

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.03.022

# 基于 DRGEP 和 CSP 方法的正癸烷骨架机理简化

张方<sup>1,2</sup>, 何加龙<sup>1</sup>, 熊绍专<sup>1,2</sup>

(1. 西南科技大学土木工程与建筑学院, 绵阳 621010; 2. 西南科技大学燃烧空气动力学研究中心, 绵阳 621010)

**摘要:** 采用基于误差的直接关系图法(DRGEP)和基于计算奇异摄动法(CSP)的重要性指标方法对由 119 个组分、373 个反应构成的正癸烷详细动力学机理进行简化, 得到了一个由 32 个物种、73 个反应组成的骨架机理. 通过将骨架机理点火延迟时间、主要物种浓度及熄火等的模拟结果与详细机理进行对比发现, 骨架机理能较好地再现详细机理的特点和燃烧特性. 为进一步提高流动方程组与化学反应动力学模型耦合求解的计算效率, 提供了一个较好的机理模型; 也为先进发动机燃烧室的性能评估和设计定型提供了坚实的理论基础.

**关键词:** 航空煤油; 正癸烷; 机理简化; 骨架机理

**中图分类号:** O65      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2019)03-0513-05

## Reduction of *n*-decane detailed combustion reaction mechanism based on DRGEP and CSP

ZHANG Fang<sup>1,2</sup>, HE Jia-Long<sup>1</sup>, XIONG Shao-Zhuan<sup>1,2</sup>

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;  
2. Research Center of Combustion Aerodynamics, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Based on the directed relation graph with error propagation (DRGEP) reduction method and the computational singular perturbation (CSP) importance index method, a detailed mechanism of *n*-decane with 119 species and 373 reactions was simplified. A skeletal mechanism with 32 species and 73 reactions was thus obtained. By comparing the ignition delay time, the concentration profile of important species and extinction simulation results with the detailed mechanism, we find the skeletal mechanisms could reproduce the characteristics of the detailed mechanism and give the combustion characteristics of *n*-decane. The development of these models represents a significant step toward coupling of chemical reaction kinetics with computational fluid dynamics, and is a good basis for improving computational efficiency.

**Keywords:** Kerosene; *n*-decane; Mechanism reduction; Skeletal mechanism

## 1 引言

近年来,航空燃料的数值模拟对提高燃烧效率,降低污染物排放以及优化发动机性能具有重要意义.但是由于航空煤油由数百种脂肪族和芳族

烃化合物组成,是一种成分非常复杂的燃料,直接构建航空煤油的详细反应动力学机理是难以实现的<sup>[1]</sup>.为了模拟航空燃料的燃烧,需要建立由一种或几种代表性碳氢化合物组成的简单燃料模型来替代实际的燃料.由于正癸烷的物理特性和化学

收稿日期: 2018-01-17

基金项目: 西南科技大学博士研究基金(14zx2148)

作者简介: 张方(1995-),女,硕士研究生,从事石油基燃料燃烧反应动力学、机理生成程序及机理简化的研究.

通讯作者: 熊绍专. E-mail: shaoruixiong@126.com

特性与航空煤油极其相似,故目前大多数学者主要采用正癸烷作为航空煤油的替代燃料来构建详细化学反应机理.但是即使是详细的反应机理,也含有数百上千种组分和反应,导致在数值模拟时形成了巨大的计算量.而且由于化学反应过程的特殊性,不同组分浓度和停留时间有着数量级上的差别,增大了求解计算的难度和稳定收敛性<sup>[2]</sup>.因此,为了能够在减少计算量的同时将反应动力学机理有效地应用于复杂流场的 CFD 模拟中,需要在详细机理的基础上进行简化.

与详细机理相比,在保持一定精度的情况下,骨架机理能大幅度缩短计算的时间.基于骨架的简化方法主要有灵敏度分析法(SA)<sup>[3]</sup>、主成分分析法(PCA)<sup>[4]</sup>、计算奇异摄动法(CSP)<sup>[5]</sup>和直接关系图法(DRG)<sup>[6]</sup>,以及基于直接关系图法发展出的 DRGEP<sup>[7]</sup>、DRGASA<sup>[8]</sup>、DRGEP<sup>[9]</sup>、PFA<sup>[10]</sup>等方法.目前已经有大量的学者进行了正癸烷骨架机理的研究.Sun 等人<sup>[10]</sup>采用路径通量法(PFA)和 DRG 方法分别构建了包含 54 个组分和 55 个组分的正癸烷骨架机理,并将两个骨架机理的点火延迟时间、层流火焰速度及火焰结构的模拟结果与详细机理进行了对比验证.Chang 等人<sup>[11]</sup>通过机理解耦的方法得到正癸烷 40 个组分和 141 步反应的骨架机理,经验证,该骨架机理在较宽的参数范围内的点火延迟时间、物种浓度分布和层流火焰速度与实验结果吻合良好.刘建文等人<sup>[12]</sup>则发展了一个包含 388 个组分和 2226 个反应的正癸烷详细机理,并使用 DRG 方法对其进行简化得到了包含 62 个组分和 422 步反应的骨架机理.钟北京等人<sup>[13]</sup>采用基于特征值分析的机理简化方法对由 118 个组分和 527 个反应构成的正癸烷详细机理进行简化得到了一个包含 70 个组分和 327 步基元反应的骨架机理,通过与实验结果对比发现,此机理能较准确的还原详细机理的燃烧特性.总体来看,目前国内外得到的正癸烷骨架机理仍然较为复杂,为了获得组分数和物种数更少的正癸烷简化机理,需对其进行更深入的研究.

本文采用 DRGEP 和基于 CSP 的重要性指标方法对 Honnet 等人<sup>[14]</sup>构建的正癸烷详细机理进行骨架简化.并对得到的骨架机理的点火延迟时间、预混燃烧下的物种浓度分布及熄火等燃烧特性进行模拟验证.

## 2 详细机理的选取

本文计划选用单组份正癸烷替代机理作为煤

油的详细机理,其中 Honnet 等人<sup>[14]</sup>构建的 119 组分、373 反应的机理经过点火延迟、层流火焰速度等实验数据的检验,能较好地重现正癸烷的燃烧特性.为了使得到的简化机理尺寸尽可能地小,本文对原来的详细机理进行了重新编辑,对核心机理进行了替换,对机理中 C5 以上子机理进行了集总并去除 PAH 物种及相关的反应后得到 75 组分、373 步的改进机理,经验证改进后的详细机理仍能较好地重现正癸烷的点火及燃烧特性(改进后的详细机理的验证结果见附件 1).故本文以改进后的详细机理作为研究对象,对其进行简化及验证.

## 3 方法介绍

### 3.1 DRGEP 简化方法

2005 年, Lu 和 Law<sup>[6]</sup>提出了直接关系图法(DRG),该方法从组分分析出发,不需要求解雅克比矩阵,使机理简化的计算量与物种数目呈线性关系,具有简化效果好,原理简单,容易程序化等优点.但是 DRG 方法不能解决类似于 A 和 C 没有直接关联,但 C 和中间组分 B 相关,且 B 和 A 又相关的情况.为解决此种情况, Pitsch 等人<sup>[7]</sup>提出了基于误差传播的直接关系图法(DRGEP).该方法既继承了 DRG 方法的优点又在原方法的基础上考虑了关系图中误差传递对组分依存关系评价的影响,修改了机理中各组分之间的直接关系系数.具体描述如下:

$$r_{AB} = \frac{\left| \sum_{i=1, I} v_{A, i} \omega_i \delta_{Bi} \right|}{\max(P_A, C_A)} \quad (1)$$

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

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

式中,  $P_A$  和  $C_A$  分别为组分 A 的生成率和消耗率.通过预先设置一系列重要组分和阈值  $\epsilon$ , 比较  $\epsilon$  与  $r_{AB}$  的大小, 当  $r_{AB} < \epsilon$  时表示组分 B 对 A 的影响可以忽略, 从机理中移除 B 不会引起 A 的较大误差, 可将相应的组分和反应去除; 当  $r_{AB} > \epsilon$  时, 则表示 B 对 A 的贡献足够大, 从机理中删除 B 会对 A 的预测产生较大误差, 路径关系将保留. 以此逐层将所有组分进行判断, 去除不重要组分及其反应方程, 构成骨架机理.

### 3.2 基于 CSP 重要性指标的方法

Lu 等<sup>[15]</sup>提出了基于 CSP 重要性指标的反应移除方法.此方法不将可逆反应的正逆反应分开,

而是作为一个反应进行计算, 因此可以准确判断能快速达到平衡状态的可逆反应的重要性. 判断反应重要性的指标( $I_{A,i}$ ) 定义如下:

$$I_{A,i} = \frac{|v_{A,i}\omega_i|}{\sum_{i=1,I} v_{A,i}\omega_i} \quad (4)$$

$I_{A,i}$  表示第  $i$  个反应对 A 物种的生成的归一化贡献值, 通过此方法进行简化时, 需要给定重要组分和阈值, 如果某个反应对所有物种的归一化贡献值均小于给定的阈值, 将作为冗余反应被删除.

### 3.3 强制性敏感度分析

强制敏感度分析方法可以获得重要反应对燃料燃烧性质的影响、简化过程对重要反应的影响等重要信息, 能检验简化机理的好坏, 从而用于机理优化及辅助简化方法的改进. 其描述如下<sup>[16]</sup>:

$$\% \text{Sensitivity} = \frac{\tau(2k_i) - \tau(k_i)}{\tau(k_i) \times 100\%} \quad (5)$$

式中,  $k_i$  为第  $i$  个反应的速率常数(指前因子),  $\tau(2k_i)$  为第  $i$  个反应的速率常数加倍时的点火延迟时间,  $\tau(k_i)$  为反应速率常数不变时的点火延迟时间. 因此, 灵敏度的正值意味着当反应速率  $i$  加倍时点火延迟时间变长, 反之, 会缩短点火延迟时间.

## 4 骨架机理的构建及其验证

### 4.1 骨架机理的构建

首先采用 ReaxRed<sup>[17]</sup> 自动简化程序中的骨架简化方法 DRGEP 去除多余的组分及反应. 简化过程中, 将  $\text{NXC}_{10}\text{H}_{22}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  作为重要组分, 设定当量比分别为 1.0、2.0, 初始温度为 1000、1200、1400、1600 K, 压力条件为 1、10 atm. 图 1 给出了通过自动简化程序得到的不同阈值下的骨架机理组分数及不同骨架机理计算点火延迟时间的平均误差. 当阈值在 0.20 时得到的骨架机理物种数较少且误差在控制范围内(30%), 同时, 在 0.20 附近时随着阈值变大误差迅速增加, 故选取在阈值为 0.20 时得到的包含 32 个组分、121 个反应的骨架机理作为进一步简化的机理. 接着选取阈值为 0.143, 并将 32 个物种的骨架机理中的所有组分设定为重要组分, 采用基于 CSP 重要性指标的方法去除了 48 个不重要的反应, 最终得到的骨架机理包含 32 个组分、73 步反应, 且与详细机理的最大点火相对误差为 26.4%, 平均点火误差为 15.2%.

敏感度分析方法可以判断机理模型中的关键反应, 本文对点火延迟进行敏感度分析, 从而判断

对点火延迟时间起关键作用的反应. 数值为正的敏感度系数意味着相关反应对点火延迟具有抑制作用; 相反, 负值的敏感度系数具有促进作用. 图 2 给出了详细机理和骨架机理在初始温度为 1200 K, 压力为  $1.0 \times 10^5$  Pa 及不同当量比条件下, 分别进行点火模拟得到的具有较大敏感系数的重要反应. 从图 2 可见, 在不同当量比情况下促进正癸烷点火燃烧的最重要的反应总是  $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$ , 在所有反应中对点火延迟具有较大的促进作用. 而且涉及一些小分子和 OH、H 及 O 等自由基参与的反应也在正癸烷点火燃烧中起重要作用. 另一方面,  $\text{NXC}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} = \text{SXC}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}$  反应在骨架机理和详细机理得到的结果中具有最大的敏感度值.

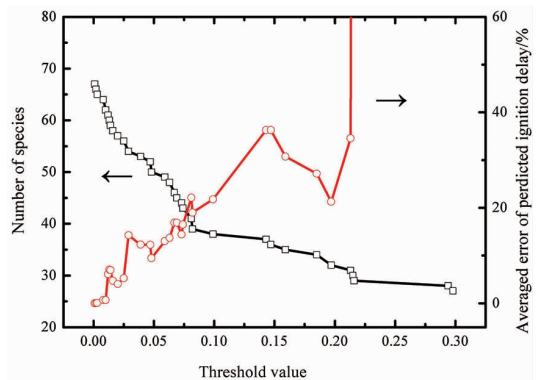


图 1 不同阈值得到的骨架机理的物种数和点火延迟时间的平均误差  
Fig. 1 Number of species in skeletal mechanism generated by DRGEP as a function of threshold values and the averaged error of predicted auto-ignition delay of the skeletal mechanisms

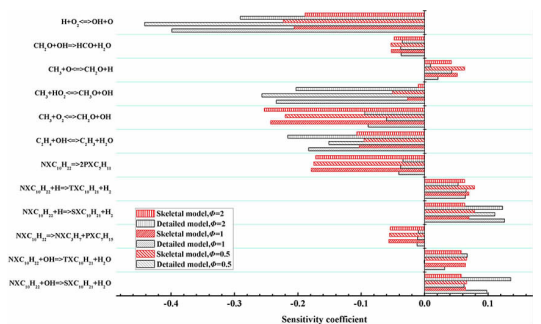


图 2 正癸烷骨架机理与详细机理在不同当量比下的敏感度分析对比  
Fig. 2 Results of sensitivity analysis of detailed mechanism and skeletal mechanism for  $n$ -decane/air mixture with constant pressure and different equivalence ratio

### 4.2 骨架机理的模拟验证

为验证骨架机理有效性, 采用 Chemkin-PRO

对详细机理和骨架机理在不同条件下的点火延迟时间进行了模拟对比,如图 3 所示. 图 3 通过对比两种机理在不同的初始压力(1、12、50 atm)与不同的当量比(0.5、1.0、2.0)下的点火延迟时间随温度的变化趋势的模拟发现,在当量比为 1.0、不同初始压力条件下,骨架机理的模拟结果与详细机理拟合情况最好,两者的数值非常接近. 当量比为 0.5 和 2.0 时,在压力为 12 和 50 atm 时两种机理的模

拟结果同样非常接近,只是在压力为 1 atm 时模拟结果出现偏差,但是此误差在可接受范围内,可以认为骨架机理在较宽的参数范围内获得的点火延迟模拟结果与详细机理吻合情况良好,较好地反映了温度对点火延迟时间的影响. 但是由于本文主要研究正癸烷的高温燃烧机理,且简化时抽样的反应状态点是高温的反应条件,故此骨架机理不适用于起始温度较低或压力过高的情况.

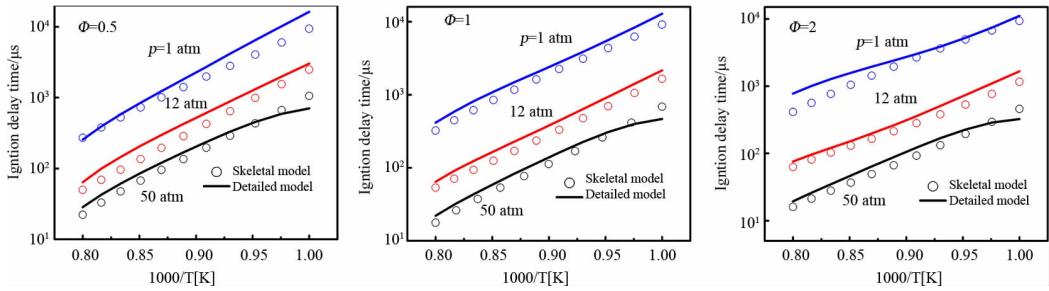


图 3 正癸烷在不同初始压力、不同当量比下的详细机理与骨架机理点火延迟时间模拟结果对比  
Fig. 3 Ignition delay time of *n*-decane under different equivalence ratios and different pressures by detailed mechanism and skeletal mechanism

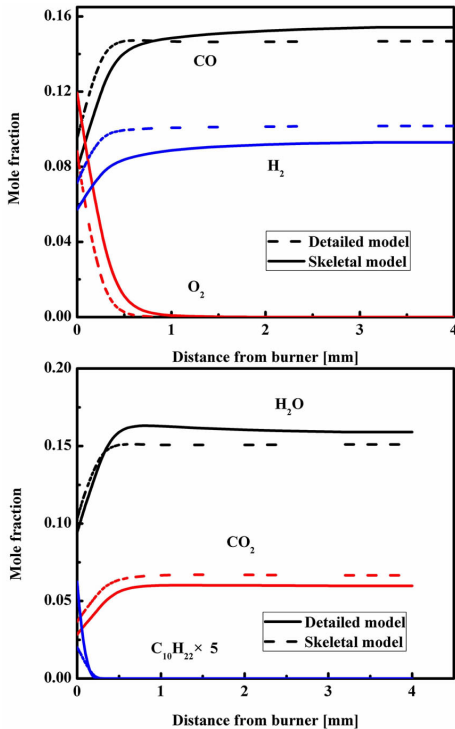


图 4 正癸烷预混燃烧下各组分浓度的变化趋势  
Fig. 4 Major species concentrations for premixed combustion of *n*-decane/air from the detailed mechanism and skeletal mechanism

图 4 给出了在预混燃烧下主要反应物与生成物的物种浓度的对比. 可以看出,采用骨架机理计算得到的反应物摩尔分数随火焰高度的变化趋势与详细机理的结果吻合较好. 计算得到的氧气摩

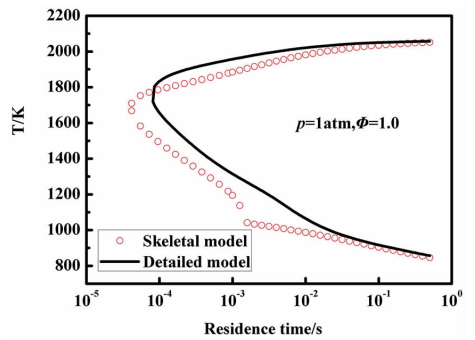


图 5 PSR 模拟骨架机理与详细机理在 300 K、1 atm 下不同滞留时间下温度曲线的比较

Fig. 5 The temperature profiles of PSR at different residence time for the *n*-decane/air mixture, calculated with detailed mechanism and skeletal mechanism.

尔分数在数值上略低于实验值,但其随火焰高度的整体变化趋势与详细机理的模拟结果基本吻合. 而主要生成物  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  的摩尔分数在整体趋势上与采用详细机理计算得到的结果基本一致,且在数值上差异较小. 同时,为了验证骨架机理在熄火条件下的应用,图 5 给出了采用全混流反应器模拟的两种机理滞留时间和温度的关系曲线,模拟中进气温度为 300 K,压力为 1 atm. 从图 5 可见,骨架机理在高温区域得到的计算结果与详细机理符合较好,在低温区域存在一些误差,但是仍然有部分数据点与详细机理高度重合,同时两者在趋势走向上保持一致.

从上述分析可以看出,简化得到的正癸烷骨架

机理与详细反应机理计算所得到点火延迟时间吻合情况较好。同时通过骨架机理模拟得到的预混燃烧物种浓度和 PSR 模拟与详细机理模拟结果在整体变化趋势上吻合且数值误差较小, 说明简化所建立的正癸烷骨架机理能较好地描述正癸烷着火和燃烧的动力学特性。

## 5 结 论

本文采用基于误差传播的直接关系图法 (DRGEP) 基于 CSP 的重要性指标方法对正癸烷详细机理进行简化, 得到了包含 32 组分、73 个反应的正癸烷骨架机理, 并对此机理的点火延迟时间、预混燃烧下主要物种浓度及不同滞留时间下的温度分布进行了动力学模拟, 得到的结果在较宽的参数范围内与详细机理吻合良好, 说明此骨架机理模型能较好地再现正癸烷详细机理的燃烧特性。此骨架机理模型不仅可以进一步提高流动方程组与化学反应动力学模型的耦合求解的计算效率, 也为先进发动机燃烧室的性能评估和设计定型提供了坚实的理论基础, 具有较好的工程应用前景。

### 参考文献:

- [1] Dagaut P, Cathonnet M. The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling [J]. *Prog Eng Combust Sci*, 2006, 32: 48.
- [2] Lu T, Law C K. Toward accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations [J]. *Prog Eng Combust Sci*, 2009, 35: 192.
- [3] Rabitz H, Kramer M, Dacol D. Sensitivity analysis in chemical kinetics [J]. *Ann Rev Phys Chem*, 1983, 34: 419.
- [4] Vajda S, Valko P, Turanyi T. Principal component analysis of kinetic models [J]. *Int J Chem Kinetics*, 1985, 17: 55.
- [5] Lam S H, Goussis D A. The CSP method for simplifying kinetics [J]. *Int J Chem Kinetics*, 1994, 26: 461.
- [6] Lu T, Law C K. A directed relation graph method for mechanism reduction [J]. *Proc Combust Inst*, 2005, 30: 1333.
- [7] Pepiot-Desjardins P, Pitsch H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms [J]. *Combust Flame*, 2008, 154: 67.
- [8] Zheng X L, Lu T F, Law C K. Experimental counterflow ignition temperatures and reaction mechanisms of 1, 3-butadiene [J]. *Proc Combust Inst*, 2007, 31: 367.
- [9] 乔瑜, 徐明厚, 姚洪. 基于敏感性分析的甲烷反应机理优化简化 [J]. *华中科技大学学报: 自然科学版*, 2007, 35: 85.
- [10] Sun W, Chen Z, Gou X, *et al.* A path flux analysis method for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms [J]. *Combust Flame*, 2010, 157: 1298.
- [11] Chang Y, Jia M, Liu Y, *et al.* Development of a new skeletal mechanism for *n*-decane oxidation under engine-relevant conditions based on a decoupling methodology [J]. *Combust Flame*, 2013, 160: 1315.
- [12] 刘建文, 熊生伟, 马雪松, 等. 正癸烷燃烧详细反应机理的构建及简化 [J]. *推进技术*, 2012, 33: 64.
- [13] 钟北京, 姚通, 文斐. 基于特征值分析的正癸烷骨架和总包简化机理 [J]. *物理化学学报*, 2014, 30: 210.
- [14] Honnet S, Seshadri K, Niemann U, *et al.* A surrogate fuel for kerosene [J]. *Proc Combust Institute*, 2009, 32: 485.
- [15] Lu T, Law C K. Strategies for mechanism reduction for large hydrocarbons: *n*-heptane [J]. *Combust Flame*, 2008, 154: 153.
- [16] Weber B W, Kumar K, Zhang Y, *et al.* Autoignition of *n*-butanol at elevated pressure and low-to-intermediate temperature [J]. *Combust Flame*, 2011, 158: 809.
- [17] 李树豪, 刘建文, 李瑞, 等. 碳氢燃料燃烧机理的自动简化 [J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36: 1576.

### 引用本文格式:

中 文: 张方, 何加龙, 熊绍专. 基于 DRGEP 和 CSP 方法的正癸烷骨架机理简化 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2019, 56: 513.

英 文: Zhang F, He J L, Xiong S Z. Reduction of *n*-decane detailed combustion reaction mechanism based on DRGEP and CSP [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2019, 56: 513.