

基于敏感性分析和准稳态假设简化详细反应机理^{*}

林志勇,周 进,黄玉辉

(国防科技大学 航天与材料工程学院,湖南 长沙 410073)

摘 要 发展了一套基于敏感性分析和准稳态假设来简化复杂化学动力学机理系统的方法。采用等压均相反应器燃烧模型和详细化学动力学机理计算特定工况下的自然燃过程。通过对详细机理计算结果的敏感性分析后删除其中的冗余组分和冗余反应,简化得到基干反应模型。再找出基干机理中反应速率较快,浓度较低的组分假定为稳态组分,使用准稳态假设方法简化得到总包反应模型。最后以甲烷燃烧的 GriMech1.2 详细机理为例分析得到了简化机理并计算了着火延迟时间,与详细机理所得的结果进行比较验证,得到了较好的结果。

关键词 机理简化 敏感性分析 准稳态假设 着火延迟

中图分类号 V434.1 **文献标识码** A

Simplification of Detailed Reaction Mechanism Based on the Sensitivity Analysis and Quasi-steady State Assumption

LIN Zhi-yong, ZHOU Jin, HUANG Yu-hui

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract A method based on the sensitivity analysis and quasi-steady state assumption was systematically developed in this paper to simplify complex reaction mechanisms. A constant pressure homogeneous reactor model and a detailed reaction mechanism were adopted to calculate the auto-ignition process under the interested condition. Then the result obtained with the detailed mechanism was analyzed through the sensitivity analysis and the redundant species and reactions were identified and deleted from the detailed mechanism to form the skeletal mechanism. After that, the quasi-steady state species (QSSS) which were very small and fast were also found from the skeletal mechanism. The global reaction mechanism was derived with some matrix relations from the skeletal one. Finally, the detailed mechanism GriMech1.2 for methane oxidization was simplified to form skeletal and global mechanism as an example, and the result was validated with a comparison with the one obtained with the detailed mechanism.

Key words mechanism simplification ; sensitivity analysis ; quasi-steady state assumption ; ignition delay

为了分析燃烧过程中精细的流场结构和污染物的生成,需要采用较为详细的化学动力学反应模型^[1]。但是直接使用详细反应计算需要花费很大的机时和内存,另外由于化学反应的时间尺度很小,求解问题的刚性非常强,使得求解变得更加低效,特别是在湍流燃烧模拟中直接使用详细反应几乎不可能。所以在很多情况下需要对反应模型进行简化,一方面要求能反映出所关心问题的本质,另一方面能减少计算量和所需的内存,并降低问题的刚性^[1-2]。

自上世纪 90 年代起就开始发展机理简化的方法,至今仍然是热门课题。特别是在计算机辅助简化方面发展了一些局部机理简化的方法,比如 CSP 和 ILDM,这些方法都是基于对局部流场的分析得到的,虽然精度较高,但是计算量较大。目前机理简化主要有两种常用的方法,敏感性分析和稳态假设方法^[2-3]。敏感性分析是指对采用详细反应所得到的模拟结果进行敏感性分析,找出主要的与冗余的组分和反应,并进行简化得到详细机理的子机理,即基干反应^[4-5]。但是基干反应中仍然有大量的组分和反应。准稳态假设即是找出反应系统中浓度较低,反应相对较快的组分假定为稳态组分,这些组分的

^{*} 收稿日期 2006-06-23
基金项目 国家自然科学基金资助项目(10272111)
作者简介 林志勇(1978-),男,博士生。

浓度通过其他主要组分的浓度来得到,而只对主要组分求解微分方程。最后简化得到计算量更小的总包反应机理^[6]。本文综合了以上两种方法,发展了一套系统的机理简化方法。

1 分析验证模型

要对反应机理进行简化,首先需要建立一个燃烧模型并采用详细反应机理在特定的工况下得到反应过程,然后再对模拟结果进行敏感性分析,最后还需要一个燃烧模型来验证所得的简化反应。

文中采用了等压均相燃烧模型来分析验证简化反应模型。

$$\begin{cases} \frac{dY_k}{dt} = \frac{\dot{\omega}_k W_k}{\rho} \\ \frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\bar{\rho} \bar{c}_p} \sum_{k=1}^K (\dot{\omega}_k W_k h_k) \end{cases} \quad k = 1, \dots, K \quad (1)$$

式中, K 为组分的个数; T 为混合物的温度; Y_k 为第 k 种组分的质量分数; W_k 为第 k 中组分的分子量; h_k 第 k 种组分的焓值; ρ 和 $\bar{c}_p$ 分别为混合物的密度和等压比热容; $\dot{\omega}_k$ 为第 k 中组分的摩尔生成速率。采用 DVODE 求解程序包进行数值求解。

2 敏感性分析求基干机理

2.1 冗余组分判断

为了能够在很宽的工况下得到精确的燃烧过程与中间组分,详细反应会尽可能多地考虑组分。而在实际求解中为了减少计算量,可以通过分析来删除对特定问题影响不大的那些中间组分。

进行冗余组分判断前,先要找出一组反应中的关键组分,如主要的反应物和生成物,再通过以下方法来找出其他的重要组分和冗余。

$$b(j) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{d \ln p(i)}{d \ln c(j)} \right]^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{c(j)}{p(i)} \frac{dp(i)}{dc(j)} \right]^2 \quad (2)$$

式中, $p(i)$ 为关键组分 i 的反应速率, $c(j)$ 为需要进行重要性判断的组分 j 浓度, $b(j)$ 为组分 j 重要性判据参数,表示需要进行重要性判断的组分 j 的浓度变化,对所有关键组分生成率的影响程度,这样找出 $b(j)$ 值相对较小的那些组分 j 为冗余组分。冗余组分个数根据简化机理的精度要求来确定。然后删除所有冗余组分以及包含此组分的反应,建立初步的基干反应。

2.2 冗余反应判断

以上所建立的基干反应中,仍然有大量的反应对整个反应过程影响较小,需要进行进一步简化。文中建立了反应对组分生成速率的敏感性矩阵式(3)进行分析,

$$F_{ij} = \frac{k_j}{p_i} \frac{\partial p_i}{\partial k_j} = \frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln k_j} \quad (3)$$

式中, F_{ij} 表示第 i 种组分的生产速率对第 j 个基元反应的反应速率的敏感性,它在一定程度上说明了反应 j 对组分 i 的重要性。最后通过求解由此矩阵所构成的矩阵 $F_{ij}^T F_{ij}$ 的特征值与特征向量的大小来判定反应 j 对整个系统的影响程度^[2],找出删除那些对应于较小的特征值和特征向量的反应,删除反应的个数根据所需要的简化机理的精度来确定。

3 准稳态方法构建总包反应机理

3.1 准稳态组分判断

建立总包反应机理前需要先找出系统中的准稳态组分。其判断标准为反应快,在整个反应过程存在的浓度相对较小,即满足以下的标准^[9]:

$$X_k \frac{|\dot{\omega}_k^p - \dot{\omega}_k^c|}{\max(|\dot{\omega}_k^p|, |\dot{\omega}_k^c|)} = \delta \quad (4)$$

式中, X_k 是第 k 种组分的摩尔分数, $\dot{\omega}_k^p, \dot{\omega}_k^c$ 分别为其生成和消耗速率。阈值 δ 需要根据所建立反应模型的精度要求来调整。

3.2 准稳态假设方法及总包机理建立

要从组分生成速率的微分方程中删除准稳态组分, 需要对每个组分找出一个反应, 这些反应需要满足两个条件, 所有反应中准稳态组分前的系数构成的矩阵为可逆; 另外每个反应相对于剩下的反应必须为快速反应, 这样总体的反应速率就是由剩下的反应来控制。最后通过对反应系数所组成的矩阵进行一系列运算得到组分的生成速率^[8-9]。

4 机理简化与验证

以甲烷氧化的详细反应机理 Grimech1.2 为例进行简化并对结果进行验证分析。最后简化得到 17 组分的 12 步总包反应见表 1, 各个总包反应速率由基元速率线性组成。

表 1 简化后总包表达式

Tab.1 Global reaction expression

$H_2 + O \Rightarrow H + OH$	$O_2 + C_2H_4 \Rightarrow H + CH_3 + CO_2$
$O + HO_2 \Rightarrow O_2 + OH$	$O_2 + C_2H_6 \Rightarrow OH + CH_3 + CH_2O$
$O + CH_3 \Rightarrow H + CH_2O$	$H + O_2 \Rightarrow HO_2$
$O + CH_4 \Rightarrow OH + CH_3$	$H + O_2 \Rightarrow O + OH$
$O_2 + CH_2O \Rightarrow H + OH + CO_2$	$OH + H_2O \Rightarrow H_2 + HO_2$
$O + CH_3OH \Rightarrow H + OH + CH_2O$	$H_2 + CO_2 \Rightarrow H_2 + O + CO$

4.1 简化机理计算时间分析

表 2 中比较了详细机理、基干机理和总包反应机理的规模, 并使用等压均相燃烧模型对着火延迟时间进行计算以及所需计算时间的比较。计算初始工况为: 温度 1100K, 压力 1atm, 组分摩尔分数: H_2 为 0.2, O_2 为 0.5, N_2 为 0.37, CH_4 为 0.2。

表 2 详细机理和简化机理比较

Tab.2 Comparison of ignition delay with detailed and reduced reaction

机理类型	详细机理 (Grimech1.2)	基干机理	总包机理
反应个数	177	77	12
组分个数	32	25	17
着火延迟时间 (ms)	1.59	1.57	1.49
算例机时 (s)	56	42	29

基干机理和详细机理所得到着火延迟时间非常一致, 总包机理所得到误差也在 6% 左右。另外可以看出由于简化机理考虑的反应个数和组分个数减少, 所需的计算机时明显减少。

4.2 简化反应计算结果分析

为了分析简化机理在不同条件下的适用性, 分别在不同的当量比、富燃和富氧工况下采用详细机理和简化机理对甲烷的着火延迟进行分析, 计算的燃烧模型为均相等压燃烧模型。

计算压力和温度分别为 1atm, 1200K, 其组分摩尔分数见表 3。

表 3 三工况比较分析

Tab.3 Three cases with different equivalence ratio for simulation of ignition delay

工况	油气当量比	CH ₄	H ₂	O ₂	N ₂
A(当量比)	1	0.1575	0.1575	0.3937	0.2913
B(富油)	2.5	0.2062	0.2062	0.2062	0.3814
C(富燃)	0.625	0.1031	0.1031	0.4124	0.3814

图 1 为工况 A 当量比为 1 的混合物采用三种反应模型得到的主要燃烧产物 H_2O , CO , CO_2 的浓度随时间发展过程的比较。可以看出三种组分生成时间上有明显的先后顺序,先是 H_2O , 然后是 CO , CO_2 , 这主要是由于氢活性最大,而碳氢燃料的氧化则是先生成 CO , 再氧化成 CO_2 。从另一方面来看,由于氢的活性最大,对混合物的着火过程起到了很关键的作用,所以简化后所得的基干机理中保留了更多的氢氧反应通道及其相关的中间产物。

比较图 1 中详细和简化反应所得的结果还可以看出基干机理得到的组分浓度及变化趋势与详细机理非常符合,而总包机理在时间延迟上有较小的差别,但总体上能得到一致的分布。

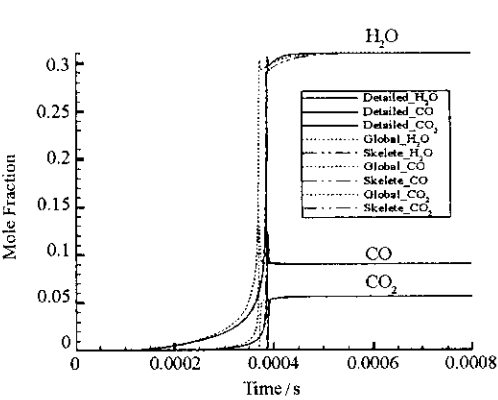


图 1 工况 A 主要组分含量随时间变化
Fig. 1 Mole fraction vs. time for case A

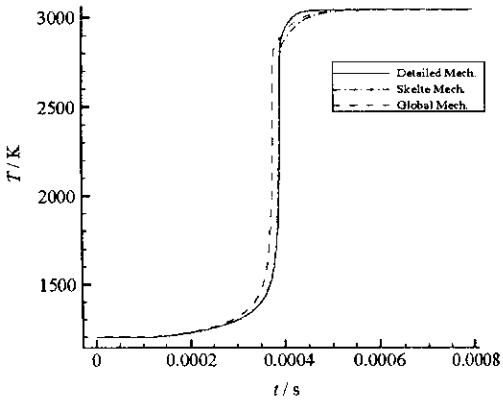


图 2 工况 A 温度随时间变化
Fig. 2 Temperature profile vs. time with different reaction model for case A

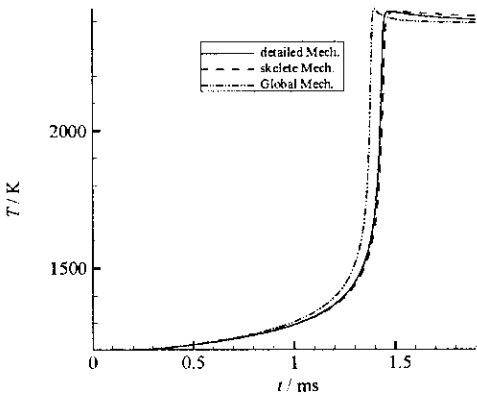


图 3 工况 B 温度随时间变化
Fig. 3 Temperature profile vs. time with different reaction model for case B

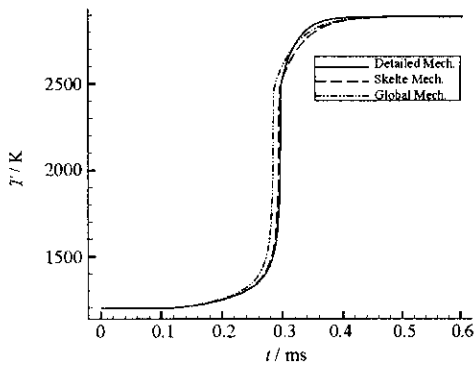


图 4 工况 C 温度随时间变化
Fig. 4 Temperature profile vs. time with different reaction model for case C

图 2~图 4 采用详细和简化机理分别计算了工况 A,B,C 所得到的温度随时间变化的比较。可以看出,简化机理能在较宽的油气比范围内模拟混合物的着火延迟时间和着火过程。进一步分析可知图 3 的富燃工况、总包机理和详细机理模拟误差比其他工况下得到的偏大,并且在达到平衡时两者有稍微差别。这主要是由于在建立总包反应模型中,选取的渐进稳态组分大多数为碳的燃烧中间产物,这些组分在当量恰当比或富氧情况下含量极低,所以对着火过程的影响很小,而对于富燃工况,这些组分的含量相对较高,并且对着火过程起到一定的作用。

以上的分析还可以从图 5 和图 6 比较中进一步验证,其分别为采用详细反应机理得到富燃工况 B 和富氧工况 C 自燃过程中的中间产物 C_2 的含量,通过分析可知,在着火前,两者的中间产物变化趋势基本一致,但是在着火开始后相差较大,中间产物 C_2H_2 在富燃工况占了很大的比例,甚至在趋向于平衡后仍然保持着相对较高的浓度。而在渐进稳定总包简化中, C_2H_2 等一些组分被选作稳态组分,这就导致了图 3 中的误差。

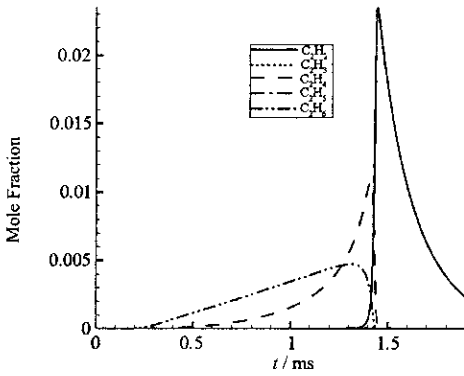


图5 工况B详细机理得到中间产物随时间变化

Fig. 5 Medial species profile vs. time with detailed reaction model for case B

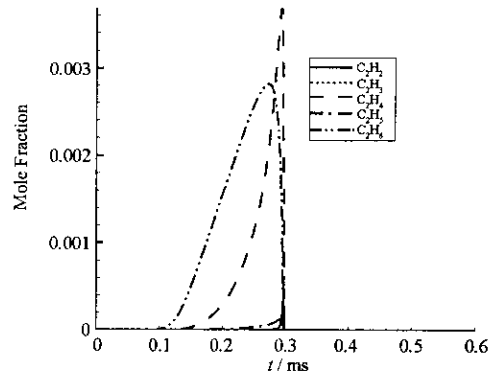


图6 工况C详细机理得到中间产物随时间变化

Fig. 6 Medial species profile vs. time with detailed reaction model for case C

5 结论

发展了一套基于敏感性分析和渐进稳态假设进行机理简化的方法,并以详细的甲烷燃烧机理 GriMech 1.2 为例进行了分析说明,简化得到了甲烷/氢气/氧气燃烧的基干机理和总包机理。通过与详细机理计算结果的比较可知简化机理能得到较为精确着火延迟、火焰温度以及重要组分的浓度分布。同时简化的机理明显地减少了计算量。

通过对不同工况下得到的着火延迟和中间产物分析可知,简化机理的计算精度与简化它的计算工况密切相关。因此简化时需要综合考虑机理使用时的工况范围。另一方面,如果考虑的工况范围过大,则导致机理规模难以大量降低。所以需要在保证精度的范围内尽可能地简化机理。

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 Systems[J]. Prog. Energy Combust. Sci., 21: 25-107, 1995.
- [3] 陈义良, 龙刚, 李艺. 燃料氧化反应动力学机理简化的研究进展[C]//工程热物理会议, 2000.
- [4] 董刚, 刘宏伟, 陈义良. 通用甲烷层流预混火焰的半详细化学动力学机理[J]. 燃烧科学与技术, 8(1): 44-48, 2002.
- [5] 钱炜祺. 用灵敏度法简化化学反应动力学模型[J]. 空气动力学报, 22(1): 88-92, 2004.
- [6] 肖保国, 钱炜祺, 杨顺华, 等. 碳氢燃料点火延迟的简化化学动力学模型[C]//2005 冲压发动机技术交流会, 2005.
- [7] 董刚, 任祝宴, 陈义良. CH_4 /空气含氮燃烧的 14 步简化机理[J]. 燃料化学学报, 31(1): 39-43, 2003.
- [8] Chen J Y. A General Procedure for Constructing Reduced Reaction Mechanisms with Given Independent Relations [J]. Combust Sci and Tech., 57(123): 89-94, 1988.
- [9] Chen J Y. Development of Reduced Mechanisms for Numerical Modelling of Turbulent Combustion [C]//Workshop on "Numerical Aspects of Reduction of Chemical Kinetics", CERMICS-ENCP Cite Descartes-Champus sur Marne, France, 1997.

