

文章编号: 1000 8055(2010)07-1497-09

基于充分搅拌反应器模型简化详细反应机理

王慧汝, 金 捷

(北京航空航天大学 能源与动力工程学院
航空发动机数值仿真研究中心, 北京 100191)

摘 要: 基于充分搅拌反应器(perfectly stirred reactor)模型,改进了相关性分析方法和主成分分析方法的应用方式,对航空煤油(替代燃油)的详细反应机理进行了简化.该详细反应机理由航空煤油替代燃油(80%的正癸烷,20%的1,2,4-三甲苯组成,以质量计)的反应机理和的 NO_x 反应机理综合得到,总共包含131种组分,1020个不可逆基元反应.简化工况选为:充分搅拌反应器进口温度800 K、压力101325 Pa、停留时间3 ms、体积为常数、忽略热损失;目标是使得简化机理在绝热的充分搅拌反应器中计算得到的温度和重要组分(CO , CO_2 , NO)的摩尔分数与详细机理的计算结果在5%的误差范围内.结果表明,在简化工况宽广的当量比范围内(0.5~2.0)简化机理均能满足设定的目标.

关 键 词: 充分搅拌反应器; 相关性分析方法; 航空煤油; 主成分分析; 机理简化
中图分类号: V231 **文献标识码:** A

Reduction of detailed reaction mechanism using methods based on simulations of perfectly stirred reactor

WANG Huiru, JIN Jie

(Aeroengine Numerical Simulation Research Center, School of Jet Propulsion,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: A method based on simulations of perfectly stirred reactor (PSR) and improved application mode of connectivity method and principal component analysis of the rate sensitivity matrix was adopted to reduce the detailed reaction mechanism of aviation fuel (surrogate fuel). The detailed mechanism containing 1020 irreversible reactions of 131 species was assembled using the combustion mechanism of surrogate fuel (80% decane and 20% 1, 2, 4-trimethylbenzene by weight) and the NO_x formation mechanism. The aim was to accurately reproduce the temperature and concentrations of important species (CO , CO_2 , and NO) with less than 5% error at the condition of inlet temperature 800 K, pressure 101 325 Pa, residence time 3 ms, without heat loss and constant reactor volume in an adiabatic PSR. The results showed that the reduced mechanism met the desired target over a wide range of equivalence ratio (0.5~2.0).

Key words: perfectly stirred reactor; connectivity method; aviation fuel;
principal component analysis; mechanism reduction

随着计算流体动力学和计算燃烧动力学的快速发展,燃烧数值模拟的范围已扩展到模拟燃烧流场中的精细结构,污染物排放等问题,而这些问

题需要详细的化学反应机理来描述.但是由于工程中的湍流燃烧问题非常复杂,直接采用详细的反应机理进行数值模拟时对计算机的速度和存储

量要求比较高,而且各个化学反应的时间尺度不尽相同,求解时容易造成刚性问题^[1-2],使求解效率降低.因此在满足一定的精度范围内,发展适应工程需要的简化机理是有必要的.

简化机理的方法主要有浓度敏感性分析^[3],主成分分析^[4],准稳态假设^[5],计算奇异摄动理论^[6],相关性分析^[7]等.对于大分子混合物(比如航空煤油)的详细反应机理由上千个基元反应组成,采用上述单一的方法进行简化,需要较多的人工干预,且简化的程度有限.因此工程中常把几种方法结合起来使用,比较典型的的就是结合相关性分析和主成分分析的方法来简化反应机理^[8].这两种方法应用时可以基于不同的反应器模型,但考虑到工程应用中对机理最直接的要求是给定工况条件下反应所能得到组分的物质的量浓度(以下简称浓度)以及温度值,因此本文优先选用充分搅拌反应器(perfectly stirred reactor, PSR)模型.这是因为该模型不仅能够快速地求解一定工况条件下详细反应机理的组分浓度及温度值^[9],而且在工程中还可以直接应用^[10-11].

综上考虑,本文基于充分搅拌反应器模型,改进了相关性分析方法和主成分分析方法的应用方式,对航空煤油(替代燃油)的详细反应机理进行了简化.以下对本文的简化方法及简化过程进行介绍.

1 简化方法

本文对详细反应机理的简化分为两个步骤,第一步采用基于充分搅拌反应器模型的相关性分析方法,简称方法 1,删除反应机理中的冗余组分;第二步采用基于充分搅拌反应器模型的主成分分析法,简称方法 2,删除反应机理中的冗余的反应,下面对这两个步骤中所采用的方法进行分别介绍.

1.1 基于充分搅拌反应器模型的相关性分析方法(方法 1)

对于一个由 N 种组分和 R 个基元反应组成的化学反应系统,第 i 种组分的反应速率可写为如下形式:

$$\frac{dc_i}{dt} = f_i(\mathbf{k}, \mathbf{c})$$

其中 c_i 为第 i 种组分的浓度, $\mathbf{k} = (k_1, k_2, \dots, k_R)$ 为 R 维矢量,各分量对应于各基元反应的化学反应速率常数; $\mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots, c_N)$ 为 N 维矢量,各分量对应于各组分的浓度.现定义归一化后的雅

克比矩阵为

$$J_{ij} = \frac{c_i}{f_j} \cdot \frac{\partial f_j}{\partial c_i} \tag{1}$$

其中 f_j 为第 j 个组分的生成速率, c_i 为第 i 个组分的浓度, J_{ij} 表征了第 i 个组分浓度的变化对第 j 个组分生成速率的影响.

文献[3, 7, 12]中所使用的相关性分析方法,其基本思想是首先自定义一个重要组分的集合,即 group 中包含 n 个自定义的重要组分.然后计算反应系统中每个组分的 B_i 值

$$B_i = \sum_{j \in \text{group}}^n J_{ij}^2 \tag{2}$$

把所有的 B_i 值进行排序, B_i 值最高的组分表明与给定的重要组分有最直接的联系,因此也应被确认为重要组分,并增加到 group 的集合中去($n = n + 1$),再重新计算每个组分的 B_i 值,重复上述过程,直到排序好的 B_i 值之间存在相差几个数量级的现象时,停止计算,此时 group 集合中的组分就被认为是该反应系统中所必须的组分.该方法的具体的实现过程已经嵌入到 Kinalc 程序^[13]的 CONNECT 模块中去.

根据作者的使用经验,当反应组分个数较多时,简化结果中几乎所有的组分都被认定为是重要组分,机理简化的程度有限.为了准确地剔除更多的冗余组分,本文基于充分搅拌反应器模型,改变相关性分析方法的应用方式,提出一种新的简化算法,具体实施过程如下,程序流程如图 1 所示.

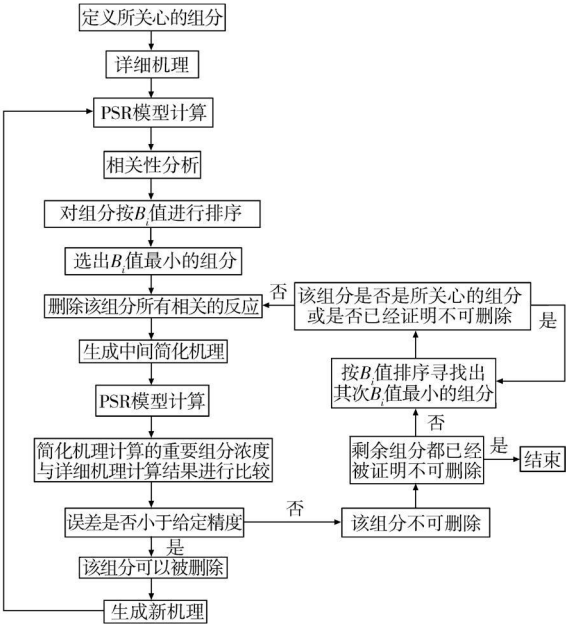


图 1 基于 PSR 模型的相关性分析方法
Fig. 1 Connectivity method based on PSR model

1) 定义工程计算中最为关心的温度和 CO , CO_2 , NO 这三种组分为所关心的组分, 设定所关心的组分简化机理与详细机理计算结果所允许的最大误差范围。

2) 利用美国 Sandia 国家实验室的气相化学反应动力学软件 CHEMKIN-II 软件包^[14] 中 PSR 模块对绝热的充分搅拌反应器模型进行稳态计算, 机理采用详细反应机理, 得出相关性分析所需的化学动力学信息。

3) 假定所有的剩余组分(未简化时所有组分均存在)均是反应系统的重要组分(即所有剩余组分都纳入到 group 集合中), 利用 Kinlac^[13] 程序的 CONNECT 模块进行相关性分析, 按照 B_i 值进行排序, 选出 B_i 值最小的组分, 那么此组分最有可能是该反应系统的冗余组分。

4) 利用 MECHMOD^[15] 程序删除关于这个组分所有相关的反应, 得到中间机理反应。

5) 利用中间简化机理进行同样条件下的充分搅拌反应器的计算, 并将计算结果与详细机理的计算结果进行比较。

6) 如果删除该组分后, 温度和重要组分浓度的变化在误差范围内, 则利用新的机理文件在充分搅拌反应器中进行计算, 为相关性分析提供相关的化学动力学信息, 转第 3) 步; 否则转第 7) 步。

7) 该组分不可删除, 按照相关性排序寻找其次 B 值最小的。如果该组分已定义为所关心的组分, 或者是已经证明是不能删除的, 则继续寻找其次最不相关的组分, 如果找到则转第 4) 步, 否则没有组分可以删除, 则退出程序。

1.2 基于充分搅拌反应器模型的主成分分析法 (方法 2)

方法 1 删除了反应机理中的冗余组分, 但得到的机理中还包含有多余的反应, 因此还需要对速率敏感性矩阵进行主成分分析^[4, 8, 12, 16] 来删除冗余反应。文献[16] 对该方法有详细地介绍与理论推导, 此处仅简要介绍该方法的主要思想。

首先定义的速率敏感性矩阵为

$$F_{ij} = \frac{k_i}{f_j} \frac{\partial f_j}{\partial k_i} \quad (3)$$

其中 f_j 为第 j 个组分的生成速率, k_i 为第 i 个反应的反应速率常数。然后计算矩阵 $F^T F$ 的特征值和特征向量, 每个特征值对应一个特征向量, 特征向量中的每一个元素代表一个反应, 特征向量元素绝对值大于某一界限的反应就可以被包括在某组反应内, 特征值大于某一界限的某组反应就认

为是重要反应^[8]。最后通过去除较小特征值所代表的反应, 就可以去除反应系统中的冗余反应。该方法的具体实现过程已经嵌入到 Kinlac 程序^[13] 矩阵主要成分分析 (PCAF) 模块中去。

在应用该方法时, 需要事先给定特征向量元素(绝对值)与特征值的界限值。给定不同的界限值可以得到不同程度的简化机理。界限值取得越大, 得到的机理越简化, 同时越有可能不满足相应的精度要求。对于任意一个反应机理而言, 在简化之前很难直接确定该界限值使得机理在得到尽可能简化的同时又能满足需要的精度要求。

因此为了在满足精度要求的前提下, 找到特征值和特征向量元素界限的最大值, 本文将充分搅拌器模型的计算融入到主成分分析方法中去, 先给定初始特征向量元素和特征值的界限, 由此进行主成分分析得到简化机理, 并利用该简化机理进行充分搅拌反应器的计算, 根据简化机理与详细机理在充分搅拌器模型中的计算结果(温度和所关心的组分浓度)是否在允许的误差范围内来自动增加或者减少特征向量元素和特征值的界限(增加或减少的量为一个数量级), 根据新的特征向量元素和特征值的界限再重新进行相关性分析, 重复上述过程, 直到找出满足精度要求的特征向量元素和特征值界限的取值范围(上下界相差一个数量级)。最后利用二分法找到能够满足精度要求的特征向量元素和特征值界限的最大值, 以该界限进行简化得到最终的简化机理。

2 机理简化与验证

本文中所要简化的详细反应机理是由德国亚琛大学提出的航空煤油替代燃油(80%的正癸烷, 20%的 1, 2, 4 三甲基苯组成, 以质量计)的反应机理^[17] 和文献[18] 的 NO_x 反应机理综合得到的, 总共包含 1020 个不可逆的基元反应, 131 种组分。替代燃油的反应机理经过了激波管, 充分搅拌反应器和预混燃烧等实验数据的验证。 NO_x 的反应机理综合考虑了热力、瞬发、 N_2O 三个反应过程以及 NH_x 氧化为 NO_x 的反应过程。

充分搅拌反应器计算工况选为进口温度 $T = 800\text{K}$, 压力 $p = 101325\text{Pa}$, 停留时间 $\tau = 3\text{ms}$, 反应器容积为常数, 忽略热损失, 氧化剂为空气(79%的 N_2 , 21%的 O_2 , 以体积计)。定义 NO , CO , CO_2 为所关心的重要组分, 要求简化机理计算的重要组分的摩尔分数和温度值在当量比(当量比 ϕ 为实际油气比与化学恰当条件下的油气比

之比) 0.5~ 2.0 的范围内与详细机理计算结果的误差不超过 5%.

2.1 在不同当量比下采用方法 1 简化结果的比较

1) 图 2 给出了详细机理在计算工况下, 当量比在 0.5~ 2.0 变化时, 温度和重要组分的摩尔分数随当量比的变化关系. 从中可以看出温度和重要组分的摩尔分数在给定的当量比范围内只存在一个峰值且随当量比的变化而连续变化. 用四个当量比即可勾勒出曲线变化的大致情况. 因此在简化机理的过程中, 简化机理重点在当量比等于 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 时与详细机理的计算结果进行了比较, 其他当量比时的温度及组分的摩尔分数通过线性插值得到.

2) 图 3~ 图 5 分别给出了在计算工况下, 当量比分别为 0.5, 1.0, 1.5 时通过方法 1 得到的简化机理与详细机理在当量比 0.5~ 2.0 范围内计算结果的比较. 从图中可以看出, 在不同当量比得到的简化机理适用的范围各不相同. 如图 3 所示, 在当量比等于 0.5 时简化得到的机理在当量比等于 0.5 和 1.0 两点都与详细机理的计算结果吻合得较好, 而根据图 2 中温度和组分的摩尔分数随当量比连续变化且只在当量比等于 1.0 附近存在

峰值的特点可知, 两点即可描述当量比 0.5~ 1.0 之间的温度和组分摩尔分数曲线的变化趋势, 因此在当量比等于 0.5 时得到的简化机理适用的当量比的范围为 0.5~ 1.0. 当量比大于 1.0 之后, 误差开始明显增大. 同理, 图 5 表明在当量比等于 1.5 时简化得到的机理, 适用于较高当量比 (1.5~ 2.0) 的情况, 较低当量比时 (0.5~ 1.0) 误差很大. 图 4 表明在当量比等于 1.0 时简化得到的机理, 在当量比等于 0.5~ 1.5 的范围内均与详细机理的计算结果吻合的较好, 仅 CO 的摩尔分数在当量比大于 1.5 之后, 才高于详细机理的计算结果.

上述的现象可以解释为有些组分在富燃料 (当量比大于 1) 的工况条件下起重要作用, 而有些组分在贫燃料 (当量比小于 1) 的工况条件下起重要作用. 在贫燃料工况简化时, 可能会删除了在富燃料状态下起重要作用的组分, 使得简化机理在富燃料的情况下使用时误差较大 (图 3 所示的情况); 同理, 在富燃料工况简化时也可能删除了在贫燃料状态下起重要作用的组分, 从而使得简化机理在贫燃料的情况下使用时误差较大 (图 5 所示的情况). 而在当量比等于 1.0 时简化, 由于是恰当化学反应, 能够充分考虑到所有组分在化

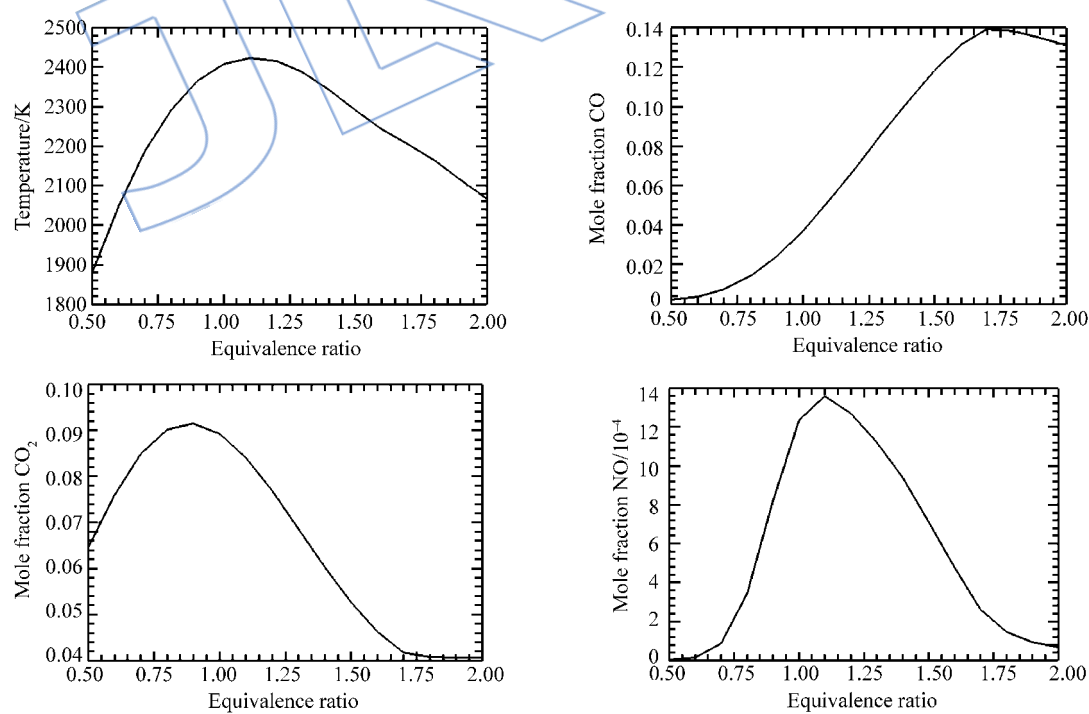


图 2 在绝热 PSR 反应器中采用详细反应机理计算得到的温度和主要组分的摩尔分数随当量比变化曲线

Fig. 2 Calculated temperature and mole fractions as a function of equivalence ratio for detailed mechanism in an adiabatic PSR

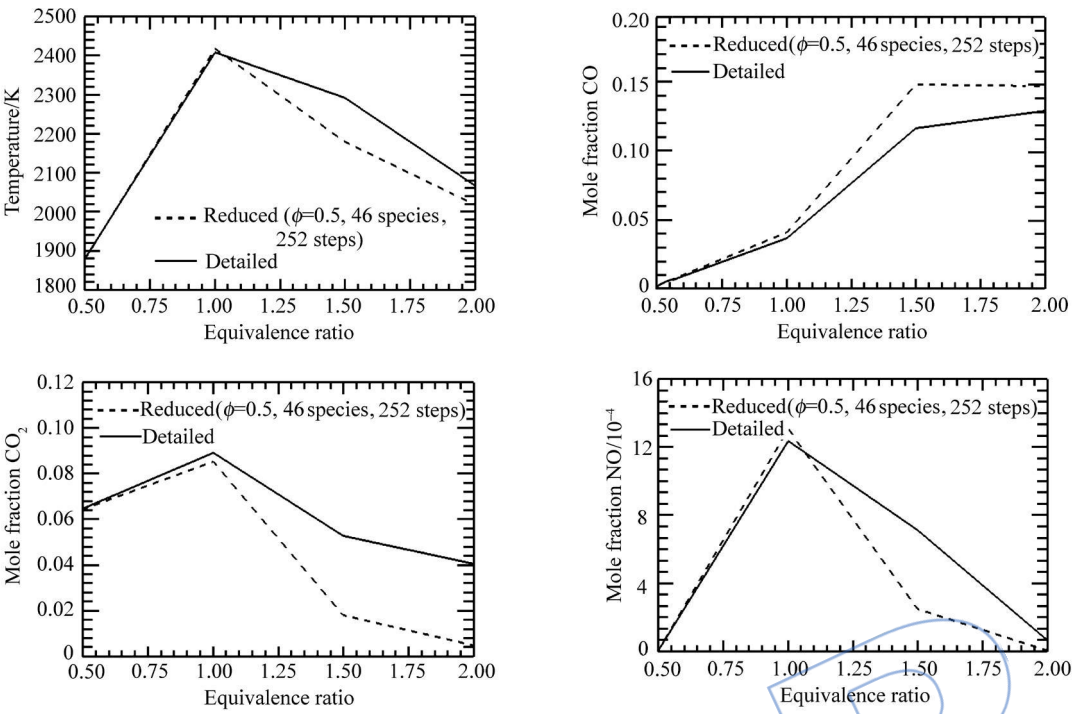


图 3 用方法 1 简化得到的机理与详细反应机理的计算结果($\phi=0.5$)

Fig. 3 Simulation results using the detailed mechanism and the reduced mechanism obtained by the method 1 ($\phi=0.5$)

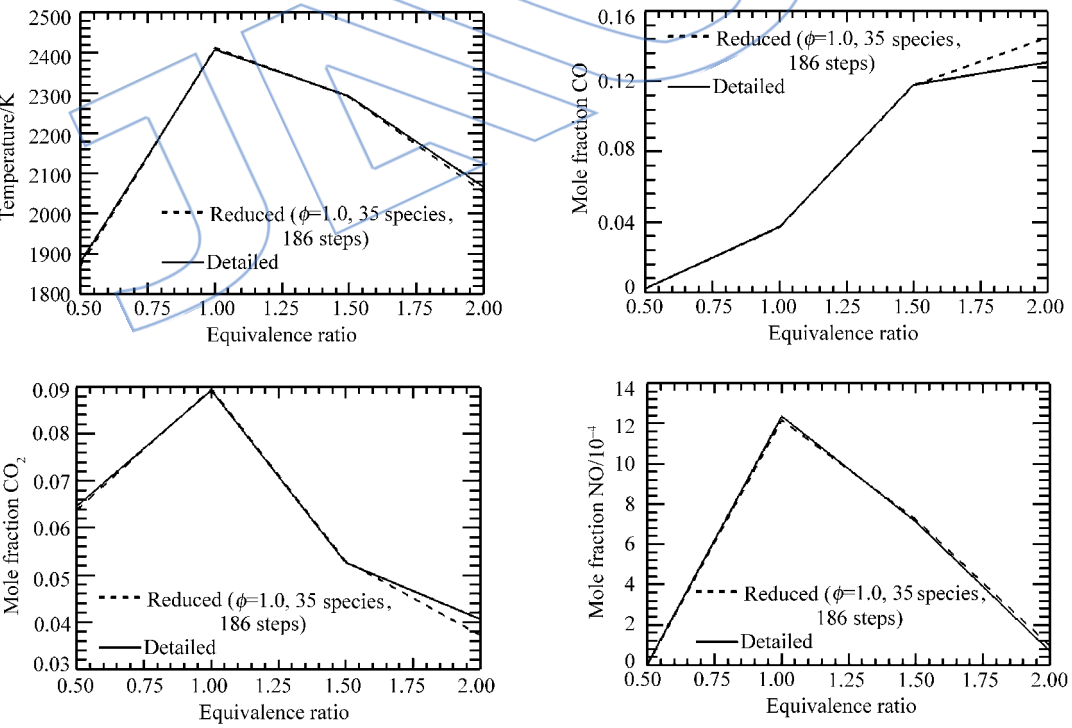


图 4 用方法 1 简化得到的机理与详细反应机理的计算结果($\phi=1.0$)

Fig. 4 Simulation results using the detailed mechanism and the reduced mechanism obtained by the method 1 ($\phi=1.0$)

学反应中的作用,使得简化机理在一定的贫燃料和富燃料的工况条件下使用时都能满足精度要求,适用的范围相对较宽.

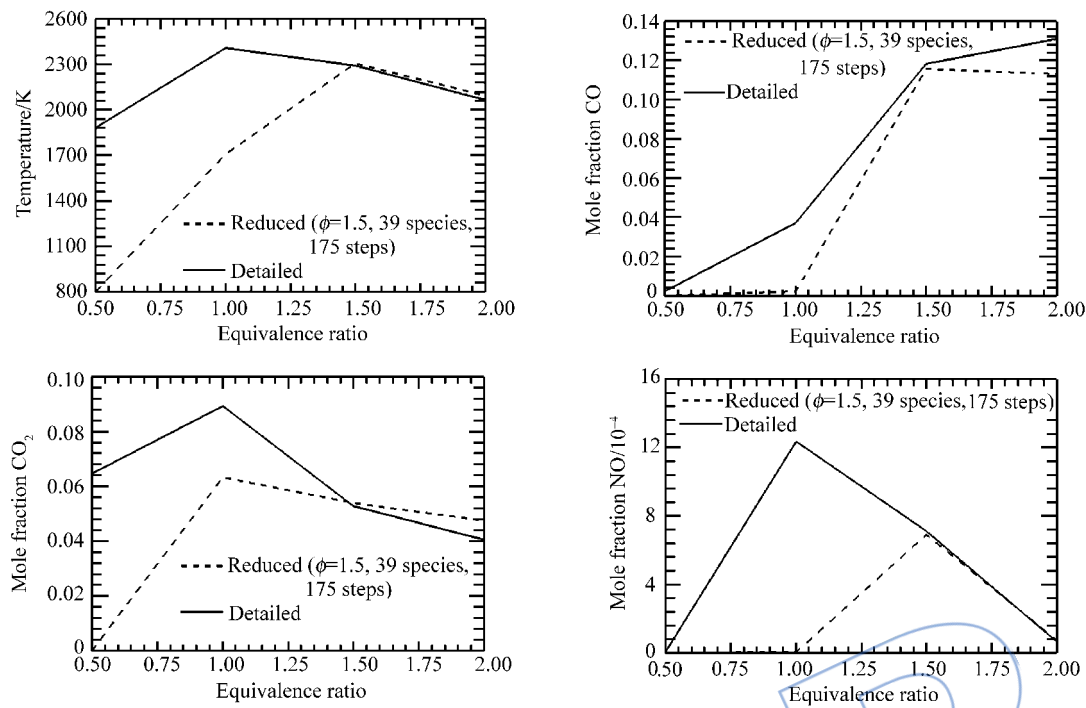


图 5 用方法 1 简化得到的机理与详细反应机理的计算结果($\phi=1.5$)

Fig.5 Simulation results using the detailed mechanism and the reduced mechanism obtained by the method 1 ($\phi=1.5$)

2.2 综合方法 1 和方法 2 得到宽当量比范围内的简化机理

1) 由上一节的分析可知, 同等的计算工况条件, 在当量比等于 1.0 时, 简化得到的机理适用的范围比较宽广. 同时, 从表 1 可以得出在相同精度要求下, 利用方法 1 在当量比等于 1.0 时简化得到的机理组分个数最少, 反应步数也是相对较少的. 因此为了得到适用范围较广, 且能满足精度要求的简化机理, 应当选择在当量比等于 1.0 时简化详细反应机理.

求, 那么简化机理在当量比(0.5~ 2.0)的范围内便都能满足设定的精度要求. 因此选择在当量比等于 1.0 简化机理的同时, 改变方法 1 和方法 2 中简化机理与详细机理计算结果的比较方式, 由在单一当量比进行比较改为在高、中、低当量比分别进行比较, 要求三种当量比情况下都必须满足设定的精度要求. 这样既能利用当量比等于 1.0 时简化得到的组分较少, 最终又保证了简化机理在宽当量比(0.5~ 2.0)范围内均能满足设定的精度要求.

3) 按照上述思想, 在当量比等于 1.0 时进行详细机理的简化, 得到了 40 种组分 245 步反应的初步简化机理. 与详细机理的计算结果比对如图 6 所示, 可以看出, 初步简化机理的温度和重要组分的曲线与详细机理的曲线吻合的较好, 特别是改善了图 4 中简化机理的 CO 曲线在高当量比与详细机理计算结果偏离严重的现象, 而且初步简化机理与原来在当量比等于 1.0 时得到的简化机理(35 个组分, 186 步反应) 相比只增加了 5 个组分和 59 步反应, 表明改变比较方式后的简化方法是可行的.

4) 对 40 种组分, 245 步的初步简化反应机理, 在当量比等于 1.0 时利用方法 2 进行进一步的简化, 最终简化为 40 个组分, 183 步反应. 图 7, 图 8 给出了重要组分、中间产物和自由基, 最终的

表 1 不同当量比下, 用方法 1 简化时得到的机理步数和组分个数

Table 1 Number of reactions and species of the reduced mechanism obtained by the method 1 at different equivalence ratios		
当量比	简化机理步数	简化机理组分个数
0.5	252	46
1.0	186	35
1.5	175	39

2) 根据图 2 中温度和组分的摩尔分数随当量比连续变化且只在当量比等于 1.0 附近存在峰值的特点可知, 如果简化机理在高、中、低当量比(分别为 0.5, 1.0, 2.0) 同时满足设定的精度要

简化机理与详细机理计算结果的比较(当量比的计算间隔为 0.1), 从图中可以看出, 简化机理与详细机理的计算结果吻合的较好, 均在设定的 5% 的误差范围内.

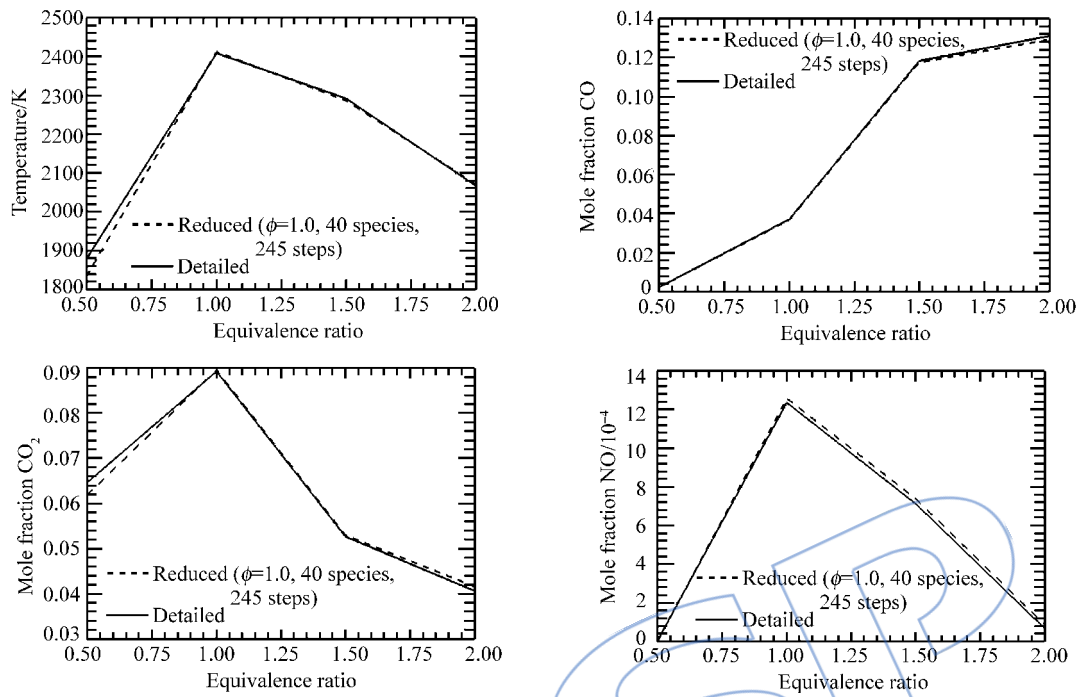


图 6 改变方法 1 中详细机理与简化机理的比较方式简化得到的机理与详细反应机理的计算结果
Fig.6 Simulation results using the detailed mechanism and the reduced mechanism obtained by the method 1 with different ways of comparison between detailed and reduced mechanism

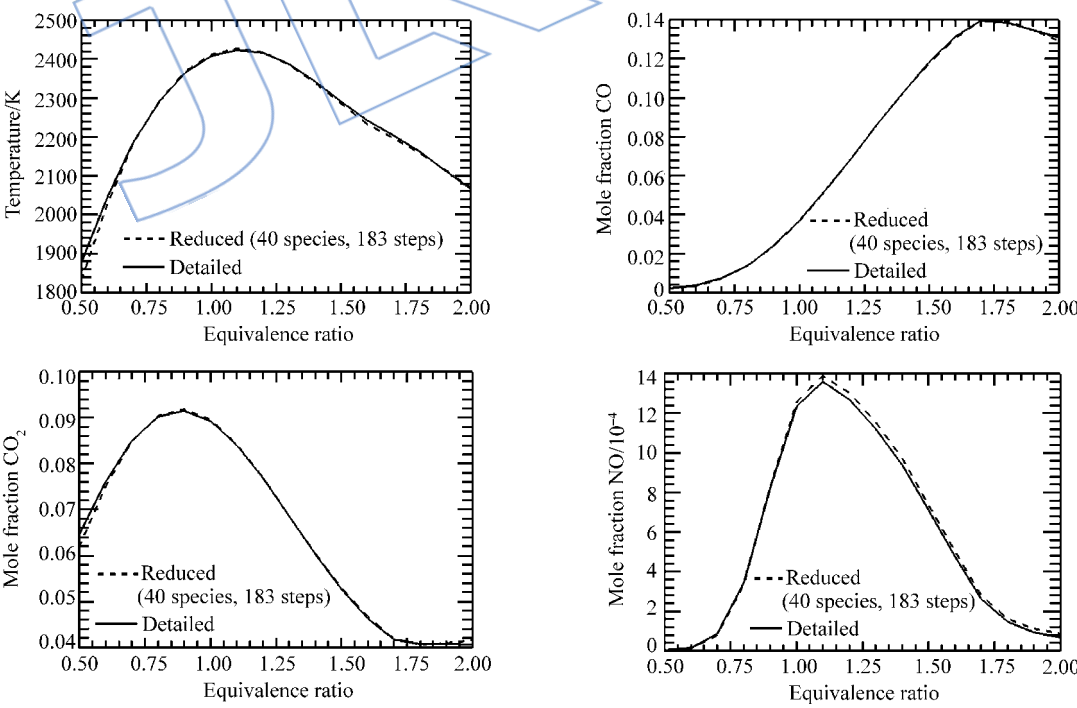


图 7 简化机理与详细反应机理的计算结果
Fig.7 Simulation results using the detailed and reduced mechanism

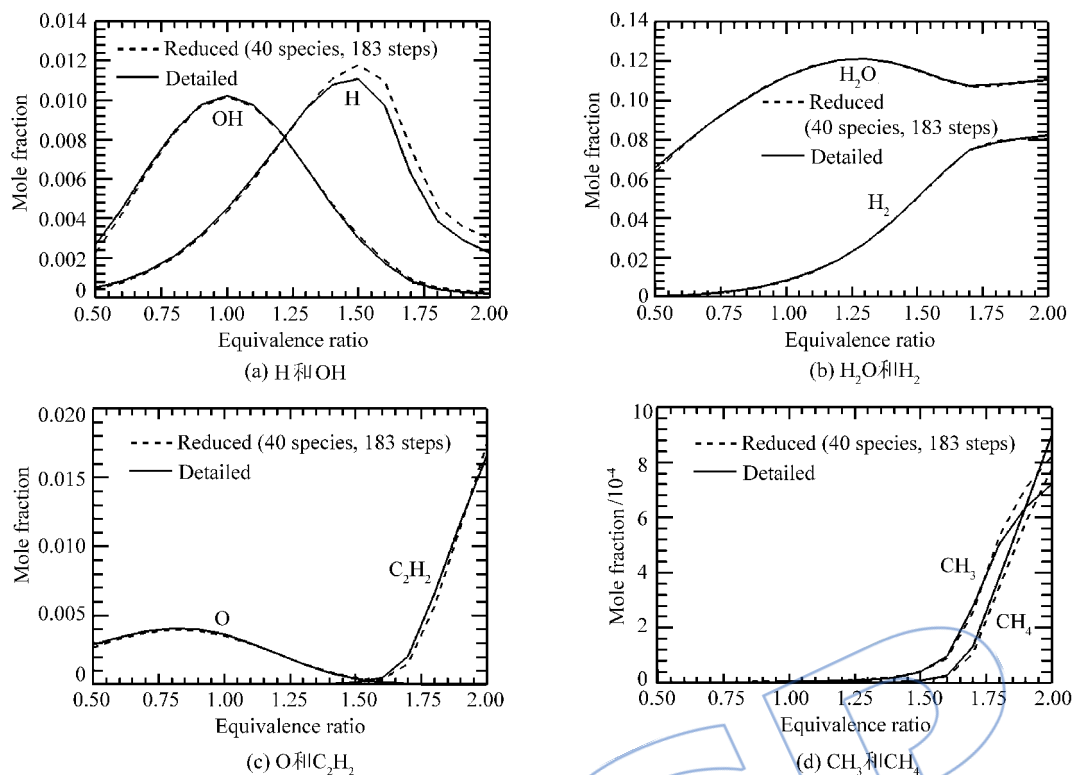


图8 简化机理与详细反应机理的计算结果(H , OH , H_2O , H_2 , O , C_2H_2 , CH_3 , CH_4)

Fig.8 Simulation results using the detailed and reduced mechanism (H , OH , H_2O , H_2 , O , C_2H_2 , CH_3 , CH_4)

3 结 论

基于充分搅拌反应器模型,改进了相关性分析方法和主成分分析方法的应用方式,在给定的工况条件下(充分搅拌反应器进口温度 800 K、压力 101325 Pa、停留时间 3 ms、体积为常数、忽略热损失),以简化机理与详细机理计算的温度值和 CO , CO_2 , NO 的摩尔分数在设定的误差范围内作为简化目标,对航空煤油(替代燃油)的详细反应机理进行简化。结果表明:在当量比等于 1.0 时进行简化得到的简化机理(40 组分,183 步)在简化工况宽广的当量比范围(0.5~2.0)内都能满足温度值和重要组分(CO , CO_2 , NO)的摩尔分数与详细机理在绝热充分搅拌反应器中的计算结果误差不超过 5%,进而验证了本文简化方法的可行性和正确性。

参考文献:

- [1] Law C K, Sung C J, Wang H, et al. Development of comprehensive detailed and reduced reaction mechanism for combustion modeling[R]. AIAA 2002-0331, 2002.
- [2] Griffiths J F. Reduced kinetic models and their application to practical combustion system [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1995, 21: 25-107.
- [3] Tomlin A S, Pilling M J, Turányi T, et al. Mechanism reduction for the oscillatory oxidation of hydrogen sensitivity and quasi-steady-state analyses [J]. Combustion and Flame, 1992, 91: 107-130.
- [4] Turányi T, Berces T, Vajda S. Reaction rate analysis of complex kinetic system [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1989, 21: 83-99.
- [5] Peters N, Rogg B. Reduced kinetic mechanisms for application in combustion system [M]. Berlin: Springer Verlag, 1993.
- [6] Lam S H. Using CSP to understand complex chemical kinetics [J]. Combustion Science and Technology, 1993, 89: 375-404.
- [7] Turányi T. Reduction of large reaction mechanisms [J]. New Journal of Chemistry, 1990, 14: 795-803.
- [8] 姜雪丽, 刘涛. 湍流燃烧反应机理的简化[J]. 北京航空航天大学学报, 2002, 28(3): 291-294.
JIANG Xueli, LIU Tao. Simplification of reaction mechanism of turbulent combustion [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2002, 28(3): 291-294. (in Chinese)
- [9] Glarborg P, Kee R J, Grcar J F, et al. PSR: a FORTRAN program for modeling well-stirred reactors[R]. Livermore, CA: Sandia Report No. SAND86-8209, Sandia National Lab., 1986.
- [10] Rizk N K, Mongia H C. Three dimensional emission modeling for diffusion flame, rich/lean, and lean gas turbine combustors[R]. AIAA 93-2338, 1993.

- [11] Rutar T, Malte P C. NO_x formation in high-pressure jet stirred reactors with significance to lean premixed combustion turbines [J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2002, 124: 776-783.
- [12] Zsély I G, Zádor J, Turányi T. The influence of thermal coupling and diffusion on the importance of reactions: the case study of hydrogen-air combustion [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, 107: 2216-2238.
- [13] Turányi T. KINALC: a CHEMKIN based program for kinetic analysis [EB/OL]. <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/kinalc.htm>.
- [14] Kee R J, Rupley F M, Miller J A. A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics [R]. Livermore, CA: Sandia Report No. SAND89-8009, Sandia National Lab., 1989.
- [15] Turányi T. MECHMOD: software aid to the development of reaction mechanisms [EB/OL]. <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/mechmod.htm>.
- [16] 钱炜祺. 用灵敏度法简化化学反应动力模型 [J]. 空气动力学学报, 2004, 22(1), 88-92.
- QIAN Weiqi. Using sensitivity method to reduce the chemical reaction kinetics model [J]. Acta Aerodynamica Sinica, 2004, 22(1), 88-92. (in Chinese)
- [17] Honnet S, Seshadri K, Niemann U, et al. A surrogate fuel for kerosene [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32: 485-492.
- [18] Hewson J C, Bollig M. Reduced mechanisms for NO_x emission from hydrocarbon diffusion flames [R]. Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, 1996: 2171-2179.