

文章编号:1000-8055(2012)07-1549-06

基于敏感性分析的氧/甲烷燃烧反应简化机理

侯金丽, 金 平, 蔡国飙
(北京航空航天大学 宇航学院, 北京 100191)

摘 要: 为研究液氧/甲烷火箭发动机中甲烷在纯氧中的燃烧性能,通过敏感性分析方法,得到对平衡温度及组分浓度有重要影响的反应过程,从而构造出一套氧/甲烷燃烧的 10 步 12 组分简化反应机理.利用 CHEMKIN 4.1 中完全搅拌反应器对简化机理进行研究与检验.计算结果表明:简化反应机理在平衡温度和主要组分浓度的预测上与详细反应机理表现出良好的一致性,在较大范围内很好地反映了氧/甲烷的燃烧,为进一步高效准确研究甲烷在燃烧室中的流场奠定基础.

关 键 词: 甲烷燃烧; 敏感性分析; 简化准则; 简化机理; 完全搅拌反应器

中图分类号: V434⁺.13

文献标志码: A

Reduced mechanism for oxygen/methane combustion based on sensitivity analysis

HOU Jin-li, JIN Ping, CAI Guo-biao

(School of Astronautics,

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: To investigate the oxygen/methane combustion in liquid rocket engine, a new set of reduced mechanism was developed for oxygen/methane based on sensitivity analysis. The reduced mechanism was then used in perfectly stirred reactor (PSR) of CHEMKIN 4.1. The results show that the proposed kinetic mechanism shows good concordances with the detailed mechanism in the prediction of equilibrium temperature and major components concentration. The proposed reduced mechanism well reflects the oxygen/methane combustion in a wide range, laying the foundation for further efficient and accurate study of methane in the combustion chamber flow field.

Key words: methane combustion; sensitivity analysis; reduced standard;
reduced mechanism; perfectly stirred reactor

目前,液氧/甲烷发动机引起越来越多的国家关注,甲烷应用于发动机具有自身独特的优势.在烃类燃料中,甲烷比冲最高,黏性最小,冷却能力强,结焦温度高,积碳少;甲烷密度约为氢的 6 倍,价格是液氢的百分之一,贮箱远比液氢贮箱轻.因而,深入研究甲烷的燃烧过程对指导甲烷发动机的设计开发工作具有工程价值,对深化甲烷燃烧理论也有重要意义^[1-2].

为研究甲烷在燃烧室流场中的燃烧性能,需将流体力学方程组与甲烷的化学反应动力学模型耦合起来数值求解发动机燃烧室中的流场.如果对详细基元反应模型中所有参与反应的组分均写出组分守恒方程后,耦合到流场计算中会出现“刚性问题”^[3]与计算效率的问题.当化学反应动力学模型包含很多的组分和基元反应时,会使计算中待求解变量的数目和方程规模过于庞大,占用大

收稿日期:2011-08-16

网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2297.V.20120801.1438.201207.1549_016.html

作者简介:侯金丽(1987—),女,河北唐山人,硕士生,主要从事可重复使用液体火箭发动机燃烧的基础研究.

量的计算机内存和 CPU(central processing unit) 时间,从而影响到计算效率.因此,为了克服这两个困难,在实际计算中有必要对复杂的化学反应动力学模型进行简化,得到简化的化学反应动力学模型.同时研究简化的化学反应动力学模型能揭示出整个化学反应过程中起主要作用和决定作用的基元反应步骤,这对于深入了解化学反应的机理,有效控制化学反应的进行也有着重要的指导意义.

目前,常用的简化化学反应动力学模型的方法主要有以下两种:“准稳态”假设方法(quasi steady state approximation)^[4]和敏感性分析法(sensitivity analysis)^[5],其中,“准稳态”假设方法易于推导、使用方便,但是平衡反应和稳态物种需要经验来判断,并且只适用于一定的组分和温度范围,人为误差较大.而敏感性分析方法能够深入直观地分析组分、基元反应、反应条件等因素对系统反应参数变化的敏感程度,近几年来应用渐广.本文采用敏感性分析法,建立起了一套甲烷点火燃烧的化学反应动力学模型简化方法,得到相应的简化化学反应动力学模型,并将简化模型进行了比较.

1 计算模型与简化方法

1.1 燃烧模型

采用完全搅拌反应器(PSR)进行计算,在 PSR 中,搅拌器的容积固定,在入口处,反应气体匀速进入搅拌器,在搅拌器内进行均匀混合反应,气态产物从出口匀速流出.

质量控制方程为

$$\dot{m}(\omega_k - \omega_k^*) - \dot{v}_k VM_k = 0 \quad (k = 1, \dots, K) \quad (1)$$

能量控制方程为

$$\dot{m} \sum_{k=1}^K (\omega_k h_k - \omega_k^* h_k^*) + Q = 0 \quad (2)$$

方程中 $\dot{m}$ 表示反应气体的质量流率; ω_k 表示第 k 种组分的质量分数; $\dot{v}_k$ 表示第 k 种组分的摩尔生成速率; M_k 表示第 k 种组分的摩尔质量; V 是搅拌器的容积; h_k 是第 k 种组分的比焓; Q 是反应器的散热速率.带 * 号的是指进口的参数.

1.2 敏感性分析

敏感性分析揭示了模型中主要的控制参数,对参数变化只有间接影响的反应过程及提供有关模型结构的信息.一方面,敏感性分析可用于反应

机理的简化,即找到一个对不同变量(如组分浓度和温度)有相同预测的小型化学动力学模型.另一方面,敏感性分析可用于进行不确定分析,即描述由于不确切已知参数造成输出结果的不确定性^[6-7].

敏感性分析法,即研究系统对小扰动的响应,该方法借助 Jacobian 矩阵,在积分过程的不同时刻对多个数据点进行分析.那些在整个积分过程中对所有组分的敏感度都很小的反应就被视为多余反应.在给定的温度、压力等条件下,考察各化学反应中每一个反应速率常数的微小变化所引起的系统特征量(如组分、温度或者反应速率)的变化,其值即为敏感度.敏感度的大小通过敏感性系数反映出来.敏感性系数通过求解一组偏微分方程得出,比较各系数的量级,即可确定各基元反应的相对重要性,忽略相对次要的反应,得到简化的反应机理.敏感性分析正交表达式为

$$\tilde{S} = \left(\frac{k_j}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_j} \right) = \left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_j} \right) \quad (1)$$

式中 $\tilde{S}$ 表示敏感性系数矩阵, k_j 表示第 j 个基元反应速率参数, c_i 表示第 i 种组分的浓度, $\partial c_i / \partial k_j$ 为某一组分的生成速率对某个基元反应速率常数的敏感性系数.正交敏感性系数反应了由参数 k_j 的分数变化导致浓度 c_i 的分数变化.

为增加分析的可靠性,本文从 217 步反应机理和 4 种简化机理出发,机理来源详见表 1,在闭式均相反应器模型中对当量比为 1.0,压力为 3 MPa 的条件下,对稳态温度值进行敏感性分析,通过判断敏感性系数去掉一些不重要的基元反应后,得到对燃烧有重要作用的反应过程.

表 1 甲烷反应机理来源

Table 1 Source of methane reaction mechanism

步数	组分数	来源	备注
19	13	文献[8]	去除氮组分
25	15	文献[9]	
39	16	文献[10]	
81	23	文献[11]	
217	35	文献[12]	去除氮组分

1.3 简化准则

不同方法在对反应机理进行简化时,或者只关注其中一个方面,或者尽量同时关注几个方面,因为反应机理得以简化很大程度上是由具体问题决定的.我们无法期望得到一套在任何反应条件下,对任何详细反应机理都适用的通用方法.因此

本文提出的简化依据如下:

- 1) 首先去除对本文计算影响很小的 C_3 物质 (如 C_3H_8 等) 及其基元反应;
- 2) 根据温度敏感性结果, 对各机理中温度敏感性数值排在前 10 位的反应进行对比, 得到重要反应过程;
- 3) 确定主要生成组分的基元反应, 选取对组分生成影响最大的前一步或几步反应;
- 4) 从机理的封闭性出发, 在现有的反应过程基础上完善机理, 得到初步反应机理;
- 5) 对简化机理进行模拟计算, 由与详细机理反应结果的差异修正上两步, 直到获得与详细机理计算结果相一致的反应机理.
- 6) 对简化机理进行封闭及性能验证, 在满足以上假设基础上, 尽可能做到组分、反应数最小化, 以提高计算效率.

燃烧的反应特征表现为: 燃料和氧化剂的消耗; 反应产物的生成; 中间自由基的生成和湮灭; 反应放热导致的温度升高或压力增加; 发光等. 温度、压力、组分或自由基浓度变化都是点燃过程的特征参数, 都可以作为点火的判据, 由于点火机理相对比较复杂, 故本文简化反应机理的主要考核指标为稳态燃烧温度及主要组分浓度分布.

2 计算结果与分析

2.1 敏感性分析结果

图 1 至图 5 给出了 4 种简化反应机理和 217 步反应机理中部分反应过程对平衡温度的敏感性最强时间点上的值, 反应号及基元反应对应表 2, 它们分别是各机理中敏感度绝对值前 10 位的反应过程.

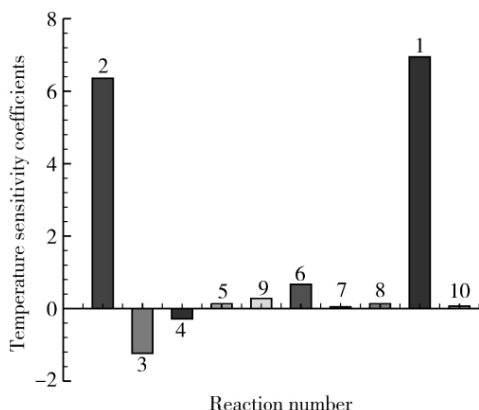


图 1 19 步反应机理部分反应对温度的敏感性

Fig. 1 Temperature sensitivity of partial reactions for 19-steps

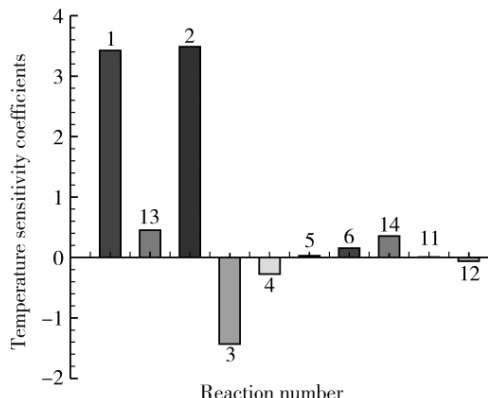


图 2 25 步反应机理部分反应对温度的敏感性

Fig. 2 Temperature sensitivity of partial reactions for 25-steps

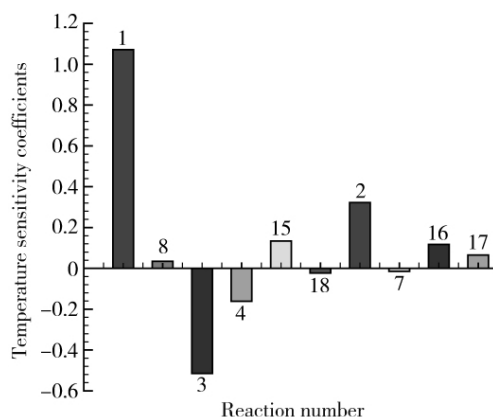


图 3 39 步反应机理部分反应对温度的敏感性

Fig. 3 Temperature sensitivity of partial reactions for 39-steps

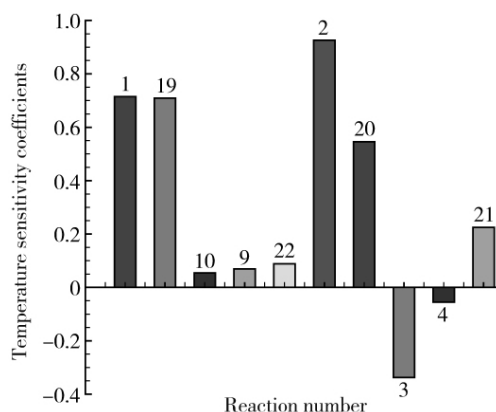


图 4 81 步反应机理部分反应对温度的敏感性

Fig. 4 Temperature sensitivity of partial reactions for 81-steps

1 号反应和 2 号反应在每个燃烧过程都是最重要的链起始反应, 前者消耗 O_2 生成 OH 小分子, 后者产生 H 原子及 CH_3 , 它们为甲烷的氧化脱氢提供关键组分. 反应 5, 6 和 7 形成了甲烷氧

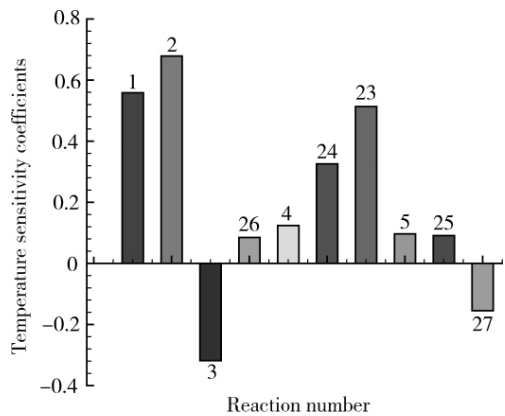


图 5 217 步反应机理部分反应对温度的敏感性
Fig. 5 Temperature sensitivity of partial reactions for 217-steps

表 2 敏感性数值前 10 位中所有基元反应
Table 2 All elementary reactions in temperature sensitivity of the top ten

序号	化学反应式	共有机理
1	$O_2 + H = OH + O$	5 种共有
2	$CH_3 + H = CH_4$	5 种共有
3	$CH_4 + H = CH_3 + H_2$	5 种共有
4	$CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$	5 种共有
5	$CH_3 + O_2 = CH_2O + OH$	3 种共有
6	$CH_2O + H = HCO + H_2$	2 种共有
7	$HCO + M = CO + H + M$	2 种共有
8	$O + H_2 = OH + H$	2 种共有
9	$CH_2O + OH = HCO + H_2O$	2 种共有
10	$OH + H_2 = H_2O + H$	2 种共有
11	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	25 步独有
12	$CH_3 + O_2 = CH_3O + O$	25 步独有
13	$CH_3O = CH_2O + H$	25 步独有
14	$HCO + H = CO + H_2$	25 步独有
15	$CH_3 + OH = CH_2O + 2H$	39 步独有
16	$CH_3 + H = CH_2 + H_2$	39 步独有
17	$CH_3 + OH = CH_2 + H_2O$	39 步独有
18	$CH_3 + OH = CH_2O + H_2$	39 步独有
19	$OH + O = H + O_2$	81 步独有
20	$CH_3 + H = CH_2 + H_2$	81 步独有
21	$CH_3 + O_2 = CH_2O + OH$	81 步独有
22	$C_2H_5 + H = 2CH_3$	81 步独有
23	$CH_3 + O_2 = O + CH_3O$	217 步独有
24	$CH_3 + HO_2 = CH_3O + OH$	217 步独有
25	$2CH_3 = C_2H_5 + H$	217 步独有
26	$2OH = H_2O_2$	217 步独有
27	$OH + HO_2 = O_2 + H_2O$	217 步独有

化主要路径,1 和 8 号反应一起将 O_2 和 H_2 转化为 2 个 OH,从而增加自由基的浓度并加速燃烧.在所有燃烧过程中,3 号反应都有着负的温度敏感系数,实际燃烧过程中此反应消耗 H 自由基,从而减慢了氧化过程.

4 号反应在所有简化反应机理中都表现出使温度降低的特征,而在 217 步详细反应机理中却对温度升高有促进作用,通过对 OH 自由基的敏感度进行分析,如图 6 所示,在简化机理中 4 号反应不断消耗 OH,从而减慢氧化过程,而在详细机理中此反应对 OH 呈现先消耗再增加的规律,于是在选取的温度敏感性最强时间点上的值恰好为正数,即通过增加自由基而加快反应进程提高温度值,但由整个过程看,4 号反应对温度的敏感度值总和为负.

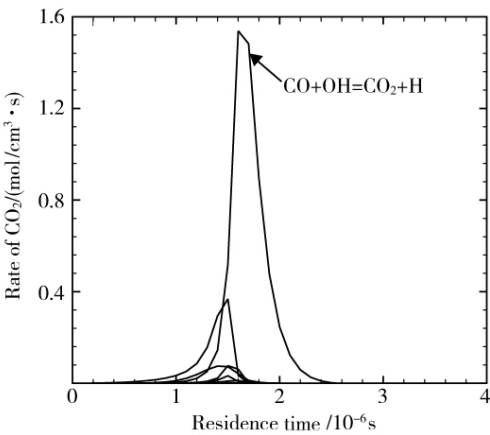


图 6 各基元反应中 CO₂ 的生成速率
Fig. 6 Production rate of CO₂ in each elementary reaction

2.2 简化反应机理

由机理封闭性出发分析这 10 步反应可发现,缺少主要产物 CO₂ 的生成途径,故通过分析各反应过程对 CO₂ 生成速率的影响程度,分析结果如图 6 所示,选取影响最大的反应 $CO + OH = CO_2 + H$.

由敏感性分析可知前 10 个基元反应对燃烧过程有重要影响,而 6 号与 9 号反应都反映了甲烷氧化路径中一个重要的过程.于是本文对两者的影响程度进一步分析,图 7 显示两个反应过程同时存在及分别单独存在的燃烧情况,三次计算结果表现很好的一致性,故只需选择其中一个反应过程即可,本文选择 9 号反应.

综上所述,根据敏感性分析结果,结合前文的简化准则得到本文的 10 步 12 组分的简化机理,

具体反应过程见表 3,反应系数参见文献[12].

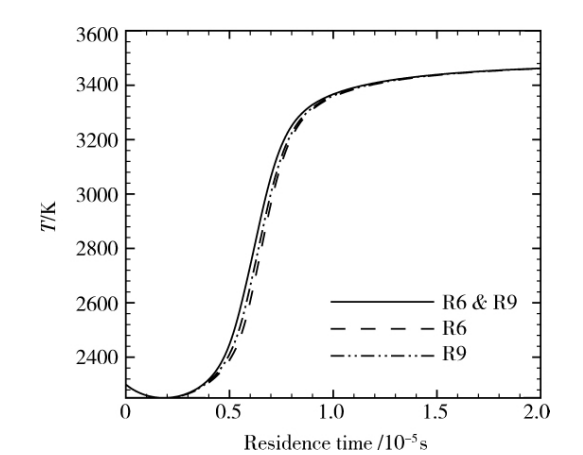


图 7 6 号和 9 号反应对计算结果的影响
Fig. 7 Effects on the results for the 6th and 9th reactions

表 3 CH₄-O₂ 化学反应简化模型
Table 3 CH₄-O₂ chemical reaction simplified mechanism

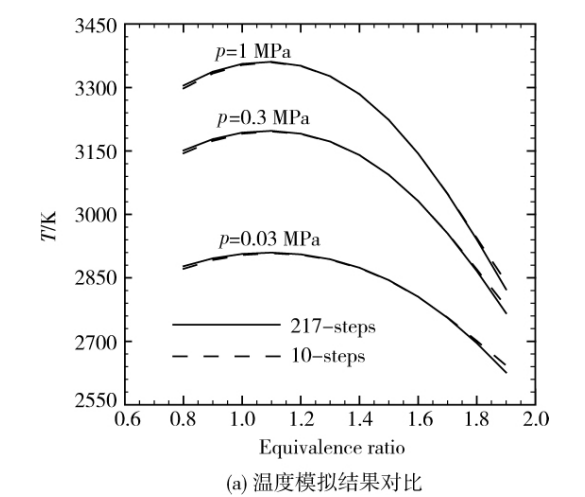
序号	化学反应式
2	CH ₃ + H = CH ₄
3	CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂
1	O ₂ + H = OH + O
8	O + H ₂ = OH + H
10	OH + H ₂ = H ₂ O + H
4	CH ₄ + OH = CH ₃ + H ₂ O
5	CH ₃ + O ₂ = CH ₂ O + OH
6	CH ₂ O + H = HCO + H ₂
7	HCO + M = CO + H + M
28	CO + OH = CO ₂ + H

简化机理完整组成甲烷氧化的主要途径为 CH₄⇒CH₃⇒CH₂O⇒CHO⇒CO⇒CO₂, 满足封闭性标准,反应机理中保留了对温度敏感性值较大的部分反应,用以保持简化机理的平衡温度与详细机理的结果尽可能保持一致.

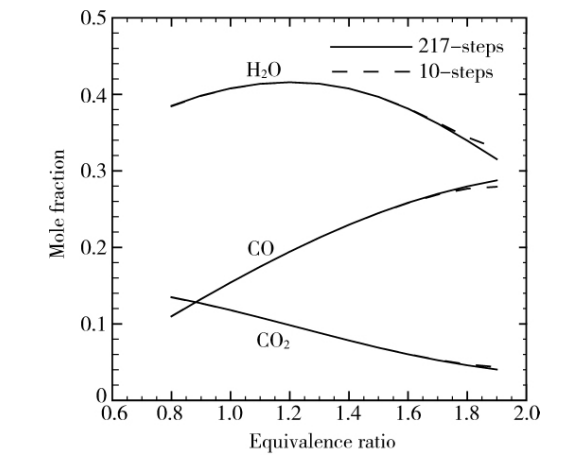
2.3 稳态计算结果

图 8 给出初始气体温度为 300 K,压力为 0.3 MPa,滞留时间为 2 ms,绝热情况下,简化机理与 217 步详细反应机理在完全搅拌反应器内温度和主要产物随当量比的变化规律. 由图 8(a)给出了不同压力下温度随当量比的变化关系,可以看出相同当量比下随着压力升高,对应的温度增大,同时随着当量比增加,由压力引起的温度差异逐渐缩小. 由图 8(a)各曲线的变化趋势发现在很大的

压力和当量比范围内,简化机理与详细机理的计算结果吻合很好. 由图 8(b)可知,在选取的整个当量比变化范围内,简化机理得到的 H₂O,CO 和 CO₂ 的计算结果与详细机理的结果基本没有差别,尤其在当量比取在 1.1~1.7 范围内,两种机理的计算结果完全重合,只是在两端略有差异,因此本文的简化机理能在较大范围内反映甲烷的燃烧过程.



(a) 温度模拟结果对比



(b) 主要产物摩尔分数对比结果(p=0.3 MPa)

图 8 完全搅拌反应器中稳态结果
Fig. 8 Steady-state results in perfectly stirred reactor

图 9 是压强为 0.03 MPa 下,简化机理与 217 步详细反应机理在完全搅拌反应器内三种自由基的浓度分布. 除 OH 自由基在当量比超过 1.6 后稍有差异,其余两种自由基在选定的当量比范围内吻合很好. 对比图 8 和图 9 可知,H 自由基随当量比的变化趋势与温度曲线相似,先上升后下降,这说明 H 基增加会促进反应的进行,这与前文中温度敏感性最高的前三步反应相呼应.

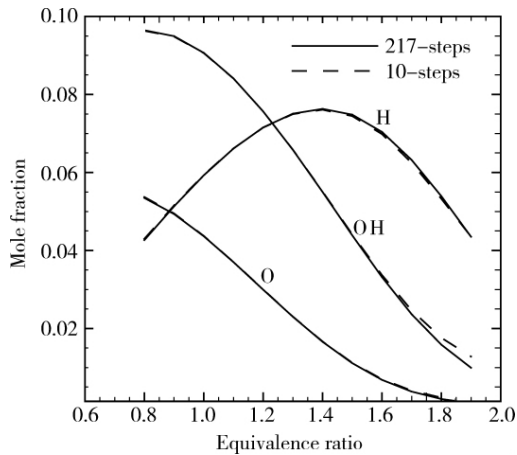


图 9 完全搅拌反应器中部分中间自由基浓度结果

Fig. 9 Several radical concentrations results in perfectly stirred reactor

3 结 论

基于本文给出的简化准则,利用敏感性分析方法得到了一个氧/甲烷的 10 步 12 组分简化反应机理,由敏感性分析发现大多数反应过程对平衡温度的影响并不是很明显,只是担当物质过渡角色并在一定程度上影响反应速率。

在完全搅拌反应器的燃烧条件下,得到燃烧温度和主要组分浓度随当量比的分布规律。结果表明:简化机理计算的燃烧温度和组分浓度与详细机理的计算结果吻合较好,故本文提出的简化机理能够在一定适用范围下较好地反映甲烷在纯氧中燃烧情况,为氧/甲烷液体火箭发动机的燃烧提供一定的理论依据,同时更少的组分和反应数目为提高计算效率奠定良好的基础。

参考文献:

[1] 禹天福,李亚裕.液氧/甲烷发动机的应用前景[J].航天制造技术,2007(2):1-4.

YU Tianfu, LI Yayu. The application prospect of LOX/CH₄ engine [J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2007(2):1-4. (in Chinese)

[2] 孙宏明.液氧/甲烷发动机评述[J].火箭推进,2006,32(2):23-31.

SUN Hongming. Review of liquid oxygen/methane rocket engine [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2006, 32(2): 23-31. (in Chinese)

[3] Miller J A, Kee R J. Chemical kinetics and combustion modeling[J]. Annu. Rev. in Phys. Chem., 1990, 41(1): 345-387.

[4] Wdrnatz J, Maas U, Dibble R W. Combustion[M]. Germany: Springer-Verlag, 1999.

[5] Turanyi T, Berees T, Vajda S. Reaction rate analysis of complex kinetic system[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1989, 21(2): 83-99.

[6] Turanyi T. Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry [J]. Reliability Engineering and System Safety, 1997, 57(1): 41-48.

[7] Turanyi T. Sensitivity analysis of complex kinetic systems: tools and applications[J]. J. Math. Chem., 1990, 5(3): 203-248.

[8] 董刚. 简化 CH₄/O₂/N₂ 基元反应模型在爆轰模拟中的应用[J]. 计算力学学报, 2005, 22(4): 431-436.

DONG Gang. An application of reduced CH₄/O₂/N₂ reaction mechanism on numerical simulation of detonation[J]. Chinese Journal of Computational Mechanics, 2005, 22(4): 431-436(in Chinese)

[9] Hoffmann A, Wetzel F, Zarzalis N. Extension of kinetic scheme to highly diluted combustion [R]. GRDF-2001-40198, 2001.

[10] Tong T W. Mathematical modeling of catalytic-surface combustion of reacting flows[R]. AIAA-2006-3185, 2006.

[11] Katta V R. Simulation of dynamic methane jet diffusion flames using finite rate chemistry models [J]. AIAA Journal, 1998, 36(11): 2044-2054.

[12] Smith G P, Golden D M. Gri-mech version 3. 0[EB/OL]. [2011-8-10]. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/version3.0/tax30.html.