

乙烯燃烧化学动力学机理的简化与分析

李瑞¹, 何国强¹, 秦飞¹, 刘冰¹, 席双惠²

(1. 西北工业大学 航天学院 燃烧、热结构与内流场重点实验室, 西安 710072;

2. 四川大学 原子与分子物理研究所, 成都 610065)

摘 要: 为了获得高精度、小尺寸的乙烯简化机理,采用基于误差传播的直接关系图(DRGEP)法和反应路径分析(PFA)法对 USC(University of Southern California)-II 机理在宽范围工况下进行简化,通过取交集方式得到了包含 38 个组分和 243 个反应的框架机理,采用灵敏性分析得到了包含 30 个组分和 167 个反应的框架机理,其最大点火延时误差为 7.10%。在较宽的工况范围内对 30 个组分的框架机理进行了验证与机理分析,结果表明:此框架机理在点火延时,火焰传播速度,温度曲线,组分摩尔分数曲线,反应的灵敏性系数,反应路径和不确定性等燃烧特性参数与详细机理吻合较好。通过准稳态假设(QSSA)方法简化得到了更适用于工程应用的 24 个组分和 20 个总包反应的全局简化机理,并验证了其点火延时。

关键词: 乙烯; 燃烧机理; 机理简化; 灵敏性分析; 不确定性分析

中图分类号: V312⁺.1; O643.1

文献标志码: A

Skeletal chemical kinetic model generation and analysis for combustion of ethylene

LI Rui¹, HE Guoqiang¹, QIN Fei¹, LIU Bing¹, XI Shuanghui²

(1. Science and Technology on Combustion,

Internal Flow and Thermal-structure Laboratory, School of Astronautics,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Institute of Atomic and Molecular Physics,
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The detailed chemical kinetic mechanism for ethylene was systematically reduced and analyzed using USC (University of Southern California) -II mechanism with directed relation graph with error propagation (DRGEP) and path flux analysis (PFA) methods under the wide range of conditions. A skeletal mechanism with 38 species and 243 reactions was achieved from intersection of the two resulting skeletal mechanisms in the first-stage reduction. A skeletal mechanism of ethylene with 30 species and 167 reactions was obtained using sensitivity analysis in the further reduction, and maximum auto-ignition error was 7.10% under the above simulation conditions. This 30 species mechanism showed that, the auto-ignition delay times, laminar flame speeds, temperature and species profiles, brute-force sensitivity coefficients, reaction paths and uncertainty analysis were in good agreement

收稿日期: 2017-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(51376152)

作者简介: 李瑞(1991—),男,博士生,研究方向为燃烧数值模拟研究。

通讯作者: 秦飞(1977—),男,教授,博士,主要从事超声速燃烧和组合发动机技术研究。E-mail: qinfei@nwpu.edu.cn

引用格式: 李瑞,何国强,秦飞,等. 乙烯燃烧化学动力学机理的简化与分析[J]. 航空动力学报, 2018, 33(9): 2074-2083. LI Rui, HE Guoqiang, QIN Fei, et al. Skeletal chemical kinetic model generation and analysis for combustion of ethylene[J]. Journal of Aerospace Power, 2018, 33(9): 2074-2083.

with those of the detailed mechanism. At last, a reduced mechanism including 24 species and 20 global reactions was obtained using the quasi steady state approximation (QSSA) method. This mechanism reproduced satisfactorily auto-ignition delay times, making it more suitably for combustion modeling of engines.

Key words: ethylene; combustion mechanism; mechanism reduction; sensitivity analysis; uncertainty analysis

燃烧过程的数值模拟吸引了越来越多的关注,流体力学仿真(CFD)已经成为工程应用和内燃机、燃气轮机、空天发动机等设计的重要手段^[1]。在实际燃料(汽油、柴油、航空煤油等)的燃烧应用研究中,燃烧化学动力学模型能够在宽范围工况下预测点火延迟时间、火焰传播速度、火焰结构、组分摩尔分数、污染物的形成等^[2],对认识燃烧的本质,探究燃烧/流动耦合问题,提高热机的燃烧效率和减少污染排放发挥着越来越关键的作用。发动机中湍流燃烧过程强烈依赖于燃料的化学反应动力学过程,其本质是化学反应与流动的耦合问题^[3-4]。然而燃烧化学详细机理通常包含较多的组分和基元反应,现有计算机的求解能力难以承受在燃烧数值仿真中使用详细动力学机理^[5]。在燃烧问题的CFD计算需要耦合化学动力学模型,而对燃烧动力学模型的求解占据了燃烧模拟的绝大部分时间,燃烧数值模拟的计算复杂度与机理中包含的组分数近似成平方关系^[5]。另外由于各组分和涉及的反应存在巨大的时间尺度差异,会给计算带来极大的刚性问题。因此,燃烧数值模拟需要对燃料的详细动力学机理进行简化,获得适用于不同精度数值模拟的不同尺寸的简化机理。

近些年来,国内外研究学者对燃烧机理简化方法进行了广泛深入的研究。各简化方法大致可以分为两类^[6],一是框架简化,框架简化是删除机理中不重要的组分和反应但保留反应框架,简化后的机理仍是由基元反应构成。机理框架简化方法包括计算奇异摄动(computational singular perturbation, CSP)法^[7],主成分分析(principle components analysis, PCA)方法^[8],重要性水平分析(level of importance analysis, LOI)方法^[9],模拟最小误差关联法(simulation error minimization connectivity method, SEM-CM)^[10],反应路径分析(path flux analysis, PFA)方法^[11],通量投影树法(flux projection tree method, FPT)^[12]。其中 Lu 和 Law^[13]提出的直接关系图(DRG, directed relation graph)方法具有较好的简化效果,

被广泛应用,并且演化出一些 DRG 类方法,如带误差传播的直接关系图(DRG with error propagation, DRGEP)法^[14], revised-DRG 方法^[15]; DRG with expert knowledge (DRGX)^[16],直接关系图类方法辅助的灵敏性分析简化,如 DRG-SA (DRG aided sensitivity analysis)方法^[17]和 DRGEP-SA (DRGEP aided sensitivity analysis)^[18]。直接关系图类方法辅助的灵敏性分析简化方法被认为是目前最有效的机理简化方法之一,相同误差精度下可以得到尺寸最小的框架机理,已经被用于丁烷^[6]、正庚烷^[5]、异辛烷^[18-19]、正十烷^[18]、环己烷^[20]等的机理简化。二是时间尺度分析,即通过选取合适的准稳态组分,将微分方程的求解转换为线性方程的求解,如准稳态近似法(quasi steady state approximation, QSSA)^[21], RCCE (rate-controlled constrained equilibrium)^[22]。

乙烯是大分子烷烃和烯烃裂解与燃烧的重要中间组分,并且在实际燃料的燃烧过程中起着非常重要的作用,乙烯燃烧机理及简化得到了广泛的关注^[23-25]。同时,乙烯本身也是性能良好的燃料,是空天发动机推进剂 RP-3 和 JP-10 等系列的重要的裂解产物^[26],乙烯在超燃冲压领域中的应用也受到了关注^[27-30]。因此,本文通过 DRG 类方法和灵敏性分析简化方法对乙烯燃烧详细机理进行简化,以期得到适应于宽范围工况下发动机数值模拟可用的乙烯简化机理,并对产生的简化机理进行验证与分析。

1 机理简化方法

1.1 基于误差传播的直接关系图(DRGEP)法

燃烧化学动力学机理简化方法通过组分之间的相互耦合关系来鉴别燃烧机理中重要组分与非重要组分。Pepiot-Desjardins 等^[14]于 2008 年提出了基于误差传播的直接关系图(DRGEP)法,在计算两个组分的相互作用关系时考虑了所有可能的反应路径,相互作用系数定义如下:

$$r_{AB, \text{drgep}} = \frac{\left| \sum_{i=1, \dots, I} v_{A,i} \omega_i \delta_B^i \right|}{\max(P_A, C_A)} \quad (1)$$

$$P_A = \sum_{i=1, I} \max(0, v_{A,i} \omega_i) \quad (2)$$

$$C_A = \sum_{i=1, I} \max(0, -v_{A,i} \omega_i) \quad (3)$$

其中 r_{AB} 表示组分 A 对组分 B 的依赖, I 代表机理中总的基元反应数, δ_B^i 在第 i 个基元反应包含组分 B 时为 1, 其他情况则为 0; $v_{A,i}$ 表示第 i 个基元反应中组分 A 的化学计量系数, 由下式给出:

$$v_{k,i} = v'_{k,i} - v''_{k,i} \quad (4)$$

其中 $v'_{k,i}$ 和 $v''_{k,i}$ 分别表示第 i 个反应的正逆反应中组分 k 的化学计量系数。 ω_i 代表第 i 个基元反应的净反应速率, 由正逆反应速率之差获得

$$\omega_i = k_{fi} \prod_{K=1}^K x_k^{v'_{k,i}} - k_{ri} \prod_{K=1}^K x_k^{v''_{k,i}} \quad (5)$$

$$k_{fi} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (6)$$

式中 K 表示反应机理中组分总个数, x_k 是第 k 个组分的摩尔分数; k_{fi} 和 k_{ri} 分别是第 i 个反应的正逆反应的反应速率常数。式(6)中 A_i 是第 i 反应的指前因子, β_i 是温度系数, E_i 是活化能。两个组分间的非直接影响也被考虑在内, 组分 B 能够通过第 3 组分 S , 即通过非直接的路径影响组分 A , 一个依赖路径 p 的相互作用系数被定义如下:

$$r_{AB,p} = \prod_{j=1}^{n-1} r_{S_j S_{j+1}} \quad (7)$$

式中 S_1 为组分 A , S_n 为组分 B , S_j 为路径 p 中的除 A 和 B 外的其他组分, 而所有路径中的最大者被定义为组分 A 与 B 之间的相互作用系数。

$$R_{AB} = \max_p(r_{AB,p}) \quad (8)$$

1.2 反应路径分析方法(PFA)

Sun 等^[11] 于 2010 年提出了反应路径分析(PFA)方法, 该方法在计算组分 A 与组分 B 之间的相互作用关系时将生成通量份额与消耗通量份额区分别考虑

$$P_{AB} = \sum_{i=1, I} \max(v_{A,i} \omega_i \delta_B^i, 0) \quad (9)$$

$$C_{AB} = \sum_{i=1, I} \max(-v_{A,i} \omega_i \delta_B^i, 0) \quad (10)$$

$$r_{AB}^{\text{pro-1st}} = \frac{P_{AB}}{\max(P_A, C_A)} \quad (11)$$

$$r_{AB}^{\text{con-1st}} = \frac{C_{AB}}{\max(P_A, C_A)} \quad (12)$$

$$r_{AB}^{\text{pro-2nd}} = \sum_{D_i \neq A, B} r_{AD_i}^{\text{pro-1st}} r_{D_i B}^{\text{pro-1st}} \quad (13)$$

$$r_{AB}^{\text{con-2nd}} = \sum_{M_i \neq A, B} r_{AM_i}^{\text{con-1st}} r_{M_i B}^{\text{con-1st}} \quad (14)$$

$$r_{AB} = r_{AB}^{\text{pro-1st}} + r_{AB}^{\text{con-1st}} + r_{AB}^{\text{pro-2nd}} + r_{AB}^{\text{con-2nd}} \quad (15)$$

式中 P_A 和 C_A (式(2)和式(3)) 分别是组分 A 的生成和消耗速率, P_{AB} 和 C_{AB} 分别是组分 A 依赖于组分 B 的生成和消耗速率。在 PFA 中, 组分 A 的产生和消耗对相互作用系数 r_{AB} 的贡献被分别计算。 $r_{AB}^{\text{pro-1st}}$ 和 $r_{AB}^{\text{con-1st}}$ 是直接相互作用系数, 分别表示组分 B 对组分 A 的生成和消耗的直接影 响, 而 $r_{AB}^{\text{pro-2nd}}$ 和 $r_{AB}^{\text{con-2nd}}$ 则是组分 B 通过一个中间组分对组分 A 的生成和消耗的间接影响。

1.3 灵敏性分析

在灵敏性分析(sensitivity analysis, SA) 简化中, 首先要选取两个不同尺寸的简化机理: 一个大尺寸机理和一个小尺寸机理, 这两个机理可以用诸如 DRG 类方法产生, 然后与灵敏性分析结合, 如 DRGASA^[17] 和 DRGEPsA^[18] 等。小尺寸机理是大尺寸机理的子集, 小尺寸机理中的组分被认为是重要组分, 而大尺寸机理中的其他组分被称为不确定组分集(uncertain species)。不确定组分集中的每一个组分将被逐个(one-by-one) 检测, 各组分的灵敏性系数被定义为与详细机理模拟结果相比, 删除该组分所引起 的所有工况中的最大误差, 其定义如下:

$$E_i = \max_j \frac{|\delta_i^j(s) - \delta^j(d)|}{\delta^j(d)} \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (16)$$

式中 $\delta_i^j(s)$ 是框架机理燃烧模拟中的特性参数, 如点火延时或组分摩尔分数等, 表示在第 j 个工况下删除不确定组分集中第 i 个组分所得到的新机理的燃烧特性参数, $\delta^j(d)$ 表示第 j 个工况下详细机理的相应特性参数, N 是所模拟的工况总数。具有最小灵敏性系数的组分将被删除, 得到新的框架机理, 然后重新计算各组分的灵敏性系数, 此删除过程不断重复, 直至删除任一组分所产生的误差大于设定的阈值。

2 乙烯机理简化

本文使用的乙烯机理为 USC-II 机理^[31], 一个适用于 $C_0 \sim C_4$ 的燃烧机理, 包含 111 个组分和 784 个基元反应, 并经过了大量实验数据的验证。简化过程中采样点为均相自点火模拟结果, 所选取的工况当量比 $\Phi = 0.5, 1.0, 1.5$, 压力 $p = 50, 100, 500, 3\,000$ kPa, 温度 $T = 1\,000, 1\,100, 1\,200, 1\,300, 1\,400, 1\,500, 1\,600, 1\,700, 1\,800, 1\,900, 2\,000$ K。 O_2 , N_2 和 C_2H_4 被设定为初始重要组分。分别使用 PFA 方法和 DRGEP 方法对 USC-II 详细

机理进行简化。图 1 是两种简化方法在不同阈值下所得到的框架机理包含的组分数目及最大点火延时误差, 图中可以看出, 对于 PFA 和 DRGEP 方法, 随着阈值的增大, 框架机理的组分数目逐渐减少, 最大点火延时误差不断增大(非单调增加)。图 2 给出了简化机理组分数及相应的平均点火延时误差和最大点火延时误差, 可以看出简化机理的非线性特征。PFA 和 DRGEP 方法为第一阶段简化, 进一步简化使用灵敏性分析简化方法, 以期得到尺寸更小的精度更高的框架机理。本文中大尺寸框架机理最大点火延时误差控制在 10%, 两种方法得到的大尺寸框架机理的列于表 1。王全德^[32]提出将多种简化方法得到的不同框架机理取其共同的组分和反应可以在不显著增大误差的情况下进一步减小框架机理的尺寸, 并且已应用于正庚烷、环己烷^[20]和 $C_1 \sim C_2$ 分子^[33]的燃烧机理简化。由于 PFA 进一步增大阈值也很难产生尺寸较小的框架机理, 因此小尺寸框架机理由 DRGEP 方法得到。对于 DRGEP/SA 中小尺寸机理的阈值, Niemeyer 等^[18]建议为 0.01~0.2 的范围。Li 等^[20]认为包含较少组分的小尺寸机理有利于灵敏性分析的简化结果。因此, 本文中小尺寸机理的组分数为 20 个, 由 DRGEP 方法获

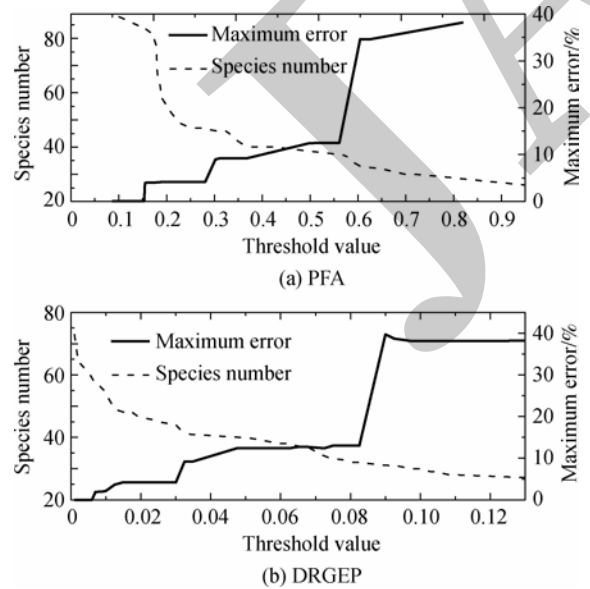


图 1 使用 PFA 和 DRGEP 方法的阈值与乙烯框架机理组分数和点火延时的最大误差关系图
Fig.1 Number of species of C_2H_4 skeletal mechanisms and maximum error of ignition delay times generated by PFA and DRGEP using various threshold values

得, 简化阈值为 0.240, 包含 20 个组分和 75 个基元反应。图 2 可以看出, 在进一步简化过程中, 灵敏性分析简化方法比 PFA 和 DRGEP 具有优势, 所得到的相同组分数的框架机理的精度更高。最后简化得到由 30 个组分和 167 个基元反应组成的乙烯框架机理(N_2 、 H 、 O 、 OH 、 HO_2 、 H_2 、 H_2O 、 H_2O_2 、 O_2 、 CH_2^* 、 CH_3 、 CH_4 、 HCO 、 CH_2O 、 CH_3O 、 CO 、 CO_2 、 C_2H 、 C_2H_2 、 H_2CC 、 C_2H_3 、 C_2H_4 、 C_2H_5 、 C_2H_6 、 $HCCO$ 、 CH_2CO 、 CH_2CHO 、 CH_2OCH_2 、 C_3H_6 、 nC_3H_7), 其最大点火延时误差是 7.10%, 平均点火延时误差为 2.21% (本文中的误差均指与详细机理比较的相对误差)。

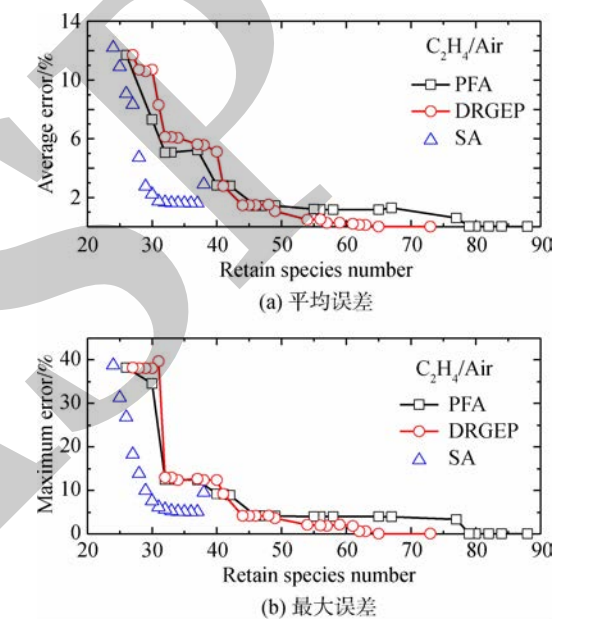


图 2 使用 PFA, DRGEP 和 SA 方法的乙烯框架机理组分数与最大、平均点火延时误差关系图
Fig.2 Average and maximum error in ignition delay times against species number of C_2H_4 skeletal mechanisms using PFA, DRGEP and SA method

表 1 PFA, DRGEP, SA 方法得到的乙烯框架机理 Table 1 Comparison of C_2H_4 skeletal mechanism generated by PFA, DRGEP and SA methods				
简化方法	阈值	组分数	反应数	最大误差/%
PFA	0.360	41	255	9.18
DRGEP	0.035	41	284	9.24
取交集		38	243	9.54
小尺寸机理	0.240	20	75	
SA		30	167	7.10

3 乙烯框架机理的验证与分析

3.1 点火延迟时间

点火延迟时间是燃料燃烧的重要特性参数。图 3 给出了 30 个组分乙烯框架机理的点火延时与详细机理比较的相对误差。可以看出,较低压力(50 kPa 和 100 kPa)时的点火延时相对误差大多是正值,即 30 个组分的框架机理的点火延时大于相同工况下详细机理的点火延时;较高压力

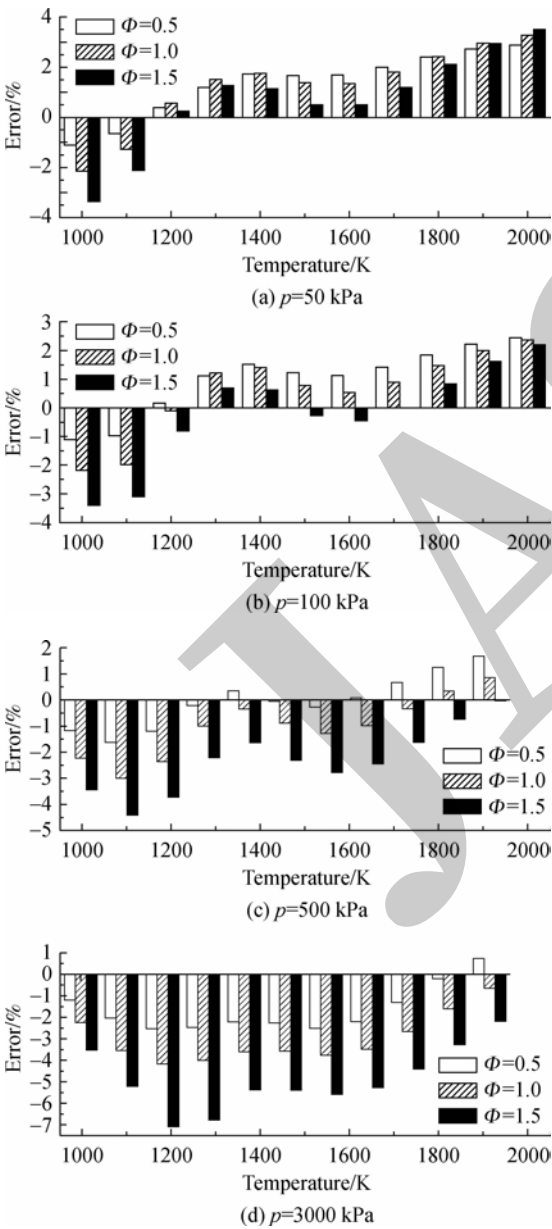


图 3 30 个组分乙烯框架机理在不同压力和化学当量比下的点火延迟验证
Fig. 3 Validation of ignition delay times for 30 species C_2H_4 skeletal mechanism at various pressures and equivalence ratios

(500 kPa 和 3000 kPa)时情况则相反;当压力高于 100 kPa 时,压力越高则相对误差增大;最大误差(7.10%)出现的工况为高压富油工况,温度为 1200 K。

3.2 层流火焰传播速度

除点火延时外,层流火焰传播速度也是重要的燃烧特性参数。乙烯/空气混合物在 50、100、500、3000 kPa,初始温度为 300 K 及不同当量比下的 30 个组分框架机理的层流火焰传播速度验证见图 4。图中结果显示,框架机理与详细机理的预测结果吻合较好,最大误差为 1.5 cm/s,出现在富油条件下。

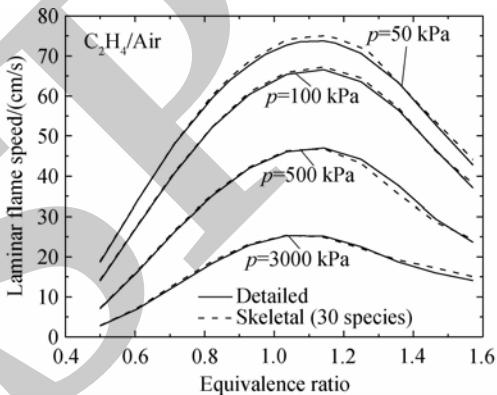


图 4 不同压力下乙烯详细和框架机理的层流火焰速度模拟结果
Fig. 4 Simulation result of laminar flame speeds of C_2H_4 detailed and skeletal mechanisms at various pressures

3.3 温度与组分摩尔分数

图 5 给出了 30 个组分框架机理在 $\Phi=1.0$,

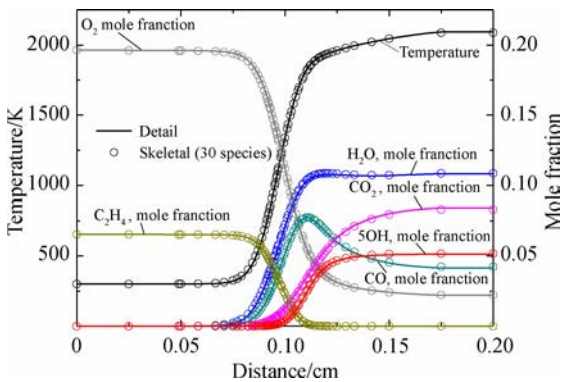


图 5 乙烯详细和 30 组分框架机理的温度、主要组分摩尔分数
Fig. 5 Temperature and main species mole fraction of C_2H_4 detailed and 30 species skeletal mechanisms

$p=100\text{ kPa}$, $T_0=300\text{ K}$ 工况下的层流火焰模拟中温度、组分摩尔分数分布情况。从图中可以看到框架机理在温度曲线, C_2H_4 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 、 CO 、 OH 的摩尔分数曲线与详细机理相比重复性较好。

3.4 局部灵敏性分析

反应的灵敏性分析可被用于验证简化机理的可靠性和机理分析中^[34]。强制灵敏性分析的通常做法是将反应的速率常数加倍,然后考察目标变量的变化率,可以对点火延时,组分摩尔分数和火焰传播等特性进行灵敏性分析。本文在 $\Phi=1.0$, $p=100\text{ kPa}$, $T=1\,000\text{ K}$ 工况下对乙烯点火延时进行灵敏性分析。为了避免在灵敏性分析中仅关注速率常数均值处的变化率,本文采用在 3 个不同的速率常数值处进行分析, $k_0^i/2$, k_0^i 和 $2k_0^i$, 以期能得到更准确的分析结果。通过将反应速率常数增加 1%, 然后计算目标变量的变化率^[35]

$$S(i) = \frac{\tau_{\text{ign}}(k_{\text{new}}^i + \Delta) - \tau_{\text{ign}}(k_{\text{new}}^i)}{\Delta \tau_{\text{ign}}(k_{\text{new}}^i)}$$
$$k_{\text{new}}^i = k_0^i/2, k_0^i, 2k_0^i$$
$$\Delta = 0.01k_{\text{new}}^i$$

(17)

其中 k_0^i 是机理中第 i 个反应的反应速率常数, τ_{ign} 为点火延时。详细机理和 30 组分框架机理的灵敏性分析中排序最前面的 5 个反应及其灵敏性系数分别列于表 2 和表 3 中,表 4 给出了 5 个重要反应分别在详细机理和 30 个组分框架机理中不同考察点的灵敏性排序情况。为了方便比较,框架机理中反应编号仍使用该反应在详细机理中的编号。由表 2,表 3 和表 4 可以看出,框架机理和详细机理在重要反应排序及其相应的灵敏性系数上吻合性较好。其中 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OCH}_2 + \text{OH}$ 是促进点火最显著的两个反应,而 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{CH}_2\text{O}$ 对点火有明显的抑制作用。

表 2 乙烯详细机理点火延时的局部灵敏性分析
Table 2 Local sensitivity analysis of ignition delay times for C₂H₄ detailed mechanism

序号	$k_0/2$		k_0		$2k_0$	
	反应编号	灵敏度	反应编号	灵敏度	反应编号	灵敏度
1	R194	−0.848	R194	−0.930	R195	0.825
2	R195	0.716	R195	0.871	R194	−0.790
3	R266	−0.564	R266	−0.599	R266	−0.627
4	R252	0.319	R14	−0.204	R251	−0.350
5	R14	−0.247	R251	−0.200	R14	−0.164

表 3 乙烯框架机理点火延时的局部灵敏性分析
Table 3 Local sensitivity analysis of ignition delay times for C₂H₄ skeletal mechanism

序号	$k_0/2$		k_0		$2k_0$	
	反应编号	灵敏度	反应编号	灵敏度	反应编号	灵敏度
1	R194	−0.851	R194	−0.943	R195	0.833
2	R195	0.733	R195	0.893	R194	−0.791
3	R266	−0.565	R266	−0.602	R266	−0.631
4	R252	0.336	R251	−0.206	R251	−0.360
5	R14	−0.243	R14	−0.201	R218	−0.163

表 4 重要反应(top 5)在不同考察点的排序

Table 4 Important reactions (top 5) ranking at different based targets

反应编号	反应式	排序情况					
		详细机理			框架机理		
		$k_0/2$	k_0	$2k_0$	$k_0/2$	k_0	$2k_0$
R194	$C_2H_3 + O_2 = CH_2CHO + O$	1	1	2	1	1	2
R195	$C_2H_3 + O_2 = HCO + CH_2O$	2	2	1	2	2	1
R266	$C_2H_4 + HO_2 = CH_2OCH_2 + OH$	3	3	3	3	3	3
R14	$OH + OH(+M) = H_2O_2(+M)$	5	4	5	5	5	6
R251	$C_2H_4 + O = C_2H_3 + OH$	9	5	4	9	4	4

3.5 反应路径分析

反应路径分析不仅可以描述燃烧反应的基本框架,也可以作为简化机理的验证手段。本文采用时间积分的元素流动分析方法(time-integrated element flux analysis)^[36]于 $\Phi=1.0$, $p=100\text{ kPa}$, $T=1000\text{ K}$ 工况下对乙烯点火进行反应路径分析,结果见图 6,图中数字表示该反应通道占反应物总转化的百分比(以碳元素标记),其中黑色数字为详细机理分析结果,红色为 30 个组分框架机理分析结果。图中可以看出 30 个组分的框架机理很好地重复了详细机理的反应路径框架。乙烯燃烧的主要初始反应路径是乙烯脱氢生成乙烯

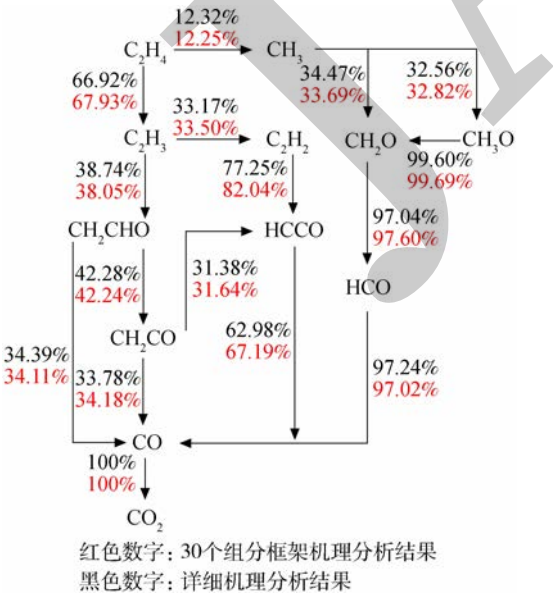
基,乙烯基进一步脱氢形成乙炔,或与氧气发生反应形成 CH_2CHO 。而 CH_2CHO 可以与 O_2 直接反应生成 CO 、 OH 和 CH_2O ,也可以直接发生裂解反应生成 CH_3 和 CO 或者生成 CH_2CO 和 H 。 CH_2CO 进一步与 H 或者 OH 反应生成 CO 、 CH_3 和 $HCCO$ 。

3.6 不确定性分析

随着燃烧化学动力学机理研究的不断深入,化学动力学模型的不确定性受到越来越多的关注^[37]。同时,化学动力学模型的不确定性是燃烧数值模拟不确定性分析的重要组成部分。在这一部分,由反应速率常数的不确定性而引起的点火延时的不确定性特征会被研究,并且对框架机理进行不确定性分析,验证其是否可以重复燃烧机理的不确定性特征。Wang 等^[37]提出式(19)确定速率常数的分布,可以通过改变指前因子(A-factor)来达到改变速率常数的目的

$$f_i = \frac{k_i^0}{k_i^{lower}} = \frac{k_i^{upper}}{k_i^0} \tag{18}$$

其中 k_i^0 是第 i 个基元反应的速率常数均值,速率常数的上边界与下边界分别是 k_i^{lower} 和 k_i^{upper} , f_i 是第 i 个反应的不确定性因子(uncertainty factor)^[37]。所有的速率常数被认为是介于上下边界内的均匀分布。这里每一个基元反应的不确定性因子设定为 2,也有文献报道不确定性因子设定为 5^[35,38]。通过 Sobol 序列^[39]取样进行多次模拟。值得注意的是,Wang 等^[37]指出速率常数的分布方式对不确定性分析结果影响不大。图 7 给出了乙烯与空气燃烧的点火延时频率分布曲线,模拟工况为 $\Phi=1.0$, $p=100\text{ kPa}$, $T=1000\text{ K}$ 。对详细机理和框架机理分别进行了 32 768 次模拟,每次点火模拟均包含 784 个自变量(详细机理)和 167 个自变量(30 个组分的框架机理)。在对详细



红色数字: 30个组分框架机理分析结果
黑色数字: 详细机理分析结果

图 6 乙烯恒压点火过程的时间积分碳元素流动分析结果

Fig. 6 Time-integrated element C flux analysis result of C_2H_4 during constant pressure ignition processes

机理和 30 组分框架机理分别进行 16 384 次和 25 000 次模拟结果的点火延时概率分布的统计结果与 32 768 次是高度吻合的, 因此认为对于乙烯详细机理与 30 个组分框架机理的点火延时的不确定性分析, 32 768 个样本结果是可靠的。从图中可以看出, 30 个组分框架机理可以很好地重复出详细机理的点火延时不确定性特征。

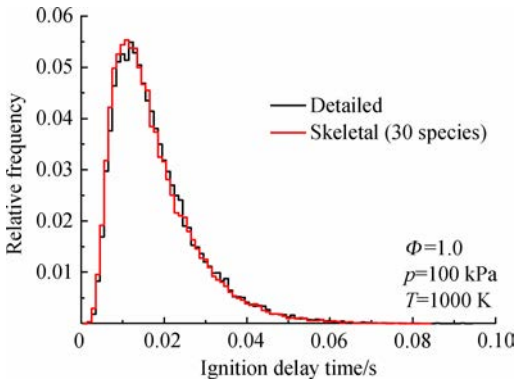


图 7 乙烯详细机理与 30 组分框架机理的点火延时分布(模拟次数为 32 768)

Fig. 7 Distribution of ignition delay times of C_2H_4 detailed and 30 species skeletal mechanism (the simulation time is 32 768)

4 全局简化

为了使得本文中得到的乙烯燃烧动力学机理在实际发动机燃烧数值模拟中更具实用性。利用准稳态近似方法对 30 个组分和 167 个反应的框架机理进行全局简化, 一是在保证精度的情况下尽可能的减少组分数和反应数, 二是降低动力学机理的刚性问题。在准稳态近似方法中先对各组分摩尔分数的 Jacobian 矩阵进行分析, 使反应解耦为快慢两个模式, 再通过判断各组分对快反应或慢反应模式的贡献选取准稳态组分, 具体原理可参考文献[40-41]。在对 30 个组分和 167 个反应的框架机理进行全局简化中, 定义 Jacobian 矩阵特征值小于 1.0×10^{-5} 的模式为快模式, 阈值选取为 0.2, 即对慢反应模式贡献小于 0.2 的组分选取为准稳态组分。6 个组分 (C_2H 、 H_2CC 、 nC_3H_7 、 CH_2^* 、 CH_3O 、 CH_2CHO) 被选定为准稳态组分。因此, 通过准稳态近似方法得到的乙烯燃烧化学动力学全局简化机理包含 24 个组分和 20 个总包反应。图 8 是 24 个组分的乙烯全局简化机理的点火延时验证图, 其最大点火延时误差为 15.80%, 出现最大误差的工况为 $\Phi = 1.5$, $p = 3000$ kPa, $T = 1600$ K; 平均点火延时误差为

4.01%。30 个组分的框架简化机理和 24 个组分的全局简化机理均已在附件中提供。

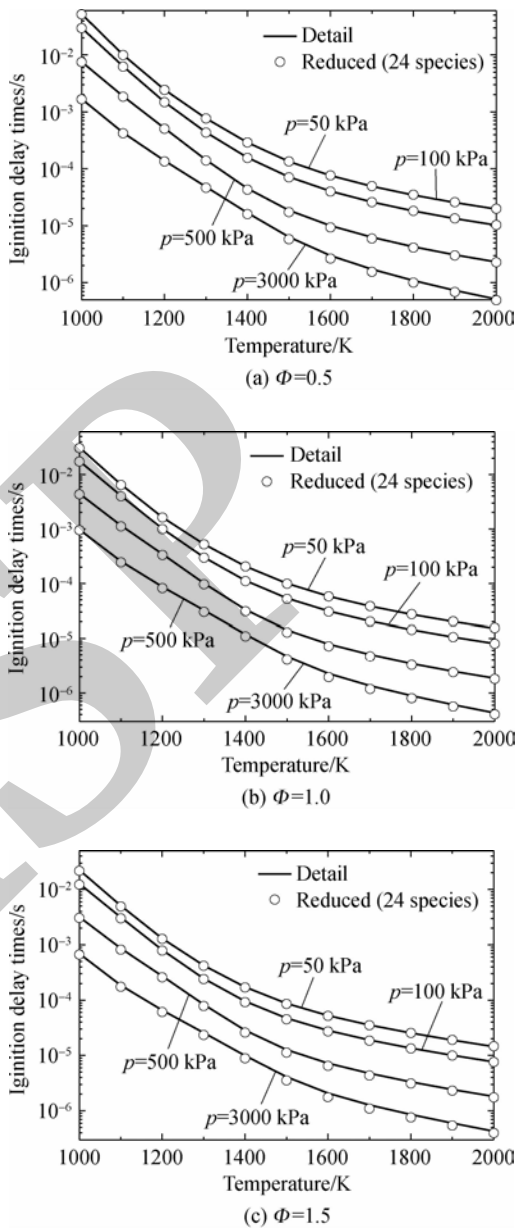


图 8 乙烯全局简化机理的点火延时验证

Fig. 8 Ignition delay times validation of global reduced C_2H_4 mechanism

5 结 论

本文先通过 PFA 和 DRGEP 方法进行乙烯燃烧化学机理的第一阶段简化, 然后使用灵敏性分析方法进行深度简化, 最后得到了 30 个组分和 167 个基元反应的框架机理, 最大点火延时误差为 7.10%, 并验证了层流火焰速度、组分摩尔分数曲线、温度曲线均与详细机理吻合较好。然后进一步对详细机理和框架机理于工况 $\Phi = 1.0$,

$p=100\text{ kPa}$, $T=1000\text{ K}$ 进行了灵敏性分析, 分别在3个不同的速率常数值处进行分析, 即 $k_0^i/2$, k_0^i , 和 $2k_0^i$, 结果显示灵敏性分析中的框架机理的重要反应与其相应的灵敏性系数与详细机理吻合好。反应路径分析结果表明, 此框架机理能够很好地重现反应框架, 有助于对乙烯燃烧反应过程的理解。然后对详细机理和框架机理进行了点火延时的不确定性分析, 结果发现框架机理能够很好地重复出详细机理的点火延时不确定性特征。经全局简化得到了包含24个组分和20个总包反应的乙烯全局简化动力学机理, 并验证了该全局简化机理的点火延时。本文获得的30个组分乙烯燃烧框架动力学机理和24组分的全局简化机理具有较高的精度, 适用于超燃冲压发动机和冲压组合发动机以及大分子碳氢燃料裂解燃烧的工程计算研究。为发动机燃烧数值模拟提供了精简、准确的乙烯燃烧化学动力学机理, 并可以根据实际计算量选取不同精度的乙烯燃烧动力学简化机理。

参考文献:

- [1] WESTBROOK C K, MIZOBUCHI Y, POINSOT T, et al. Computational combustion[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(1): 125-157.
- [2] DAGAUT P, CATHONNET M. The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: a review of experimental and kinetic modeling[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2006, 32(1): 48-92.
- [3] 马洪安, 解茂昭, 曾文, 等. 航空发动机燃烧室燃烧过程与排放物生成的反应动力学数值模拟[J]. 航空动力学报, 2013, 28(2): 297-306.
MA Hongan, XIE Maozhao, ZENG Wen, et al. Reaction kinetic numerical simulation of combustion process and emission formation in aero-engine combustor[J]. Journal of Aerospace Power, 2013, 28(2): 297-306. (in Chinese)
- [4] 郑东, 于维铭, 钟北京. RP-3 航空煤油替代燃料及其化学反应动力学模型[J]. 物理化学学报, 2015, 31(4): 636-642.
ZHENG Dong, YU Weiming, ZHONG Beijing. RP-3 aviation kerosene surrogate fuel and the chemical reaction kinetic model[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(4): 636-642. (in Chinese)
- [5] LU T F, LAW C K. Toward accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2009, 35(2): 192-215.
- [6] XIN Y X, SHEEN D A, WANG H, et al. Skeletal reaction model generation, uncertainty quantification and minimization: combustion of butane[J]. Combustion and Flame, 2014, 161(12): 3031-3039.
- [7] VALORANI M, CRETA F, GOUSSIS D A, et al. An automatic procedure for the simplification of chemical kinetic mechanisms based on CSP[J]. Combustion and Flame, 2006, 146(1): 29-51.
- [8] VAJDA S, VALKO P, TURANYI T. Principal component analysis of kinetic models[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1985, 17(1): 55-81.
- [9] LÖVÅS T, NILSSON D, MAUSS F. Automatic reduction procedure for chemical mechanisms applied to premixed methane/air flames[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2000, 28(2): 1809-1815.
- [10] NAGY T, TURANYI T. Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization[J]. Combustion and Flame, 2009, 156(2): 417-428.
- [11] SUN W, CHEN Z, GOU X L, et al. A path flux analysis method for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms[J]. Combustion and Flame, 2010, 157(7): 1298-1307.
- [12] LIU A K, JIAO Y, LI S H, et al. Flux projection tree method for mechanism reduction[J]. Energy Fuels, 2014, 28(8): 5426-5433.
- [13] LU T F, LAW C K. A directed relation graph method for mechanism reduction[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(1): 1333-1341.
- [14] PEPIOT-DESJARDINS P, PITSCH H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms[J]. Combustion and Flame, 2008, 154(1): 67-81.
- [15] LUO Z, LU T F, MACIASZEK M J, et al. A reduced mechanism for high-temperature oxidation of biodiesel surrogates[J]. Energy Fuels, 2010, 24(12): 6283-6293.
- [16] LU T F, PLOMER M, LUO Z, et al. Directed relation graph with expert knowledge for skeletal mechanism reduction[R]. Atlanta, GA: the 7th US National Combustion Meeting, 2011.
- [17] ZHENG X L, LU T F, LAW C K. Experimental counter-flow ignition temperatures and reaction mechanisms of 1, 3-butadiene[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007, 31(1): 367-375.
- [18] NIEMEYER K E, SUNG C J, RAJU M P. Skeletal mechanism generation for surrogate fuels using directed relation graph with error propagation and sensitivity analysis[J]. Combustion and Flame, 2010, 157(9): 1760-1770.
- [19] XIN Y X, LAW C K, LU T F. A reduced mechanism for iso-octane oxidation[R]. Ann Arbor, MI, USA: the 6th National Combustion Meeting of the US Sections of the Combustion Institute, 2009.
- [20] LI R, LI S H, WANG F, et al. Sensitivity analysis based on intersection approach for mechanism reduction of cyclohexane[J]. Combustion and Flame, 2016, 166(1): 55-65.
- [21] TOMLIN A S, PILLING M J, TURANYI T, et al. Mechanism reduction for the oscillatory oxidation of hydrogen-

- sensitivity and quasi-steady-state analyses[J]. *Combustion and Flame*, 1992, 91(2): 107-130.
- [22] KECK J C. Rate-controlled constrained-equilibrium theory of chemical-reactions in complex-systems[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1990, 16(2): 125-154.
- [23] REN T, PATEL M K, BLOK K. Steam cracking and methane to olens; energy use, CO₂ emissions and production costs[J]. *Energy*, 2008, 33(5): 817-833.
- [24] 于浩, 陈正, 苟小龙. 乙烯氧化机理的简化[J]. *工程热物理学报*, 2013, 34(2): 376-379.
- YU Hao, CHEN Zheng, GOU Xiaolong. Reduced mechanism for the oxidation of ethane[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2013, 34(2): 376-379. (in Chinese)
- [25] 刘爱科, 李树豪, 王繁, 等. 乙烯氧化动力学机理简化[J]. *推进技术*, 2015, 36(1): 142-148.
- LIU Aike, LI Shuhao, WANG Fan, et al. Reduction of ethylene combustion kinetic mechanism [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2015, 36(1): 142-148. (in Chinese)
- [26] COLKET M B, SPADACCINI L J. Scramjet fuels autoignition study[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2001, 17(2): 315-323.
- [27] 李晓鹏, 张泰昌, 齐力, 等. 超声速燃烧中的特征尺度及影响因素[J]. *航空动力学报*, 2013, 28(7): 1458-1466.
- LI Xiaopeng, ZHANG Taichang, QI Li, et al. Characteristic scales and influential factors in supersonic combustion [J]. *Journal of Aerospace Power*, 2013, 28(7): 1458-1466. (in Chinese)
- [28] 肖保国, 赵慧勇, 杨顺华, 等. 乙烯简化化学动力学模型在 HiFire 燃烧室计算中的应用[J]. *航空动力学报*, 2014, 29(6): 1287-1294.
- XIAO Baoguo, ZHANG Huiyong, YANG Shunhua, et al. Application of reduced chemical kinetic model for ethylene combustion in combustor calculation of HiFire[J]. *Journal of Aerospace Power*, 2014, 29(6): 1287-1294. (in Chinese)
- [29] 田野, 乐嘉陵, 杨顺华, 等. 空气节流对超燃冲压发动机燃烧室起点火影响的数值研究[J]. *航空动力学报*, 2013, 28(7): 1495-1502.
- TAIN Ye, LE Jialing, YANG Shunhua, et al. Numerical study on air throttling influence of ignition transient on the scramjet combustor [J]. *Journal of Aerospace Power*, 2013, 28(7): 1495-1502. (in Chinese)
- [30] 张弯洲, 乐嘉陵, 杨顺华, 等. 马赫数为 4 的超燃发动机碳氢燃料点火试[J]. *航空动力学报*, 2013, 28(4): 800-806.
- ZHANG Wanzhou, LE Jialing, YANG Shunhua, et al. Experiments on hydrocarbon fuel ignition for scramjet at Mach 4[J]. *Journal of Aerospace Power*, 2013, 28(4): 800-806. (in Chinese)
- [31] WANG H, YOU X Q, JOSHI A V, et al. High-temperature combustion reaction model of H₂, CO/C₁—C₄ compounds. [2017-03-25]. http://ignis.usc.edu/Mechanisms/USCMech%20II/USC_Mech%20II.htm.
- [32] WANG Quande. Skeletal mechanism generation for methyl butanoate combustion via directed relation graph based methods[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(3): 595-604.
- [33] LI S H, LI R, GUO J J, et al. A skeletal kinetic model generation for combustion of C₁—C₂ fuels[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(7): 1623-1633.
- [34] ZEUCH T, MORÉAC G, AHMED S S, et al. A comprehensive skeletal mechanism for the oxidation of *n*-heptane generated by chemistry-guided reduction[J]. *Combustion and Flame*, 2008, 155(4): 651-674.
- [35] ZIEHN T, HUGHES K J, GRIFFITHS J F, et al. A global sensitivity study of cyclohexane oxidation under low temperature fuel-rich conditions using HDMR methods[J]. *Combustion Theory and Modelling*, 2009, 13(4): 589-605.
- [36] ANDROULAKIS I P, GREND A J M, BOZZELLI J W. Time-integrated pointers for enabling the analysis of detailed reaction mechanisms[J]. *AIChE Journal*, 2004, 50(1): 2956-2970.
- [37] WANG H, SHEEN D A. Combustion kinetic model uncertainty quantification, propagation and minimization [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2015, 47(1): 1-31.
- [38] FRIDLYAND A, JOHNSON M S, GOLDSBOROUGH S S, et al. The role of correlations in uncertainty quantification of transportation relevant fuel models[J]. *Combustion and Flame*, 2017, 180(1): 239-249.
- [39] HÉBRARD E, TOMLIN A S, BOUNACEUR R, et al. Determining predictive uncertainties and global sensitivities for large parameter systems; a case study for *n*-butane oxidation[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(1): 607-616.
- [40] LU T, LAW C K. A criterion based on computational singular perturbation for the identification of quasi steady state species; a reduced mechanism for methane oxidation with NO chemistry[J]. *Combustion and Flame*, 2008, 154(4): 761-774.
- [41] 李树豪, 方亚梅, 王繁, 等. 庚酸甲酯高温燃烧化学动力学机理的系统简化和分析[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(7): 1714-1722.
- LI Shuhao, FANG Yamei, WANG Fan, et al. Systematic reduction and analysis of kinetic mechanism for high-temperature combustion of methyl heptanoate [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(7): 1714-1722. (in Chinese)