。

## 2.2 多组分燃料液滴油气混合主导模式的转变机理

### 2.2.1 油气混合主导模式的判据

采用上述 Voronoi 细分<sup>[17]</sup>法, 计算了单组分液滴的蒸发体系中正十六烷的局部密度分布, 如图 9 所示。图中左右两个峰值分别对应正十六烷的气相密度概率峰和液相密度概率峰。利用 MATLAB 中非参数化的拟合方法对局部密度分布进行拟合。

在液滴蒸发的过程中, 液相燃料的相变是连续进行的, 燃料密度的变化也是连续进行的, 因而总存在一个时刻, 使得气相与液相的密度概率峰值相等。定义  $w_1, w_2, h_1, h_2$  等 4 个参数, 参数的意义如图 9 中所示。 $w_1$  代表气/液相密度概率峰值相等时, 两者之间对应的密度差,  $w_2$  代表蒸发体系中正十六烷的最大密度差。 $W = w_1/w_2$  代表量纲为一过渡区密度。 $h_1$  代表气/液相密度概率峰值相等时, 两者之间概率曲线波谷处对应的概率值。 $h_2$  代表气/液相密度的概率峰值相等时, 峰值处对应的概率。 $H = h_1/h_2$  代表量纲为一过渡区概率。



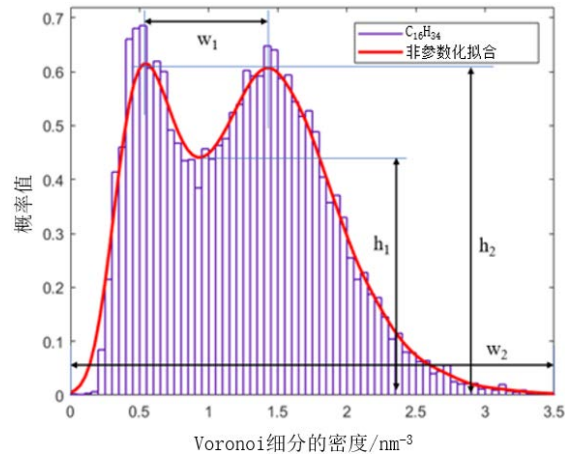


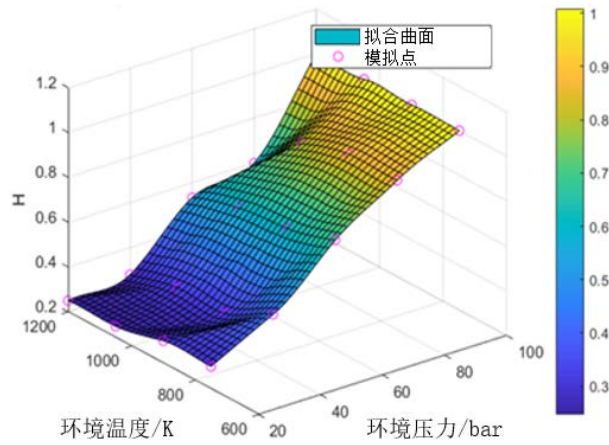
图 9  $t = 0.85$  ns, 环境压力为 80 bar, 温度为 1200 K 时正十六烷液滴蒸发体系中正十六烷的局部密度分布

**Fig. 9 The local density distribution of the n-hexadecane in the single-component droplet evaporation system**

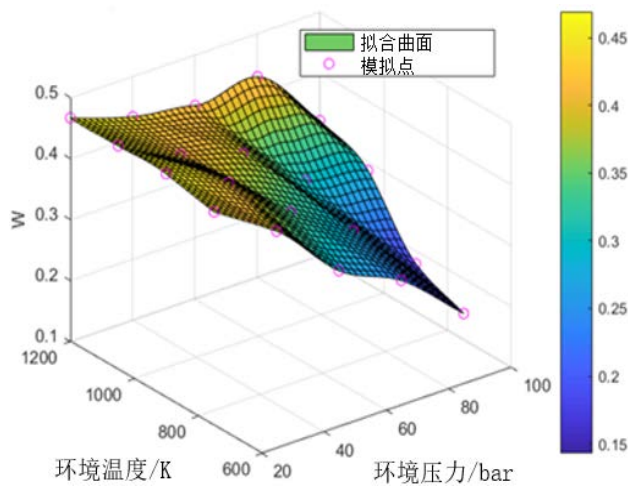
基于 Yoon 等<sup>[28]</sup>的超临界  $\text{CO}_2$  Voronoi 密度分布的 H 和 W 参数, 并比对他们提出的逆伽马-正态混合模型<sup>[28]</sup>对应得出的 H 和 W 参数, 结合上述讨论, 笔者提出  $H_c = 0.85$  和  $W_c = 0.35$  这两个临界值。当扩散取代蒸发成为油气混合的主导模式时, 由于在油气界面处存在较大的密度差, 燃料和环境气体之间会发生剧烈地相互扩散。此后, Voronoi 单元的体积平滑地变化<sup>[29]</sup>, 气液界面不复存在, 气液相的密度概率峰值之间会平滑过渡; 除此之外, 两个概率峰会相互靠近, 两者对应的密度差值也会缩小<sup>[29]</sup>, 此时, 量纲为一数 H 会增大, W 会减小。基于此, 对于单组分燃料, 当  $W \leq W_c$  且  $H \geq H_c$  时, 定义油气混合的主导模式是扩散, 否则为蒸发。对于多组分燃料, 采用加权平均的方法计算 H 和 W 值, 判据与单组分相同。应当说明的是, 这两个量纲为一临界值基于 Voronoi 局部密度分布而提出, 而 Voronoi 细分是基于粒子的空间分布进行的, 与粒子的种类无关, 因而该量纲为一临界值对不同种类的液相碳氢燃料具有普遍意义。

### 2.2.2 油气混合主导模式转变机理

图 10 展示了三组分液滴中的正十六烷的参数 H 和 W 随环境工况的变化。如图 10 所示, 随环境压力的增加, H 逐渐增大, 同时 W 逐渐减小; 随环境温度的增加, H 略有减小, W 逐渐增加。正十六烷液滴的 H 和 W 参数随环境条件变化的趋势与此一致, 不再列出。这表明, 在研究的环境条件下, 随着环境压力增加, 气/液之间的密度差逐渐减小, 气/液过渡区域的密度梯度变小, 扩散逐渐取代蒸发成为油气混合过程的主导模式; 而随着温度增加, 气/液之间的密度差逐渐变大, 蒸发在油气混合过程中逐渐占据主导地位。



(a) H 图



(b) W 图

图 10 三组分液滴中正十六烷的 H 与 W 图

Fig. 10 H and W diagrams of n-hexadecane in three-component droplets.

Banuti 等<sup>[30]</sup>研究得出了修正的纯物质相图，如图 11 所示。在临界点附近，Widom 线把超临界相划分为类液相和类气相。可以互相溶解的二元混合物发生超临界转捩时与纯流体 (pure fluid) 类似，具有单一的 Widom 线<sup>[31]</sup>。而不能溶解的二元混合物发生超临界转捩时发生了相分离，出现了 2 条 Widom 线<sup>[31]</sup>。可以推断，由于异辛烷、正十二烷、正十六烷三者之间可以溶解，在发生超临界转捩时，该三元混合物可以整体当做一种纯流体，具有一条 Widom 线。氮气不能与碳氢燃料溶解，却可以影响碳氢燃料的超临界转捩过程，即影响 Widom 线的长度、形状及位置。碳氢燃料和氮气的混合物从分类上看属于 Type-III<sup>[25]</sup>，其特点是随着混合体系中氮气的增加，混合体系的临界压力越高，临界温度越低。由于本文所模拟的温度 ( $T \geq 750 \text{ K}$ ) 大于三组分混合燃料自身的临界温度 (697 K)，再加上氮气的影响，此处所有的环境温度均超过混合体系的临界温度。从图 11 上看，本文所模拟的环境工况点全部位于混合体系临界点的右侧区域。

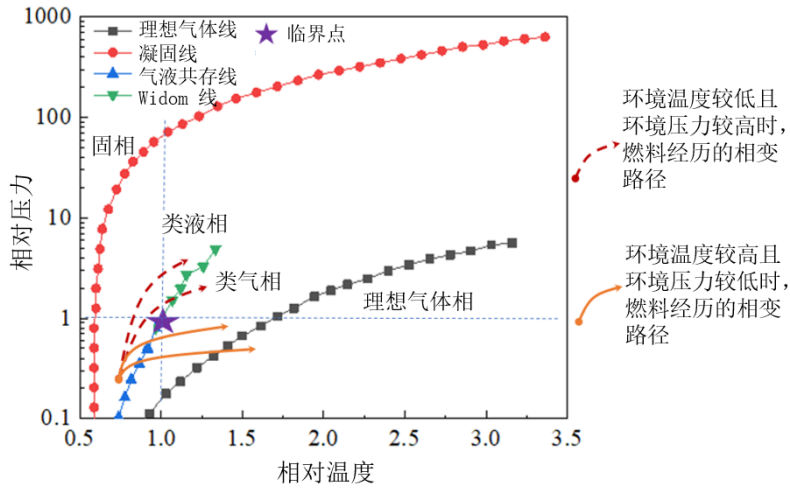


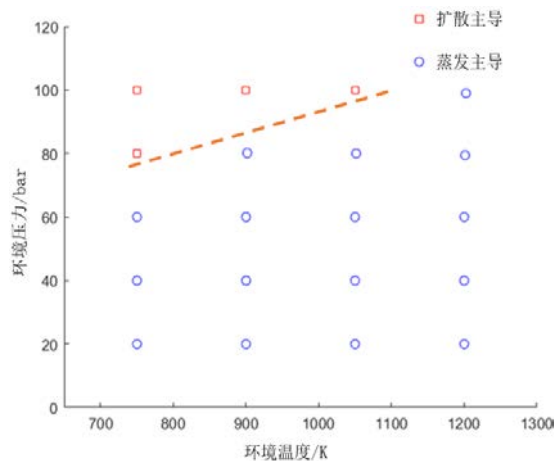
图 11 修正的纯物质相图，基于文献<sup>[30]</sup>重画

Fig. 11 Modified phase diagram of pure substances, redrawn based on<sup>[30]</sup>

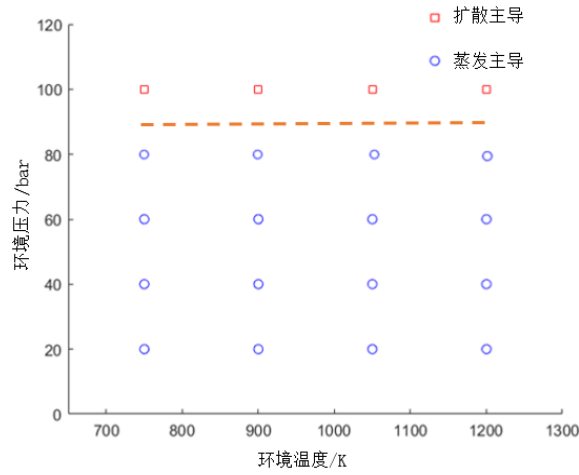
燃料最初处于液相，当环境压力较高，且环境温度较低时，燃料的最终状态可能进入类气相区，甚至跨过 Widom 线，进入类液相区。此时，燃料经历的热力学路径是从液相进入超临界类气相或超临界类液相，相变前后的密度差异较小（超临界相的密度略小于液相密度，但较气相密度大得多），扩散成为油气混合的主导模式，此时是压力超临界状态。燃料的热力学状态变化如图 11 中带箭头的红色虚线所示。当环境温度较高，且环境压力较低时，燃料的最终状态将进入气相区，甚至理想气体相区。当燃料的热力学路径是从液相进入气相或理想气体相时，相态间的密度差异变大，蒸发成为油气混合的主导模式，此时是压力亚临界状态。燃料的热力学状态变化如图 11 中带箭头的橙色实线所示。

### 2.2.3 油气混合主导模式的图谱

由 2.2.1 节确定的判据，笔者计算得到了正十六烷液滴和三组分碳氢燃料液滴在氮气中发生相变时的主导混合模式的图谱，分别如图 12 所示。相较于正十六烷液滴（图 12a），三组分燃料液滴的扩散主导混合区的最低压力增加（图 12b）。这是因为异辛烷、正十二烷等轻质组分的临界压力更高，提高了混合燃料整体的临界压力，上文中估算的三组分燃料临界压力也证明了这一点。



(a) 正十六烷液滴

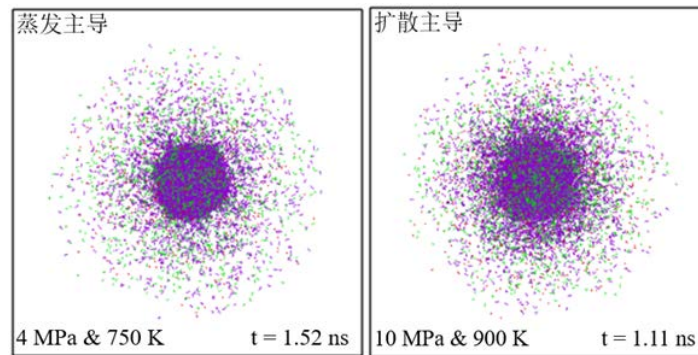


(b) 三组分燃料液滴

图 12 油气混合主导模式图谱(黄色虚线为分界线)

Fig. 12 The dominant mixing mode map of fuel droplet

根据图 12 的分类, 图 13 给出了三组分流滴在不同主导模式下混合的分子分布快照。图 13a, 13b 分别为三组分流滴在蒸发主导和扩散主导下的混合情况。选取气、液相密度的概率峰值相等时刻为快照时刻。当蒸发主导燃料液滴的混合过程时, 燃料由液相转变为气相或理想气体相, 燃料的密度在相变前后变化较大。如图 13a 所示, 液滴保持球形, 边界清晰, 相界面处燃料的密度梯度很大。当扩散主导燃料液滴的混合过程时, 燃料从液相转捩成超临界类气相或超临界类液相, 相变前后燃料密度差较小。如图 13b 所示, 此时液滴的轮廓很难识别。相变后燃料密度更大, 相变区的厚度显著增加, 导致该区域燃料密度梯度变小(图 13b), 相界面无法识别。



(a) 蒸发主导

(b) 扩散主导

图 13 三组分流滴混合过程中的分子分布 (图像中未显示氮分子, 红色粒子为异辛烷分子, 绿色粒子为正十二烷分子, 紫色粒子为正十六烷分子)

Fig. 13 Molecular distributions in the mixing process of three-component droplets

### 3 结论

采用 MD 模拟研究了由异辛烷、正十二烷和正十六烷(质量分数分别为 5.3%, 25.8%, 68.9%)组成的三组分燃料液滴在氮气环境中的相变过程。作为对比, 也研究了单组分正十六烷液滴在氮气中的相变过程。模拟涵盖从亚临界到超临界的环境条件。本研究重要结果包括:

1) 建立了多组分液滴蒸发的 MD 模型。分析了液滴寿命、初始加热时间和蒸发速率常数等液滴蒸发特性。多组分液滴的寿命随着环境压力或环境温度的升高而降低。液滴初始加热时间随环境温度和环境压力的变化趋势与液滴寿命基本一致。单组分和三组分燃料液滴寿命的差异是由初始加热时间的差异造成的。

2) 提出了一种判断单/多组分燃料油气混合主导模式的方法, 分析了环境压力和环境温度对于油气混合主导模式的影响。当环境压力范围为 20 bar ~ 100 bar, 环境温度范围为 750 K ~ 1200 K 时, 环境压力升高或环境温度降低时, 气液间的密度差减小, 主导混合模式逐渐从蒸发向扩散转变。

3) 得到了正十六烷液滴和三组分燃料液滴在氮气中相变时的油气混合主导模式的图谱。轻质组分的加入增加了混合燃料的扩散主导混合区的最低压力。蒸发主导油气混合过程时, 液滴保持球形, 边界清晰。而扩散主导混合过程时, 相变区变厚, 相界面无法识别。

## 参考文献:

- [1] Xiao G, Luo K H, Ma X, et al. A molecular dynamics study of fuel droplet evaporation in sub- and supercritical conditions [J]. Proceedings of the Combust Institute, 2019, 37:3219-3227.
- [2] 韦武, 解茂昭, 贾明. 环境压力对超临界流体喷雾特性影响的数值分析 [J]. 内燃机学报, 2018, 36(3): 237-244.
- [3] 马志豪, 贾义, 李亚楠, 等. 高温高压环境下正己烷喷射燃烧的现象学 [J]. 内燃机学报, 2019, 37(4): 314-320.
- [4] 李云清, 王宏楠, 王德福. 丁烷—空气超临界燃烧中温度对迁移过程的影响 [J]. 内燃机学报, 2008, (2): 168-172.
- [5] Crua C, Manin J, Pickett L M. On the transcritical mixing of fuels at diesel engine conditions [J]. Fuel, 2017, 208:535-548.
- [6] 詹铖, 汤成龙, 童尚庆, 等. 汽油/乙醚喷雾宏观蒸发特性实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2020, 41(8): 2084-2088.
- [7] 肖国炜, 罗开红, 马骁, 等. 超临界环境下燃料液滴蒸发的分子动力学模拟 [J]. 工程热物理学报, 2017, 38(12): 2745-2751.
- [8] Dahms R N, Oefelein J C. On the transition between two-phase and single-phase interface dynamics in multicomponent fluids at supercritical pressures [J]. Phys Fluids, 2013, 25(9): 092103-092127.
- [9] Heidemann R A, Khalil A M. The Calculation of Critical Points [J]. AIChE J, 1980, 26(5): 769-779.
- [10] Mo G, Qiao L. A molecular dynamics investigation of n-alkanes vaporizing into nitrogen: transition from subcritical to supercritical [J]. Combustion and Flame, 2017, 176:60-71.
- [11] Nomura H, Murakoshi T, Suganuma Y, et al. Microgravity experiments of fuel droplet evaporation in sub- and supercritical environments [J]. Proceedings of the Combust Institute, 2017, 36(2): 2425-2432.
- [12] He X, Feng H, Liu Z, et al. Numerical simulation of the evaporation characteristics of a dimethyl ether droplet in supercritical environment [J]. Fuel, 2020, 267:117120.
- [13] 范玮. 燃料液滴在超临界环境中蒸发和燃烧的研究进展 [J]. 南京航空航天大学学报, 2016, 48(3): 291-302.
- [14] Chakraborty S, Qiao L. Molecular investigation of sub-to-supercritical transition of hydrocarbon mixtures: Multi-component effect [J]. Int J Heat Mass Transfer, 2019, 145:118629.
- [15] Zhang Y, Jia M, Yi P, et al. A molecular dynamics study of binary-component n-alkane fuel vaporization characteristics at sub/supercritical nitrogen environments [J]. Proceedings of the Combust Institute, 2021, 38(2): 3303-3312.
- [16] Myong K, Suzuki H, Senda J, et al. Spray inner structure of evaporating multi-component fuel [J]. Fuel, 2008, 87(2): 202-210.
- [17] Rycroft C H. VORO++: a three-dimensional voronoi cell library in C++ [J]. Chaos, 2009, 19(4): 041111.
- [18] Marcus G, Siepmann J. Novel configurational-bias monte carlo method for branched molecules. transferable potentials for phase equilibria. 2. united-atom description of branched alkanes [J]. J Phys Chem B, 1999, 103(21): 4508-4517.
- [19] Nath S K, Escobedo F A, De Pablo J J. On the simulation of vapor-liquid equilibria for alkanes [J]. The Journal of Chemical Physics, 1998, 108(23): 9905-9911.

- [20] William L. Jorgensen J D M, Carol J. Swenson. Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons [J]. *J Am Chem Soc*, 1984, 106(22): 6638-6646.
- [21] Lin H-M K H, Chao K-C. Gas-liquid Equilibria in Nitrogen + n-Hexadecane Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures [J]. *Fluid Phase Equilib*, 1981, 7:181-185.
- [22] Bruce E. Poling J M P, John P. O'connell. *The Properties of Gases and Liquids* [M]. 5th ed., 2004:377-404.
- [23] García-Sánchez F, Eliosa-Jiménez G, Silva-Oliver G, et al. Vapor-liquid equilibria of nitrogen-hydrocarbon systems using the PC-SAFT equation of state [J]. *Fluid Phase Equilib*, 2004, 217(2): 241-253.
- [24] Li C C. Critical Temperature Estimation for Simple Mixture [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 1971, 49:709-710.
- [25] Konynenburg P H V, Scott R L. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1980, 298(1442): 495-540.
- [26] Xiao G, Luo K H, Ma X, et al. Liquid Fuel Evaporation under Supercritical Conditions [J]. *Commun Comput Phys*, 2018, 23(4): 1241-1262.
- [27] Ghassemi H, Baek S W, Khan Q S. Experimental Study on Binary Droplet Evaporation at Elevated Pressures and Temperatures [J]. *Combust Sci Technol*, 2006, 178(6): 1031-1053.
- [28] Yoon T J, Ha M Y, Lee W B, et al. Monte Carlo simulations on the local density inhomogeneities of sub- and supercritical carbon dioxide: Statistical analysis based on the Voronoi tessellation [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2017, 119:36-43.
- [29] Rahmani F, Weathers T, Hosangadi A, et al. A non-equilibrium molecular dynamics study of subcritical, supercritical and transcritical mixing of liquid-gas systems [J]. *Chem Eng Sci*, 2020, 214:115424.
- [30] Banuti D T, Raju M, Ihme M. Between supercritical liquids and gases – reconciling dynamic and thermodynamic state transitions [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, 165:104895.
- [31] Raju M, Banuti D T, Ma P C, et al. Widom Lines in Binary Mixtures of Supercritical Fluids [J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 3027-3036.