

利用敏感性分析方法简化的贫燃甲烷氧化反应机理*

马承飏, 林其钊

(中国科学技术大学 工程科学学院, 安徽 合肥 230027)

摘要:以 grimech 3.0 详细反应动力学机理为基础, 计算贫燃甲烷氧化时各个基元反应对关键中间组分的生产与消耗的贡献, 并利用敏感性分析的方法研究甲烷氧化过程中各基元反应对整体反应速率的贡献程度。在确定主反应路径的前提下, 构建包含 16 种组分、31 步反应的甲烷氧化的简化反应动力学机理, 并与详细机理做比较。该简化机理主要适用于当量比在 0.2 以下的极端贫燃工况。

关键词:简化机理; 敏感性分析; grimech 3.0

中图分类号:TK16 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-2486(2017)02-164-07

Reduced mechanism for lean-fuel methane oxidation through sensitivity analysis

MA Chengbiao, LIN Qizhao

(School of Engineering Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

Abstract: Production rate of important reactants was calculated through grimech 3.0 mechanism in methane oxidation. A sensitivity analysis was employed to determine important elementary reactions in oxidation. A reduced kinetics mechanism for lean methane oxidation was built, including 16 species and 31 steps. Simulation results based on the reduced mechanism were compared with the calculation results of grimech 3.0. The reduced mechanism is suitable for lean fuel condition at an equivalence ratio lower than 0.2.

Key words: reduced mechanism; sensitivity analysis; grimech 3.0

甲烷是在各种动力设备和石化工业中被广泛应用的燃料, 而且结构简单。对其氧化过程机理的研究非常丰富, 其中详细反应动力学机理包括 grimech 3.0 机理^[1]、Konnov 机理^[2]、Leads 机理^[3]、Williams 机理^[4]、Warnatz 机理^[5]等, 主要区别在于各机理关注的重点和适用范围不同。详细反应机理包含了大量的组分和基元反应, 且各个基元反应的反应尺度相差很大, 所导致的数值计算中的“刚性(stiffness)”问题, 使得详细机理对计算机速度和存储量要求很高, 在涉及复杂流场的耦合计算时, 往往不能满足需要^[6]; 而总包机理不包含中间组分状况。因此能够描述主要反应过程而不消耗过多计算资源的简化机理具有重要意义。

反应机理的简化首先要保证能准确地描述反应路径和反应物的燃烧特性, 在预测主要组分和反应速度上具有一定的精度。在此前提下, 尽量删去对反应过程没有明显影响的中间组分和基元

反应, 从而减少计算的时间和存贮量。目前, 反应机理简化的方法主要有两大类: 一类是通过敏感性分析得到各基元反应对反应过程的影响程度, 删去影响不大的组分和次要基元反应, 得到骨架机理, 从而降低机理复杂程度^[7]。该方法物理意义明确, 能指出详细机理的主要反应路径, 缺点是难以从数学和计算经济性角度给出最大程度的简化。另一类是利用数学手段简化反应机理, 对反应过程中量很少而反应时间尺度较大的组分做准稳态假设(Quasi-Steady-State Approximation, QSSA)^[8]。其浓度可以通过主要物质的浓度以模型推算, 不需要求解该组分的速率微分方程, 因此达到了减少求解方程数目、节约计算时间的目的。它包括奇异摄动理论^[9]、自适应列表法^[10]等方法。这类方法通用性强, 容易构建非常精简的简化机理, 缺点是简化机理中包含的反应不一定是物理意义上合理的关键中间反应, 而更接近于总包反应。

* 收稿日期: 2016-06-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51376171)

作者简介: 马承飏(1985—), 男, 江西万载人, 博士研究生, E-mail: macnbo@mail.ustc.edu.cn;

林其钊(通信作者), 男, 教授, 博士, 博士生导师, E-mail: qlin@ustc.edu.cn

根据这些机理简化方法,国内外研究者已构建了相当多 CH_4 氧化过程的简化机理。如 Yungster 等的 19 组分/52 步反应的简化机理模型,该机理被应用于超音速流动中的燃烧计算^[11];董刚等的含氮 18 组分/14 步反应的总包简化机理,该机理在良搅拌反应器和层流预混火焰的燃烧问题中进行了验证^[12];Toshimitsu 等的 14 组分/19 步反应模型,在验证该机理的同时考察了氢气和甲烷在超声速流场中的燃烧,用激光诱导荧光测量了 OH 浓度分布^[13];Kong 等的 23 组分/49 步反应模型,该机理主要考虑了高压和富燃料工况^[14];赵雪林等的 18 种组分/34 步反应的简化机理,该机理在柱塞流和定温反应器中对低浓度甲烷氧化进行了验证^[15]。各简化机理的适用范围和关注重点各不相同,除赵雪林等的机理外,大部分简化机理没有针对贫燃工况进行优化。

考虑煤层气处理等场合处于贫燃条件下的甲烷氧化,以 grimech 3.0 详细反应机理为基础,利用不同组分的生成速率计算、敏感性分析等方法研究不同浓度甲烷着火过程的特点及起主要作用的中间组分与反应路径以及在此基础上构建包含主要反应路径以及适用于甲烷贫燃条件下的简化反应动力学机理。

1 甲烷氧化的反应历程分析

在甲烷氧化过程中,虽然基元反应非常繁多,但通过已知的基元反应追踪其中 C、H、O 元素的转移过程,依然可以把握整个反应历程的主要分支。

1.1 采用的反应机理及平台

在众多甲烷氧化的详细化学反应动力学机理中,目前最为完整的是 grimech 3.0 机理,该机理有 53 种组分和 325 个基元反应,包含了甲烷氧化过程的几乎全部重要基元反应,同时也包括了氮氧化物生成机理。其采用的实验数据涵盖面广,温度范围为 1000 ~ 2500 K,压力范围为 0.001 3 MPa ~ 1 MPa,当量比范围为 0.1 ~ 5。机理包含了如丙烷等高碳链的碳氢燃料,可以用于甲烷添加少量其他碳氢燃料的氧化过程计算。但其他燃料的相关氧化机理都优化过,仅为甲烷的氧化过程服务,使其能够符合甲烷整体氧化速率的实验结果,而并不适用于计算主要成分为其他组分(如甲醇、丙烷等)的燃料的氧化过程。

由于此机理的应用普遍,且在贫燃条件下的有效性经过了验证^[16],接下来的反应路径分析和简化机理构建工作都以 GRI-Mech 3.0 机理为基

础。选择 Chemkin 4.1 作为反应过程的计算平台。Chemkin 是在燃烧领域广泛使用的一种化学反应动力学软件,为各种气相和表面反应提供了多种常见的反应器模型和简单规范的输入输出方式。计算时采用定容均匀搅拌反应器(Pefect-Stirred Reactor, PSR)模型进行数值模拟^[17]。PSR 模型忽略了反应器内部的温度、压力、组分分布,认为反应器内所有位置的物理化学性质都是一致的。

1.2 甲烷氧化的反应路径

在详细机理中追踪 C 元素在甲烷氧化中的依次转移过程,可以得到图 1 所示的反应路径。初始状态下甲烷/空气混合物中只存在 CH_4 一种含 C 组分,反应启动时几乎所有 C 的出路都是 CH_3 。而生成最终产物 CO_2 的反应结束阶段路径也是非常单一的,由 HCO 生成 CO,再由 CO 生成 CO_2 。在中间 C 元素从 CH_3 转移到 HCO 的阶段,是反应分支最多、最复杂的阶段。而 CH_3 还可能复合为更复杂的碳氢化合物,这个过程是可逆的。

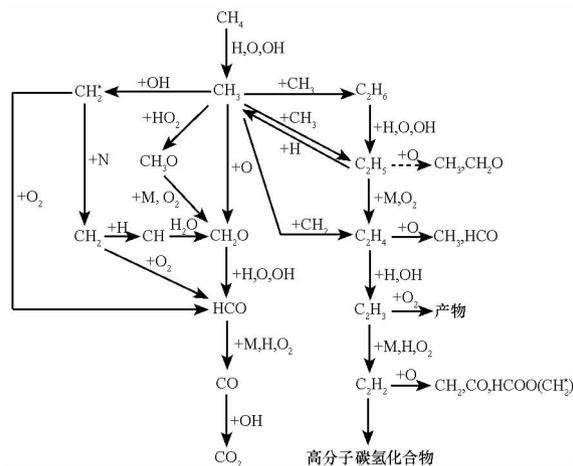


图 1 甲烷的主要氧化路径

Fig. 1 Main reaction paths of methane oxidation

O_2 在初始状态下是唯一的氧化剂,但 O 元素会由 O_2 转移到 O、OH 与 HO_2 中,它们比 O_2 活性高得多的氧化剂。三种高活性氧化剂中活性由强到弱的排序是 OH、O、 HO_2 。同一种组分与这三种氧化剂反应,与 HO_2 的反应活化能要比前两种高 2 ~ 3 个数量级,因此在三种氧化剂对同种中间产物进行氧化的支线反应路径竞争中, HO_2 处于劣势。但是,生成 HO_2 的基元反应活化能也大多比生成 OH 和 O 的反应低得多,如果初始温度不高,则得整个氧化过程中 HO_2 的生成速率会明显高于另外两种氧化剂。所以三种高活性的氧化剂都对氧化过程有重要影响,都很容易与其他组分反应,形成种类繁多的中间产物。

OH 作为活性最高的氧化剂,其生成和消耗过程可以体现着火过程反应分支竞争的部分特点。甲烷/空气混合物当量比为 1 对应的是 CH_4 物质的量浓度为 9.5%。考虑极端贫燃条件,图 2 为初始温度为 1500 K,甲烷/空气混合物中 CH_4 物质的量浓度为 0.5% 时对 OH 生成和消耗贡献较大的基元反应及对应的最大反应速率。大部分反应速率高的基元反应,反应物中必须同时有高浓度组分和高活性组分,在 OH 生成和消耗中贡献最多的几个基元反应:为 $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ 、 $2\text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_2$ 等,都是典型。 O_2 、 H_2O 、 CO 、 CH_4 等浓度较高的组分提供了充足的反应物,也就等于提供了充足的分子碰撞机会,而 OH、H、O 等性质活泼的基元则使反应可以很容易进行。

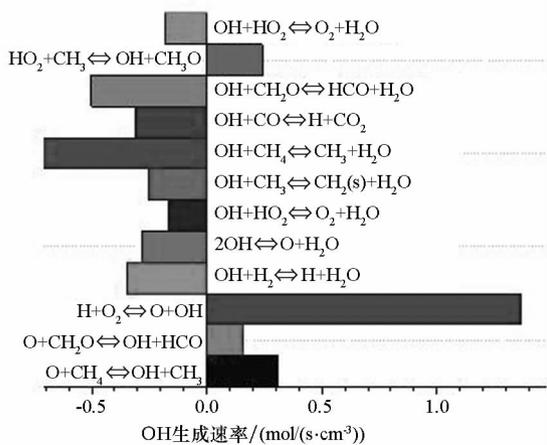


图 2 各基元反应的最大 OH 生成速率

Fig. 2 Maximum OH production rate of different elementary reactions

2 甲烷氧化简化机理的构建

机理简化需要正确地筛选对反应过程有重要影响的反应,单种活性组分的生成速率分析仅能考察各基元反应对某一种组分的生成/消耗的重要程度,而该基元反应对于整体反应速率的影响难以衡量。一个基元反应的影响不会局限于其反应物或生成物,如图 2 中的反应 $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$,参与反应的基元或者产物都没有 CH_4 ,但是 O 和 OH 都会和 CH_4 发生反应, $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ 这个基元反应的反应速率很显然会对 CH_4 的消耗速度产生影响。为了衡量各基元反应对不同参量,尤其是不直接相关的参量的影响,可以引入敏感性分析的方法。

2.1 甲烷氧化的敏感性分析

2.1.1 敏感性分析方法

敏感性分析的原理是:一个系统的某个参数

由多个输入参数共同作用决定时,保持其余因素不变,对其中一个参数施加一个小的扰动,观察所研究的参考变量受这个扰动影响的程度。对于一个随时间变化的系统,其描述可以如式(1)所示。

$$\frac{d\varphi}{dt} = F(\varphi, t; \alpha) \quad (1)$$

其中, α 和 φ 分别为这个系统的输入参数与状态变量。

那么该系统的一阶敏感性系数矩阵项表达式为:

$$w_{j,i} = \frac{\partial \varphi_j}{\partial \alpha_i} \quad (2)$$

对于一个化学反应系统,值得关注的是各个基元反应对整体反应过程的影响。因此,改变的输入参数应该是各基元反应的反应速率常数。而考察的参考变量可以是重要组分的浓度或者温度、压力等系统的宏观热物性状态参数。如果以系统中各组分的浓度 c_i 作为参考变量 φ ,则各基元反应的反应速率常数可以作为式(2)中的 α 。无量纲化后的局部敏感性系数矩阵项表达式为:

$$S_{j,i} = \frac{k_j}{c_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial k_j} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_j} \quad (3)$$

如果是以温度作为参考变量,则温度的敏感性分析结果为:

$$\frac{k_j}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial k_j} = \frac{\partial \ln T}{\partial \ln k_j} \quad (4)$$

如果需要考虑不止一个参考变量,则可以计算全局敏感性系数。计算全局敏感性系数是为了寻找对某几种参考变量同时有明显影响的反应,而不关心对于其中某个变量是正相关还是负相关,其定义为:

$$B_j = \sum_i \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial \ln k_j} \right)^2 \quad (5)$$

2.1.2 甲烷氧化的温度和浓度敏感性

考虑甲烷/空气混合物在常压(0.1 MPa)、贫燃条件下的氧化过程,在甲烷浓度为 1%、初始温度为 1500 K 时针对温度进行敏感性分析。以正负敏感性系数最高的基元反应为基准,所有敏感性系数绝对值大于其 1/10 的基元反应的敏感性系数如图 3 所示。需要指出的是,各个基元反应的敏感性系数达到峰值的时间并不相同。

对于 CH_4 浓度的各基元反应敏感性系数最大值如图 4 所示。可以发现不仅对这两种参量有影响的基元反应完全一致,而且基元反应之间的敏感性系数大小比例也非常相近。进一步计算 CO_2 、 H_2O 等组分的敏感性系数也有同样的结果。

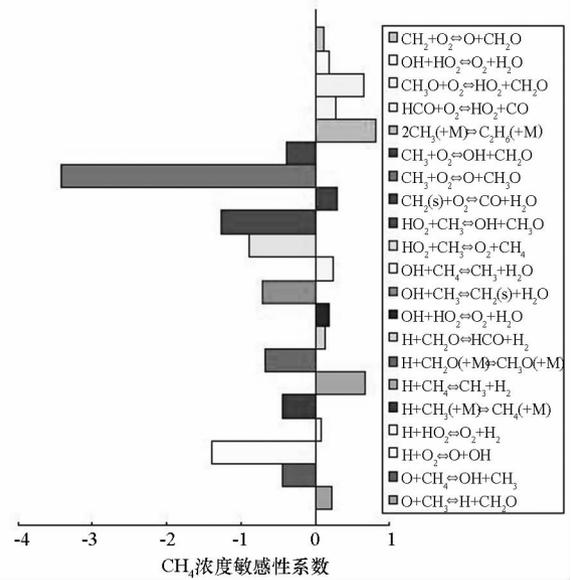
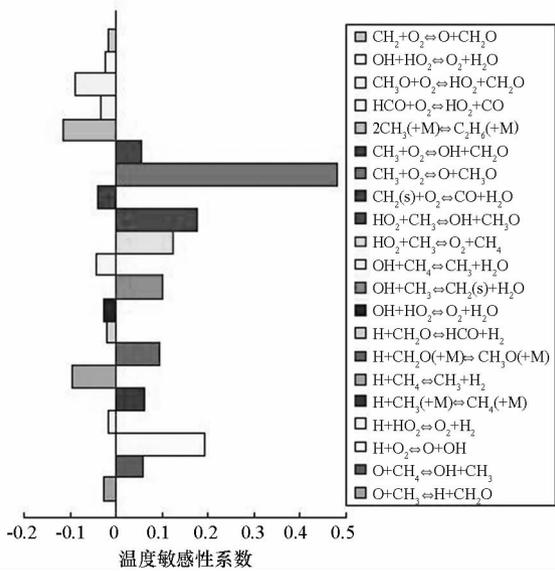


图 3 各基元反应最大温度敏感性系数

图 4 各基元反应最大 CH₄ 浓度敏感性系数

Fig. 3 Maximum temperature sensitivity results of different elemental reactions

Fig. 4 Maximum CH₄ concentration sensitivity results of different elemental reactions

这充分说明甲烷的氧化过程是一个相互关联非常密切的有机整体,氧化过程中包含的基元反应相互影响,对其中任何一种重要反应物或产物有重要影响的基元反应是一致的。

基于敏感性分析的结果,不同甲烷浓度条件下对甲烷氧化过程影响最大的基元反应见表 1,其对应的当量比范围为 0.53 ~ 0.053,基元反应按温度敏感性系数绝对值大小由大到小排列。

表 1 不同浓度工况甲烷氧化时对温度敏感性最高的基元反应

Tab. 1 Elemental reactions with highest temperature sensitivity coefficients in different methane concentration conditions

甲烷浓度 5%	甲烷浓度 1%	甲烷浓度 0.5%
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$
$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$	$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$
$2\text{CH}_3(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$	$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$
$\text{H} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{CH}_4$	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{CH}_4$
$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$	$2\text{CH}_3(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} (+\text{M})$
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$\text{OH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$
$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{CH}_4$	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} (+\text{M})$	$\text{OH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$
$2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{H} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$\text{O} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3$
$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$2\text{CH}_3(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$
$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{HCO}$	$\text{O} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3$	$\text{H} + \text{CH}_3(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(+\text{M})$

根据上面的结果,可以确定贫燃条件下甲烷的氧化过程中占主导地位的反应路径为 $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}$,其中 CH_3 也可以与 O_2 直接生成 CH_2O ,但这一反应在极端贫燃条件下的影响会减弱。其中对整体反应速率影响最大的反应步骤为 $\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}$ 。在所有工况下, $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$ 的敏感性系数都是最高的。

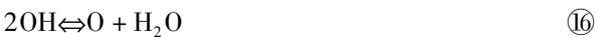
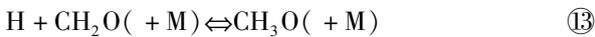
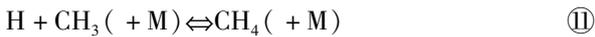
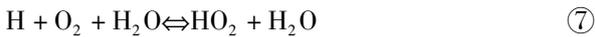
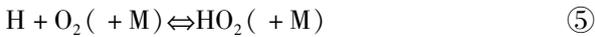
反应过程的氧化剂主要有 O_2 、 HO_2 、 O 、 OH 。 O_2 由于浓度极高,在反应路径中占有主要地位,但是 O_2 也是最难与其他组分发生反应的氧化剂, $\text{ICH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$ 决定整体反应速率的原因就是该反应为氧化过程的瓶颈。其他活性氧化剂的生成将促进整体反应速率的提高,而各种活性氧化剂的生成中影响最大的基元反应为 $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons$

O + OH, 该反应同时生成两个高活性氧化基元, OH 又可以与 CO 反应生成 H 补充该反应的消耗, 构成非常高效的高活性氧化剂增长循环。

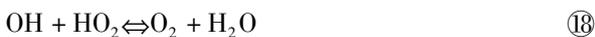
在主要反应路径之外, 有两个相对次要的分支路径。第一个主要分支路径为甲基的复合, 两个 CH₃ 会复合为 C₂H₆ 及 C₂H₅, 甲烷浓度较低的工况下相对重要的反应为 2CH₃(+M) ⇌ C₂H₆(+M)。这个路径会对甲烷氧化起到抑制作用, 生成的 C₂ 产物最终要通过 C₂H₄ 和 C₂H₃ 等的氧化过程回到主反应路径。第二个有影响的分支路径为 CH₃ 被 OH 氧化为 CH₂(s), 很大一部分 CH₂(s) 会自动转化为同素异形体 CH₂, 这两种组分很容易被氧化为 CH₂O 和 HCO, 因此这条分支反应路径整体上对氧化过程起到促进作用。从敏感性分析的结果来看, 甲烷浓度越低, 这两个分支反应的影响越弱。

2.2 简化机理的构建结果

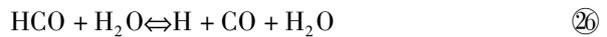
在甲烷浓度为 0.5% ~ 5%, 初始温度为 1400 ~ 2000 K 的范围内进行敏感性分析后, 进行简化机理的构建, 保留的基元反应按以下标准挑选。以 CH₃ + O₂ ⇌ CH₃O + O 为基准, 保留在整个考察的工况范围内温度敏感性系数最大值的绝对值大于其 20% 的基元反应; 对这些基元反应涉及的所有组分, 再一一分析其生成和消耗路径, 敏感性系数绝对值大于其 5% 的予以保留, 同时保证每一种组分都包括至少一个生成与消耗它的基元反应。在此标准下构建了包含下列基元反应的简化机理。



DUPLICATE



DUPLICATE

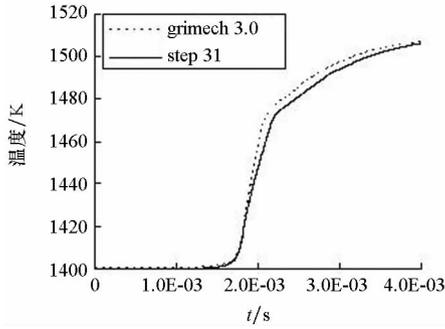


最终简化得到的包含 16 组分 31 步基元反应的简化动力学机理中所有反应速率相关参数均维持 grimech 3.0 机理的数据原状, 16 种组分中的 Ar、N₂ 不发生化学变化, 仅作为提供分子碰撞机会的组分起作用, 如在计算时有其他惰性组分还可根据需要替换或补充。该简化机理将重点放在 CH₃ 与 CH₂O 的氧化路径上, 对于甲烷氧化过程后期的 HCO 至 CO₂ 的反应路径做了较大程度的简化。另外, CH₃ 复合为 C₂H₆ 的反应尽管敏感性系数较高, 但引入的新组分在甲烷氧化过程中浓度较低, 重要程度不高, 而反应路径复杂, 且会继续引入其他新组分, 经权衡后简化机理不包括这一反应路径。经过精简后, 简化机理包含的基元反应仅为不到原来的 1/10, 组分数目不到原来详细机理的 1/3, 计算时间和存储空间可以节约 70% 左右。

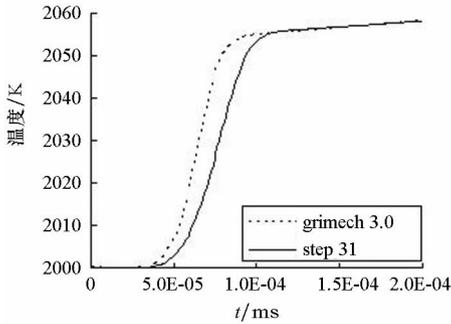
为验证简化机理的可用性, 在定容 PSR 模型中对甲烷浓度为 0.5% ~ 5% 时的着火过程进行模拟, 并与详细反应机理比较, 检验了简化反应机理对温度的计算结果。最高初始温度为 2000 K, 此时着火延迟已经低于 0.1 ms。最低的初始温度为 1400 K, 初始温度更低时 0.5% 浓度的甲烷将难以在短时间内发生反应。

甲烷浓度为 0.5% 时 31 步简化机理与 grimech 3.0 机理计算的着火过程温度变化如图 5 所示。两种机理计算结果基本吻合, 简化机理预测的着火延迟会略微晚于详细反应机理, 在初始温度 2000 K, 着火延迟非常短时相对差别会更明显。

简化机理对 OH、O 等浓度较高的中间组分的预测也与温度计算结果一样, 和 grimech 3.0 机理的模拟结果非常一致, 它们多为稳态组分或者仅含 H、O 元素的组分, 在整个反应过程中存在时间也比较长。图 6 为初始温度为 1500 K、甲烷浓度



(a) 初始温度为 1400 K 时的计算结果
(a) Results at initial temperature 1400 K



(b) 初始温度为 2000 K 时的计算结果
(b) Results at initial temperature 2000 K

图 5 0.5% 浓度甲烷着火时简化机理与详细机理计算得到的温度随时间变化

Fig. 5 Calculated temperature variations with time at 0.5% methane concentration through reduced and detailed mechanism

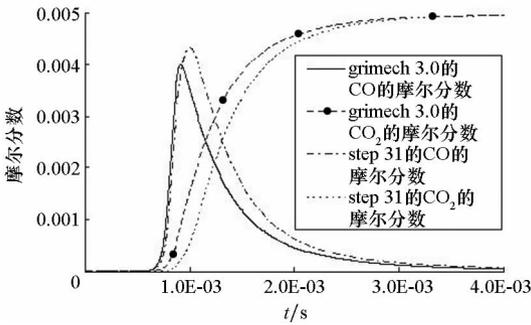


图 6 0.5% 浓度甲烷着火时简化机理与详细机理计算得到的 CO 与 CO₂ 摩尔分数随时间变化

Fig. 6 Calculated CO and CO₂ mole fraction variations with time at 0.5% methane concentration through reduced and detailed mechanism

0.5% 时 CO 与 CO₂ 随时间的变化情况。

但从 CH₃ 逐步氧化到生成 HCO 之间的含 C 组分浓度很低,通常简化机理的计算结果相对详细机理会略有偏差,图 7 为初始温度为 1500 K 时两种机理对 CH₃ 摩尔分数的预测结果,在浓度峰值上简化机理的预测值偏低。这些组分在单位时间内生成和消耗的摩尔分数往往比组分在此刻的

摩尔分数高得多,因此简化机理要想精确计算其浓度是比较困难的。

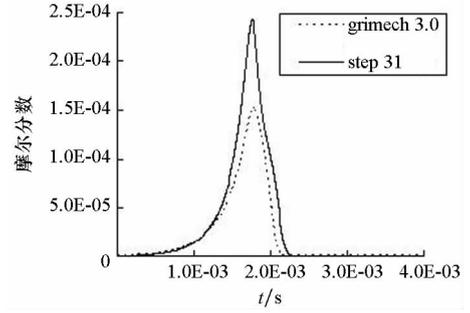
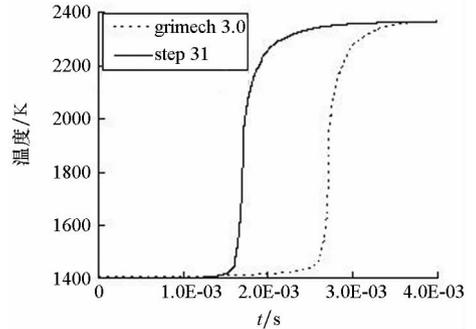


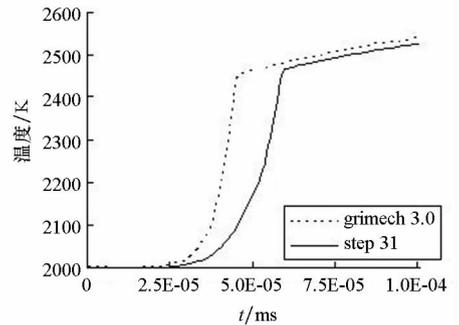
图 7 0.5% 浓度甲烷着火时简化机理与详细机理计算得到的 CH₃ 摩尔分数随时间变化

Fig. 7 Calculated CH₃ mole fraction variations with time at 0.5% methane concentration through reduced and detailed mechanism

甲烷浓度为 5% 时,详细机理与简化机理的着火过程温度计算结果如图 8 所示。可以看到这一浓度工况下简化反应机理的计算结果与 grimech 3.0 详细机理有较明显的区别,尤其是在低温条件下简化机理预测的着火延迟比详细机理



(a) 初始温度为 1400 K 时的计算结果
(a) Results at initial temperature 1400 K



(b) 初始温度为 2000 K 时的计算结果
(b) Results at initial temperature 2000 K

图 8 5% 浓度甲烷着火时简化机理与详细机理计算得到的温度随时间变化

Fig. 8 Calculated temperature variations with time at 5% methane concentration through reduced and detailed mechanism

的短得多。主要原因在于甲烷浓度较高时 CH_3 的浓度也随之提高,简化机理中忽略的甲基复合等抑制氧化的分支反应路径依然有较大的影响。而 CH_3 转化的主反应路径 $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$ 活化能较高,对温度比较敏感、温度较低时,该路径的反应速率不足,则其他反应路径的影响会增强。

经计算,如果要保证在温度低至 1400 K 条件下,简化反应机理与详细机理的计算结果仍比较一致,则要求甲烷浓度在 2% 以下。图 9 为初始温度为 1400 K,甲烷浓度为 2% 时简化机理与详细机理计算的温度变化,此时对应的当量比为 0.21,着火延迟差距大概在 10% 左右。

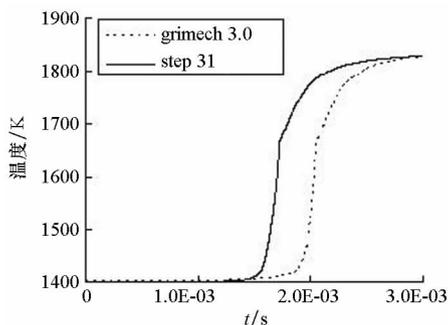


图 9 2% 浓度甲烷着火时简化机理与详细机理计算得到的温度随时间变化

Fig. 9 Calculated temperature variations with time at 2% methane concentration through reduced and detailed mechanism

3 结论

以 grimech 3.0 详细反应动力学机理为基础,计算了各个基元反应对关键基元的生产与消耗的贡献,并以敏感性分析的方法研究了甲烷氧化过程中各基元反应对整体反应速率的贡献程度。

分析表明,贫燃条件下甲烷氧化速率主要取决于 CH_3 的转化,主要的反应路径为 CH_3 被 O_2 氧化为 CH_3O 及 CH_2O 。 O 与 OH 等活性氧化剂的生成会对氧化过程起推动作用,在这方面影响最大的是 H 与 O_2 生成 OH 与 O 的链增长反应。

甲基复合为 C2 组分则是阻碍氧化过程的重要因素,这些反应的速率会因为甲烷浓度的减少而显著降低。而氧化反应路径因为 O_2 的浓度没有明显变化,所受影响不如甲基复合明显,存在着着火延迟时间会随甲烷浓度降低而缩短的现象。

在研究了甲烷氧化过程主要基元反应路径及影响后,依照敏感性分析结果及各组分的生成消耗路径,构建了包含 16 种组分、31 步反应的贫燃甲烷氧化的简化反应动力学机理。通过温度在 1400 ~ 2000 K,甲烷浓度在 0.5% ~ 5% 范围内的

校验该简化机理主要适用于当量比为 0.2 以下的极端贫燃工况,在温度较低、甲烷浓度较高时则着火延迟会比详细反应机理明显缩短。

参考文献 (References)

- [1] Frenklach M, Wang H, Goldenberg M, et al. GRI - MECH: an optimized detailed chemical reaction mechanism for methane combustion[Z]. 1995.
- [2] Konnov A A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion[Z]. Release 0.5, 2000.
- [3] Hughes K J, Turanyi T, Clague A R, et al. Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2001, 33(9): 513 - 538.
- [4] Li S C, Williams F A. NO_x formation in two-stage methane-air flames[J]. Combustion & Flame, 1999, 118(3): 399 - 414.
- [5] Wamatz J, Maas P D U, Dibble R W. Reaction mechanisms[J]. Combustion, 1996, 58(1): 250 - 251.
- [6] Miller J A, Kee R J, Westbrook C K. Chemical kinetics and combustion modeling [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1993, 41(41): 345 - 387.
- [7] Vajda S, Valko P, Turányi T. Principal component analysis of kinetic models [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2004, 17(1): 55 - 81.
- [8] Williams F A. Combustion theory [M]. United States; the Perseus Books Group, 1994.
- [9] Massias A, Diamantis D, Mastorakos E, et al. Global reduced mechanisms for methane and hydrogen combustion with nitric oxide formation constructed with CSP data[J]. Combustion Theory and Modelling, 1999, 3(2): 233 - 257.
- [10] Pope S B. Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation [J]. Combust Theory and Modeling, 1997, 1(1): 41 - 63.
- [11] Yungster S, Rabinowitz M J. Computation of shock-induced combustion using a detailed methane-air mechanism [J]. Journal of Propulsion & Power, 1994, 10(5): 609 - 617.
- [12] 董刚, 任祝寅, 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, 2003, 31(1): 39 - 43.
DONG Gang, REN Zhuyin, CHEN Yiliang. A 14-step reduced mechanism for methane/air combustion with no formation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(1): 39 - 43. (in Chinese)
- [13] Toshimitsu K, Matsuo A, Kamel M R, et al. Numerical simulations and planar laser-induced fluorescence imaging results of hypersonic reactive flows[J]. Journal of Propulsion & Power, 2015, 16(1): 16 - 21.
- [14] Kong A. Reduced kinetic mechanism of methane oxidation for rocket applications[Z]. 2015.
- [15] 赵雪林, 张力, 杨仲卿, 等. 低浓度甲烷均相燃烧动力学反应机理简化与分析[J]. 工程热物理学报, 2015(4): 901 - 906.
ZHAO Xuelin, ZHANG Li, YANG Zhongqing, et al. Simplified and analysis of the kinetics of homogeneous combustion of low concentration methane [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2015(4): 901 - 906. (in Chinese)
- [16] 王高峰. 基于激波管实验平台的甲烷燃烧化学动力学机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2008.
WANG Gaofeng. Chemical kinetics research on methane combustion based on shock tube experimental platform[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2008. (in Chinese)
- [17] Glarborg P, Kee R J, Grcar J F, et al. PSR: a fortran program for modeling well-stirred reactors: SAND 86-8209[R]. Sandia National Labs, 1986.