

直接关系图法在碳氢化合物机理简化中的应用研究

仲峰泉¹, 马素刚¹, 陈立红¹, 张新宇¹

(1 中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室, 北京海淀区 100190)

摘要 本文介绍了基于误差传递的直接关系图法 (DRGEP) 对氧化反应机理的简化原理及其在碳氢化合物及碳氢燃料机理简化中的应用。通过对点火延迟时间、层流火焰速率误差值以及适用温度、压力范围的选取, 可以获得具有不同精度和组分规模的简化机理。本文采用 DRGEP 并结合敏感度分析方法对乙烯 71 组分/395 步详细机理 (H. Wang, 1998) 进行了简化研究。研究发现: 随着适用温度范围的缩小和精度的降低, 简化机理组分和反应步将明显下降。本文获得了精度较高的 25 组分/131 步简化机理。同时, 本文对复杂碳氢燃料详细机理也进行了初步简化研究。对煤油三组分替代物的 207 组分/1592 步详细机理 (P. Dagaut, 2002) 进行简化, 获得了 72 组分/429 步机理。通过点火延迟时间的比较发现: 在高、低压条件下简化机理与详细机理结果基本吻合, 仅在温度较高区域存在差异, 最大差异小于 31%。进一步减少组分数将导致误差显著增大。当组分数减少为 63 时, 简化机理在较低温度区域给出的点火延迟结果与详细机理差异很大, 此时已难以保证机理的准确性。本文的工作为实现碳氢化合物及碳氢燃料的超声速燃烧数值模拟提供了基础。

关键词 简化机理, 直接关系图法, 碳氢燃料, 点火延迟时间

引言

碳氢化合物作为能源与动力的主导燃料, 其燃烧性能在航天、航空和能源工程领域有着广泛的应用。碳氢化合物尤其是大分子化合物的反应机理涉及大分子直链、环链以及苯环的断键、脱氢, 与氧原子反应生成醛类中间产物, 一氧化碳及二氧化碳生成, 低温反应通道等过程。因此, 为了准确描述反应路径、模拟燃料的点火、熄火、火焰传播以及污染物的形成过程, 反应机理必须包含足够多的组分和详细的基元反应。这使得详细反应的组分和反应步规模非常庞大, 难以直接应用到燃烧流动的数值模拟。以乙烯为例, Wang (1998) 提出的详细机理具有 71 组分、395 步基元反应^[1]; 而 Curran 等人 (1998) 提出的正七烷机理的规模则增加到 561 组分、2539 步反应^[2]。对于大分子碳氢化合物, 如正十二烷, 机理将更加庞大。2009 年, Westbrook 等人提出的针对大分子直链烷的详细机理包括 2115 组分、8157 步反应^[3]。由此可见, 碳氢化合物的详细机理具有几十上百乃至几千种组分和反应步, 这将显

著增加求解的方程数 (组分输运方程) 和计算机内存, 成为燃烧流动数值模拟的瓶颈。更重要的是, 由于不同基元反应的特征时间存在显著差异, 数值刚性问题非常突出, 导致时间项的收敛效率低, 计算时间增加^[4]。因此, 在保证机理精度的前提下, 对复杂机理进行简化, 获得数值计算可以接受的简化机理是燃烧数值模拟的关键技术之一。

近 20 多年来, 详细机理的简化方法在不断发展、更新。灵敏度分析 (Sensitivity Analysis) 方法是较早的简化方法^[5], 其原理是通过考察基元反应中组分浓度变化对于反应特征参数 (如点火延迟时间) 的影响程度, 删除不重要的反应步和相关组分。SA 方法简化效率较低, 仍保留了相当多的组分和基元反应。由 Lam (1993)^[6] 提出的奇异摄动方法 (CSP) 通过分析线性化方程组的 Jacobian 系数矩阵, 甄别出相互作用较强的组分, 去除影响较弱的组分。CSP 获得的机理通常仍然较大, 需要采用其他方法作进一步简化。Peters (1993)^[7] 提出的基于准稳态假设的 QSS 简化

方法具有较高的简化效率，近年来受到广泛应用^[8-10]。但满足准稳态假设的组分随时间的变化速率仍需要通过其他组分的浓度、当地温度、压力来确定，这将导致复杂的矩阵求解过程，对计算速度、数值稳定性造成影响。就笔者使用 QSS 简化机理的经验而言，QSS 减少的组分数与其实际的计算加速效率远不成正比。同时，对于脉动显著的湍流燃烧问题，数值格式的稳定性下降，计算收敛性明显降低。

2005 年，Lu 等人^[11]提出了直接关系图法 (Direct Relation Graph)。DGR 简化的基本思想是：基于组分之间的相互作用关系图谱，评估其他组分对于某几类关键组分生成速率或者消耗速率的影响大小，从而去除影响较弱的组分和相关反应步。DRG 方法的具体过程和理论证明可参见文献^[12, 13]；对于规模较大的机理，该方法尤其具有高效率和高精度。Pepiot-Desjardins 等人 (2008)^[14]以及 Niemeyer 等人 (2009)^[15]改进了原有的 DRG 方法，提出了基于误差传递的直接关系图法 (DRGEP)。DRGEP 方法考虑了不同反应路径的误差传递过程，即考虑了包含若干基元反应的路径的整体重要性，而非单个基元反应的重要性，因此进一步提高了简化效率和精度。

本文采用 DRGEP 并结合 SA 方法对乙烯 71 组分/395 步详细机理 (H. Wang, 1998) 进行简化研究。通过机理给出的点火延迟时间、层流火焰速率与实验数据的比较，评估了简化机理的可靠性。同时，对于复杂碳氢燃料的详细机理也进行了初步简化研究。对煤油三组分替代物的 207 组分/1592 步详细机理 (P. Dagaut, 2002) 进行了简化，获得了 72 组分/429 步机理。本文工作为实现碳氢化合物及碳氢燃料的超声速燃烧数值模拟提供了基础。

1 DRGEP 简化方法

本节将简要介绍 DRGEP 方法的简化原理，详细介绍参见文献^[14-16]。

对于组分 S_1 ，其总的生成或者消耗速率可

以表示为 $R_{S_1} = \sum_{i=1}^N \nu_{S_1,i} \omega_i$ ， ω_i 为 i 反应的总速

率。为了定量表示组分 S_1 与 S_2 之间的关系，定义：

$$r_{S_1,S_2} = \frac{\left| \sum_{i=1}^N \nu_{S_1,i} \omega_i \delta_{S_2}^i \right|}{\max(P_1, P_2)} \quad (1)$$

$$\text{其中 } P_1 = \sum_{i=1}^N \max(0, \nu_{S_1,i} \omega_i),$$

$P_2 = \sum_{i=1}^N \max(0, -\nu_{S_1,i} \omega_i)$ ， $\nu_{S_1,i}$ 为 i 反应中组分 S_1 的化学当量系数。 P_1 表示生成物中含 S_1 的所有基元反应生成速率总和， P_2 表示反应物中含 S_1 的所有基元反应消耗速率总和。

r_{S_1,S_2} 称为“直接相关系数” (Direct Interaction Coefficient^[15, 16])，为无量纲系数，小于 1，体现了组分 S_2 对 S_1 生成或者消耗速率影响的相对大小。

图 1 为组分 A 与组分 E 的关系图。需要说明的是，图中如 $A \rightarrow B$ 包括所有生成物或者反应物中包含 A 和 B 的基元反应。这里定义 $r_{AB,p}$ 为路径 p 的相关系数 (“Path-dependent Interaction Coefficient”^[15, 16])：

$$r_{AB,p} = \prod_{j=1}^m r_{S_j, S_{j+1}} \quad (2)$$

如图 1 所示，对于 3 个反应路径，分别有：

$$r_{AE,1} = r_{A,B} r_{B,E}, \quad r_{AE,2} = r_{A,E},$$

$$r_{AE,3} = r_{A,C} r_{C,D} r_{D,E}.$$

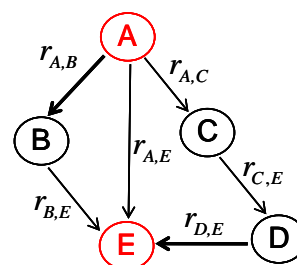


图 1 组分 A 与 E 关系图谱

因此，对于以上 A-E 关系图，可以确定一个整体相关系数 R_{AE} 。对于 R_{AE} 的计算，形式如下：

$$R_{AE}^{DRGEP} = \text{MAX}(r_{AE,1}, r_{AE,2}, r_{AE,3}) \quad (3)$$

R_{AD}^{DRGEP} 的公式考虑了反应路径（即反应路径包含的多个基元反应）的相对重要性，而非单个基元反应的重要性。

DRGEP 方法给出 R_{AE} 的阈值 ε_{EP} 。当 $R_{AE}^{DRGEP} \leq \varepsilon_{EP}$ ，E 组分可删除。 ε_{EP} 取值约 0.001–0.05，也可以根据简化机理与详细机理给出的点火延迟时间的差异范围自动确定 ε_{EP} 值。

2 结果与讨论

本文首先对 H. Wang 发展的乙烯 71 组分 395 步详细机理进行简化研究。图 2(a)为该机理确定的点火延迟时间随温度的变化结果以及与实验数据的比较。图 2(b)为层流火焰速率随当量比的变化曲线及其与实验数据的比较。如图 2 所示，该详细机理对于点火延迟和火焰传播速率的预测均与实验数据（Saxena, 2011^[17]; Gibbs, 1959^[18]; Egolfopoulos, 1991^[19]）吻合的较好。图 3 为当 δ_{EP} 设置为 30%、 ε_{EP} 等于 0.03 时，DRGEP 简化获得的 25 组分/131 步机理。图 3(a)给出了简化机理、详细机理给出的点火延迟时间结果比较。两者吻合得很好，点火延迟时间的最大差异仅为 7%。图 3(b)为层流火焰速率的比较。两者基本吻合，简化机理给出的速率略偏高 3–6%。这里需要说明的是，如果进一步减少组分，简化机理的误差将会逐渐增大。对于乙烯 71 组分/395 步机理，在保证一定精度的条件下，笔者通过研究发现简化机理的最小组分数为 23。

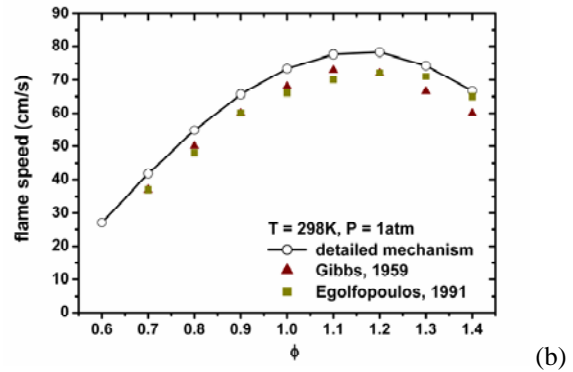


图 2 乙烯详细机理结果与实验数据比较 (a): 点火延迟时间, (b): 层流火焰速率

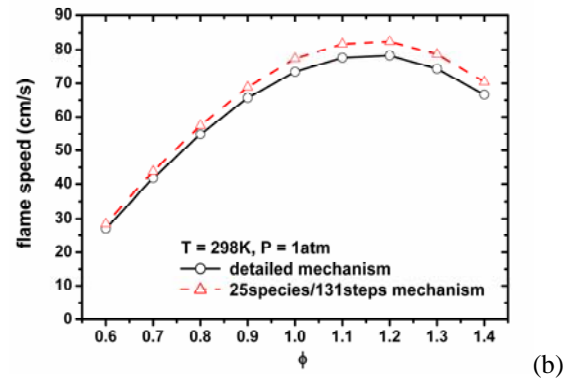
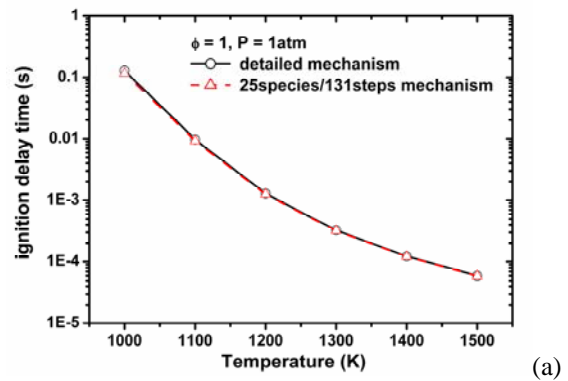
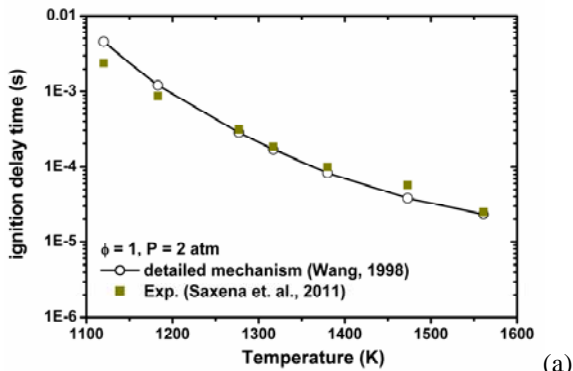


图 3 乙烯 25 组分/131 简化机理与详细机理结果比较 (a): 点火延迟时间, (b): 层流火焰速率



本文研究了 DRGEP 方法对于复杂碳氢燃料（含多种大分子碳氢化合物的混合物）详细机理的简化性能。以 Dagaut (2002)^[20]提出的航空煤油详细机理为例。该机理采用煤油的 3 组分替代物（正十烷，1、3、5 甲基环己烷，丙基苯），包括 207 组分和 1592 步基元反应。图 4(a)、(b)分别为不同压力条件下详细机理与 72 组分/429 步简化机理给出的点火延迟时间比较。图 4(a)、(b)对应了超声速燃烧室可能出现

的压力上下界值。如图 4 所示，高、低压条件下两个机理给出的结果基本吻合，仅在高温区 ($T \geq 1300\text{K}$) 存在差异。两者的最大差异为 31%，这对于点火延迟时间的预测精度是足够的，尤其对于高温区。进一步减少组分数，虽然使得机理规模减小，但精度会明显下降。图 5(a)、(b) 为不同压力条件下 63 组分/324 步简化机理结果。如图所示，63 组分机理在较低温度区域存在明显误差。这说明机理简化存在一个最少组分极限，当组分少于该数值时，机理精度将难以保证。

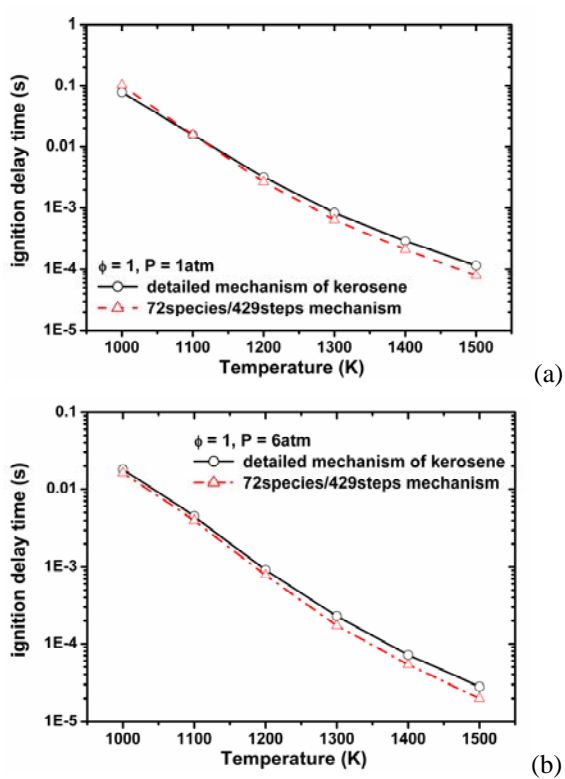


图 4 不同压力条件下煤油 72 组分简化机理与详细机理结果比较 (a): $P=1\text{atm}$, (b): $P=6\text{atm}$

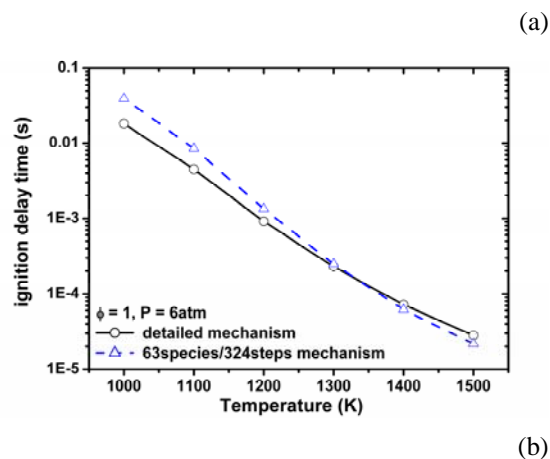
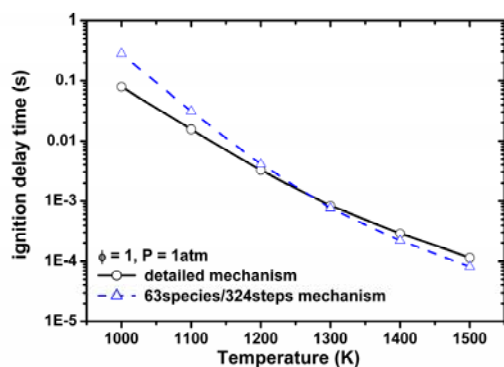


图 5 不同压力条件下煤油 63 组分简化机理与详细机理结果比较 (a): $P=1\text{atm}$, (b): $P=6\text{atm}$

3 结论

本文介绍了基于误差传递的直接关系图法 (DRGEP) 对氧化反应机理的简化原理及其在碳氢化合物及碳氢燃料机理简化中的应用。采用 DRGEP 并结合敏感度分析方法对乙烯 71 组分/395 步详细机理 (H. Wang, 1998) 进行了简化研究。通过对点火延迟时间、层流火焰速率结果的比较，检验了 DRGEP 简化机理的可靠性。研究发现：随着适用温度范围的缩小和精度的降低，简化机理组分和反应步将明显下降。本文获得了精度较高的 25 组分/131 步简化机理。同时，本文对复杂碳氢燃料详细机理也进行了初步简化研究。对煤油三组分替代物的 207 组分/1592 步详细机理 (P. Dagaut, 2002) 进行简化，获得了 72 组分/429 步机理。通过点火延迟时间的比较发现：在高、低压条件下简化机理与详细机理结果基本吻合，仅在温度较高区域存在差异，最大差异小于 31%。进一步减少组分数将导致误差显著增大，难以保证机理的准确性。本文工作为实现碳氢化合物及碳氢燃料的超声速燃烧数值模拟提供了基础。

致谢

本文工作得到国家自然科学基金 (编号: 11172309) 的资助，同时得到 University of Connecticut 宋之人教授、力学所俞刚研究员的帮助，作者表示衷心感谢！

参考文献

1. Wang, H. and Laskin, A. (1998) A Comprehensive Kinetic Model of Ethylene and Acetylene Oxidation at High Temperatures, Progress Report for an AFOSR New World Vista Program.
2. Curran, H., Gaffuri, P., Pitz, W. and Westbrook C.K. (1998) A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation, *Combustion and Flame* 114 (1-2) 149-177.
3. Westbrook, C.K., Pitz, W.J., Herbinet, O., Curran H. and Silke, E.J. (2009) A Comprehensive Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism for Combustion of N-alkane Hydrocarbons from N-octane to N-hexadecane, *Combustion and Flame* 156 (1) 181-199.
4. Tishkoff, J.M., Drummond, J.P., and Edwards, T. (1997) Future Directions of Supersonic Combustion Research. Air Force/NASA Workshop on Supersonic Combustion, AIAA Paper 1997-1017.
5. Rabitz, H., Kramer, M. and Dacol, D. (1983) Sensitivity Analysis in Chemical Kinetics, *Annual Review of Physical Chemistry* 34 419-461.
6. Lam, S.H. (1993) Using CSP to Understand Complex Chemical Kinetics, *Combustion Science and Technology* 89:375 - 404.
7. Peters, N. and Rogg, B., (1993) *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
8. Chen, J.-Y. (1997) Development of Reduced Mechanisms for Numerical Modeling of Turbulent Combustion, Workshop on Numerical Aspects of Reduction in Chemical Kinetics, CERNICS-ENPC, Cite Descartes, Champus sur Marne, France, 1997.
9. Montgomery, C.J. Zhao, W. Tam, C.-J., Eklund D.R. and Chen, J.-Y. (2003) CFD Simulation of a 3-D Scramjet Flameholder Using Reduced Chemical Kinetic Mechanisms, AIAA 2003-3874.
10. Zhong, F.-Q., Chen L.-H., Li F., Zhang X.-Y. and Sung C.-J., (2013) Numerical Simulation of Ignition and Combustion of Ethylene in a Supersonic Model Combustor with a Reduced Kinetic Mechanism, *Combustion Science and Technology* 185(4) 548-563.
11. Lu, T., Law, C.K. (2005) A Direct Relation Graph for Mechanism Reduction, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 1333-1341.
12. Lu, T., Law, C.K. (2006) On the Applicability of Directed Relation Graphs to the Reduction of Reaction Mechanisms, *Combustion and Flame* 146 (3) 472-483.
13. Lu, T., Law, C.K. (2006) Linear Time Reduction of Large Kinetic Mechanisms with Directed Relation Graph: N-heptane and iso-octane, *Combustion and Flame* 144 (1-2) 24-36.
14. Pepiot-Desjardins, P. and Pitsch, H. (2008) An Efficient Error-propagation-based Reduction method for large chemical kinetic mechanisms, *Combustion and Flame* 154 (1-2) 67-81.
15. Niemeyer K.E., Sung, C.-J. and Raju, M.P. (2010) Skeletal Mechanism Generation for Surrogate Fuels Using Directed Relation Graph with Error Propagation and Sensitivity Analysis, *Combustion and Flame* 157 1760-1770.
16. Niemeyer K.E. and Sung, C.-J. (2011) On the Importance of Graph Search Algorithms for DRGEP-based Mechanism Reduction Methods, *Combustion and Flame* 158 1439-1443.
17. Saxena S., Kahandawala, M.S.P. and Sidhu, S. (2011) A Shock Tube Study of Ignition Delay in the Combustion of Ethylene, *Combustion and Flame* 158 1019-1031.
18. Gibbs, G.J., Calcote, H.F. (1959) Effect of Molecular Structure on Burning Velocity, *J. Chem. Eng. Data* 5: 226 - 237.
19. Egolfopoulos, F.N., Zhu, D.L., and Law, C.K. (1991) Experimental and Numerical Determination of Laminar Flame Speeds: Mixtures of C2 Hydrocarbons with Oxygen and Nitrogen, *The 23rd Symposium (International) on Combustion*, 471-478.
20. Dagaut, P. (2002) On the Kinetics of Hydrocarbons Oxidation from Natural Gas to Kerosene and Diesel Fuel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4: 2079-2094.

Application of Directed Relation Graph with Error Propagation for Reduction of Detailed Mechanisms of Hydrocarbons

ZHONG Fengquan¹ MA Sugang¹ CHEN Lihong¹ ZHANG Xinyu¹

(1 Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, C A S, No.15 Beisihuanxi Road, Beijing 100190, China)

Abstract In this paper, methodology of directed relation graph with error propagation (DRGEP) is described. With DRGEP with sensitivity analysis (SA), the detailed mechanism of ethylene containing 71 species and 395 steps is reduced to several mechanisms with different error thresholds. The 25 species and 131 steps mechanism is found to be accurate for the predictions of ignition delay time and laminar flame speed. The further reduced mechanism with less than 23 species, however, gives poor results and is no longer able to represent the correct reaction process. At the same time, a detailed mechanism for kerosene having 207 species and 1592 steps is reduced and the results show that the 72 species and 429 steps mechanism is capable of predicting correct

reaction properties compared to those of the detailed mechanism. The 63 species and 324 steps mechanism is not able to give correct results due to the loss of some critical radicals and elementary reactions. Thus, the present work is expected to be helpful for the application of kinetic mechanisms of hydrocarbons to numerical simulations of turbulent or supersonic combustion.

Keywords: reduced mechanism, hydrocarbons, directed relation graph, ignition delay time