

DOI:10.16356/j.1005-2615.2020.01.017

## 酚醛树脂热解产物高温燃烧详细化学反应机理简化

王丽燕<sup>1</sup>, 王振峰<sup>1</sup>, 陈伟华<sup>1</sup>, 檀妹静<sup>1</sup>, 袁野<sup>1</sup>, 纪兵兵<sup>2</sup>

(1. 中国运载火箭技术研究院空间物理重点实验室, 北京, 100076; 2. 北京宇航系统研究所, 北京, 100076)

**摘要:** 针对流动/酚醛树脂热解产物燃烧耦合数值模拟过程中使用详细化学反应机理带来的数值刚性问题, 以保证计算精度要求, 对酚醛树脂热解产物详细化学反应动力学模型进行简化研究。选取 Chemkin-Pro 中的良搅拌反应模型, 对由 53 种组分 325 个基元反应组成的甲烷掺氢气详细化学反应动力学机理进行了敏感性分析和生产速率分析, 得到包含 15 种组分 15 个基元反应的简化机理。结果表明: 简化化学动力学模型能充分地再现详细基元反应模型的反应机理的主要特征, 大幅缩短计算时间, 进而用于高超声速条件下酚醛树脂热解产物引射及其对边界层扰动的计算流体动力学 (Computational fluid dynamics, CFD) 中。

**关键词:** 酚醛树脂热解产物; 简化化学反应动力学机理; 敏感性分析; 生产速率分析

**中图分类号:** O643      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-2615(2020)01-0131-11

## Reduction of Chemical Kinetic Mechanism for High-Temperature Pyrolysis Products of Phenolic Resin

WANG Liyan<sup>1</sup>, WANG Zhenfeng<sup>1</sup>, CHEN Weihua<sup>1</sup>, TAN Meijing<sup>1</sup>, YUAN Ye<sup>1</sup>, JI Bingbing<sup>2</sup>

(1. Science and Technology on Space Physics Laboratory, China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing, 100076, China; 2. Beijing Institute of Astronautical Systems Engineering, Beijing, 100076, China)

**Abstract:** In order to solve the numerical stiffness problem in the combustion of pyrolysis products of phenolic resin numerical simulation resulting from adopting the detailed chemical kinetic mechanism, the mechanism reduction were studied and acquired the optimal reduction with least accuracy loss. The perfect stirred reactor (PSR) model in Chemkin-Pro was chosen to study the detailed mechanisms of the mixture of methane and hydrogen consisting of 53 species and 325 elementary reactions with sensitivity analysis coupling with rate of production analysis. The mechanism was finally reduced to 15 species and 15 elementary reactions. The result showed that the reduced mechanism could sufficiently exhibit the characteristics of the detailed mechanisms and greatly reduced the computational cost and be used in the computational fluid dynamics (CFD) of the ejector perturbation of pyrolysis products of phenolic resin and the interactions with boundary layer.

**Key words:** pyrolysis products of phenolic resin; reduced chemical kinetic mechanism; sensitivity analysis; rate of production analysis

高超声速条件下酚醛树脂热解产物在空气中燃烧是一个很复杂的化学过程, 其详细化学反应动力学模型包含众多基元反应。以甲烷为例<sup>[1]</sup>, 描述

其详细燃烧反应机理的 GRI-Mech 化学动力学模型由 53 种组分 325 个基元反应组成。如此庞大的化学反应模型若直接耦合到流场计算中除了会使

**基金项目:** 国家安全重大基础研究(613285)资助项目; 中央军委科学技术委员会基础加强类(0327004)资助项目。

**收稿日期:** 2018-09-07; **修订日期:** 2018-10-18

**通信作者:** 王丽燕, 女, 博士, E-mail: wang\_liyan12@163.com。

**引用格式:** 王丽燕, 王振峰, 陈伟华, 等. 酚醛树脂热解产物高温燃烧详细化学反应机理简化[J]. 南京航空航天大学学报, 2020, 52(1): 131-141. WANG Liyan, WANG Zhenfeng, CHEN Weihua, et al. Reduction of chemical kinetic mechanism for high-temperature pyrolysis products of phenolic resin[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2020, 52(1): 131-141.

计算量大到难以承受外,在计算理论上也会带来巨大难题<sup>[2-4]</sup>:一是数值刚性问题<sup>[5]</sup>。因为实际化学动力学模型既包括反应速率快、特征时间尺度小的基元反应,也包括反应速率慢、特征时间尺度大的基元反应,导致求解微分方程时其特征值差别明显,特征矩阵的条件数很大,因而形成了计算的刚性问题。二是计算效率的问题。详细化学反应动力学模型物种较多,且以目前的计算条件,在三维计算流体动力学(Computational fluid dynamics, CFD)仿真中难以容纳如此多的物种。因而,将详细机理直接应用于流动/燃烧耦合数值模拟几乎是不可能的,需要在保证精度要求条件下简化化学反应机理。

可燃物机理简化对燃烧反应研究极其重要,一直以来都是研究的重点和热点问题<sup>[6-11]</sup>。目前常用的简化方法主要分为3类<sup>[12]</sup>:一是以删除冗余物质为主要手段的方法。该类方法能够迅速地去掉详细机理中的冗余物质及其相关反应,从而简化机理,包括主成分分析法<sup>[13]</sup>、直接关系图法<sup>[14]</sup>及其改进方法等。二是以删除冗余反应为主要手段的方法。通过分析基元反应对于整个反应过程的贡献度,删除贡献度小于某一阈值的反应,从而简化机理,包括敏感性分析法<sup>[15-16]</sup>、特征值分析法<sup>[17]</sup>等。三是根据反应机理的刚性对基元反应进行归类。删除特征时间尺度较小的物质与反应,从而简化机理,包括计算奇异摄动法<sup>[18]</sup>、本征低维流形法<sup>[19]</sup>、准稳态近似法<sup>[20]</sup>等。

本文采用Chemkin-Pro对酚醛树脂热解产物在高温空气中的详细化学反应机理进行简化,包括以下步骤:①将热解产物详细基元反应模型输入良搅拌器(Perfectly stirred reactor, PSR)的反应环境下,使热解产物与高温空气充分反应,对反应过程进行详细计算;②对温度、反应物、中间产物和生成物利用式(4)和(5)进行敏感性分析,用式(6)进行生成速率分析(Rate of production analysis, ROP),识别出贡献率大的反应和可消去的基元反应,建立简化化学反应动力学模型;③将简化模型输入到反应器中,得到简化模型下温度随时间变化关系,并与详细机理结果进行对比,验证简化模型的可行性。

## 1 简化机理

### 1.1 计算模型

本文选用Chemkin-Pro中的PSR反应器对酚醛树脂热解产物动力学模型进行研究。因为此反应器的化学反应过程能够用详细化学反应机理来描述。反应器假设物料以稳定的流量进入反应器

后,瞬间均匀分散在整个反应器内,并与器内原存留的物料完全混合,因此反应物转化为生成物的速率由化学反应速率控制而与混合过程无关。因而,选用Chemkin-Pro中的PSR反应器来进行机理简化研究。

在PSR内质量的时间变化率就等于流入和流出的质量差,即全局质量守恒,其方程如下

$$\frac{d}{dt}(\rho V)^{(j)} = \sum_{i=1}^{N_{\text{inlet}}(j)} \dot{m}_i^{*(j)} + \sum_{r=1}^{N_{\text{PSR}}} \dot{m}_i^{(r)} R_{rj} - \dot{m}^{(j)} + \sum_{m=1}^M A_m^{(j)} \dot{s}_{k,m}^{(j)} W_k \quad j=1,2,\dots,N_{\text{PSR}} \quad (1)$$

式中: $\rho$ 为质量密度; $V$ 为反应器体积; $j$ 为反应器序号; $N_{\text{inlet}}(j)$ 为反应器 $j$ 的入口个数; $N_{\text{PSR}}$ 为反应模型的总数量;上标\*表示入口数量; $\dot{m}_i^*$ 为进口质量流动率; $\dot{m}$ 为出口质量流动率; $R_{rj}$ 表示从反应器 $r$ 回流到反应器 $j$ 的流量占出流量的分数; $A_m$ 为表面积,下标 $m$ 表示组分数; $\dot{s}_{k,m}$ 为摩尔表面生成率,下标 $k$ 和 $m$ 分别表示组分和物质; $M$ 为反应系统中物质种类数; $K_g$ 为反应系统中气相组分数; $W_k$ 表示第 $k$ 种组分的分子量。

在PSR内每个气相组分质量守恒都是与反应时间相关的,而且 $\rho$ 也包括在分子量与反应温度所隐含的时间关系内。其关系即组分守恒方程如下

$$(\rho_k V)^{(j)} \frac{dY_k^{(j)}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_{\text{inlet}}(j)} \dot{m}_i^{*(j)} (Y_{k,i}^* - Y_k^{(j)}) + \sum_{r=1}^{N_{\text{PSR}}} \dot{m}_i^{(r)} R_{rj} (Y_k^{(r)} - Y_k^{(j)}) - Y_k^{(j)} \sum_{m=1}^M A_m^{(j)} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m}^{(j)} W_k + (\dot{\omega}_k V)^{(j)} W_k + \sum_{k=1}^{K_g} A_m^{(j)} \dot{s}_{k,m}^{(j)} W_k \quad (2)$$

式中: $Y_k$ 表示第 $k$ 种组分的质量分数; $\dot{\omega}_k$ 为单位体积气相化学反应的摩尔生成率。

PSR的气体温度可以通过反应器能量平衡方程来求解。其气相能量方程式为

$$\frac{dU_{\text{sys}}^{(j)}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_{\text{inlet}}(j)} \dot{m}_i^{*(j)} \sum_{k=1}^{K_g} (Y_{k,i}^* h_{k,i}^*)^{(j)} + \sum_{r=1}^{N_{\text{PSR}}} \dot{m}^{(r)} R_{rj} (Y_k h_k)^{(r)} - \left( \dot{m} \sum_{k=1}^{K_g} Y_k h_k \right)^{(j)} - Q_{\text{loss}}^{(j)} - P^{(j)} \frac{dV^{(j)}}{dt} \quad j=1,2,\dots,N_{\text{PSR}} \quad (3)$$

式中: $U_{\text{sys}}$ 表示反应器总的能量,包括气体自身的以及反应器器壁的内能; $Q_{\text{loss}}$ 表示从反应器流出的净热通量。

## 1.2 敏感性分析

敏感性分析不依赖于任何假设便能够有效分析彼此关联的反应在整个反应系统中的影响程度,对认识化学反应动力学中的关键反应及机理简化具有重要作用。通过计算一组偏微分方程,求解出敏感性系数,比较敏感性系数的大小便可确定各基元反应的重要程度,从而剔除次要反应,简化化学反应动力学模型。敏感性系数也有正负之分,为正对应着其影响物种的生成,为负则反之。敏感性分析的正交表达式为

$$\tilde{S} = \frac{k_j}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_j} = \frac{\partial \ln c_i}{\ln k_j} \quad (4)$$

式中: $\tilde{S}$ 为正交敏感性系数,表示某一物质浓度对于某一基元反应速率常数的敏感性; $k_j$ 为详细化学反应动力学机理中第  $j$  个基元反应中的参数,比如反应速率常数等; $c_i$ 为详细化学反应动力学机理中第  $i$  种组分的浓度; $\partial c_i / \partial k_j$ 为某一物质的浓度对于某一基元反应速率常数的敏感性。

若考虑温度对详细化学反应动力学机理中某个基元反应速率常数的敏感性,则正交表达式为

$$\tilde{T} = \frac{k_j}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial k_j} = \frac{\partial \ln T_i}{\ln k_j} \quad (5)$$

式中: $\tilde{T}$ 为正交敏感性系数; $T_i$ 为详细化学反应动力学机理中第  $i$  种组分的温度。

## 1.3 生产速率分析

生产速率分析能够确定各个基元反应对某一确定物质的生成和消耗的贡献率,进而根据此贡献率对反应机理进行简化。ROP可求出各反应的反应速率随温度的变化,进而确定出该反应体系的速控基元反应。生成速率为正则该反应对该确定物种的生成具有贡献;为负则反之。其绝对值的大小反映贡献率的大小,绝对值越大贡献率越大。

均质系统中,物质  $k$  单位体积的摩尔生成速率  $P_k$  为

$$P_k = \sum_{i=1}^I v_{ki} q_i + \sum_{m=1}^M \frac{A_m}{V} \sum_{i=1}^{I_s} v_{ki}^s q_i^s \quad (6)$$

式中: $v_{ki}$ 和 $v_{ki}^s$ 分别为第  $i$  个气相和表面反应化学当量系数; $q_i$ 和 $q_i^s$ 分别为第  $i$  个气相和表面反应的生成速率。

对于气相反应和表面反应而言, $i$  对物质  $k$  的生成速率的贡献率分别为

$$C_{ki} = v_{ki} q_i \quad (7)$$

$$C_{ki}^s = \frac{A_m}{V} v_{ki}^s q_i^s \quad (8)$$

## 2 结果与分析

利用 Chemkin-Pro 对酚醛树脂热解产物详细

化学反应动力学模型进行简化。酚醛树脂热解产物种类及百分比详见表 1。其中水和二氧化碳在空气中可以作为稳定态,不考虑其与空气的化学反应。而一氧化碳摩尔比只有 0.063,此处可忽略不计。对于热解产物详细化学反应机理研究,文中采用由 GRI 实验室提供的 GRI-Mech 3.0 甲烷掺氢气详细化学反应机理进行简化。对热解产物在空气中充分反应过程进行温度敏感性、关键组分浓度敏感性和 ROP 分析。其中 PSR 的压力为 1 标准大气压,温度为 1 500 °C。

表 1 热解气体种类及百分比

Table 1 Species and percentages of pyrolysis gas					
热解气体组分	水 (H <sub>2</sub> O)	甲烷 (CH <sub>4</sub> )	一氧化碳 (CO)	氢气 (H <sub>2</sub> )	二氧化碳 (CO <sub>2</sub> )
质量比	0.461	0.176	0.177	0.110	0.076
摩尔比	0.258	0.11	0.063	0.551	0.018

## 2.1 温度敏感性分析

对反应机理进行温度敏感性分析。通过对详细化学反应机理的 325 个基元反应做敏感性分析,找出温度敏感性系数较大的重要基元反应。

图 1 中列出了热解产物在空气中充分反应时温度影响较大的一些基元反应,敏感性系数较大的基元反应对整个化学反应的速率起重要作用。由图 1 可知,基元反应 R35, R38, R43, R3, R52 和 R84 是模型中主要的放热反应, R284 和 R166 是模型中主要的吸热反应。R35, R38 和 R284, R166 在甲烷氢气燃烧总包反应式  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$  过程中占绝对主导地位,很大程度上决定了整个反应速率。

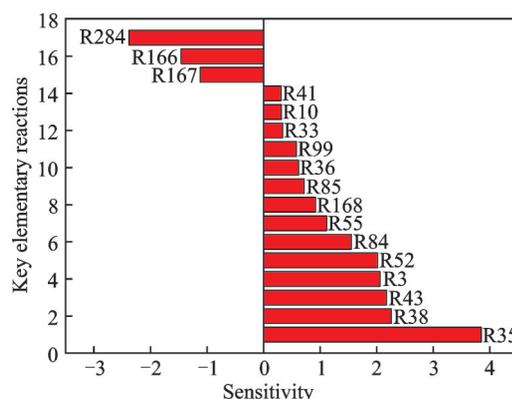


图 1 温度敏感性分析

Fig.1 Temperature sensitivity analysis

## 2.2 关键组分浓度敏感性分析

如果只针对详细化学反应机理做温度敏感性分析,会删除关于某些关键组分的重要基元反应,且不能反映反应路径,这样得出的机理是不全面



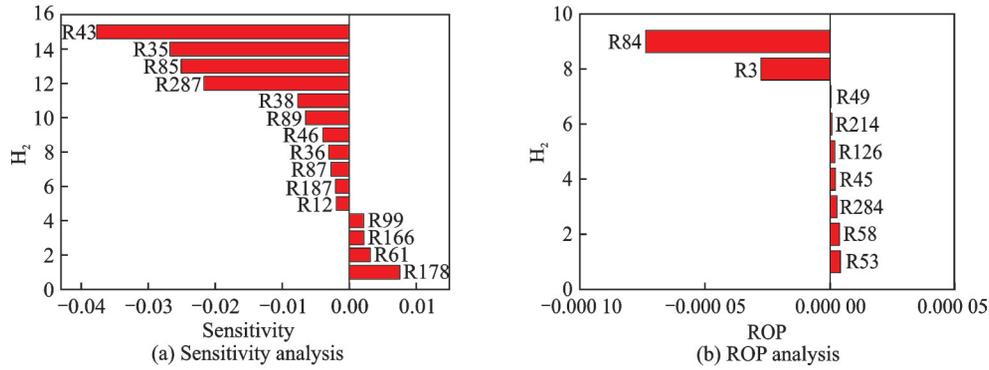


图 4 H<sub>2</sub>敏感性和 ROP 分析

Fig.4 Sensitivity and ROP analysis of H<sub>2</sub>

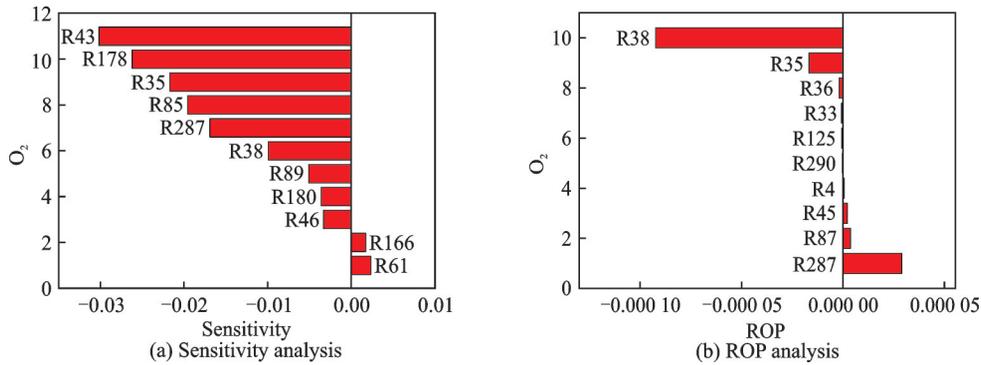


图 5 O<sub>2</sub>敏感性和 ROP 分析

Fig.5 Sensitivity and ROP analysis of O<sub>2</sub>

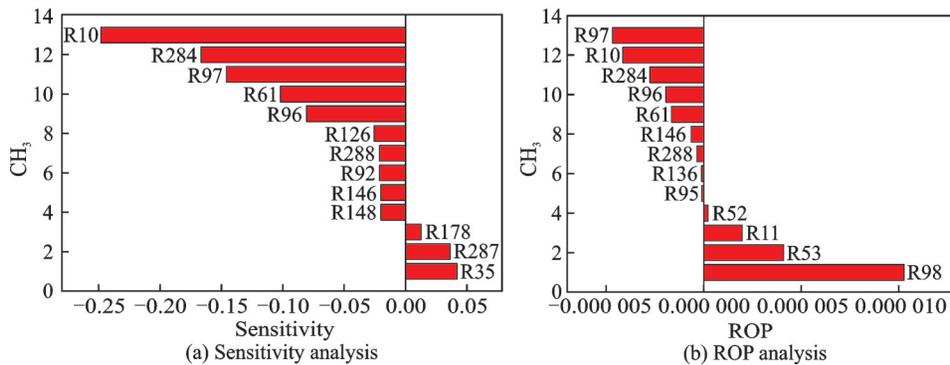


图 6 CH<sub>3</sub>敏感性分析和 ROP 分析

Fig.6 Sensitivity and ROP analysis of CH<sub>3</sub>

H<sub>2</sub>O。分析 CH<sub>3</sub> 的 ROP 可知, OH+CH<sub>4</sub>⇌CH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O(R98)中 CH<sub>3</sub> 主要来源于 CH<sub>4</sub> 与 OH 的反应, 所以对 R10, R284 和 R97 是促进 CH<sub>3</sub> 消耗的关键反应。

对 CH<sub>3</sub> 的分析知, CH<sub>2</sub>O 对 CH<sub>3</sub> 的消耗起关键的促进作用, 因而对 CH<sub>2</sub>O 进行敏感性和 ROP 分析。由图 7 知, CH<sub>2</sub>O+OH⇌HCO+H<sub>2</sub>O(R101)对 CH<sub>2</sub>O 的消耗起绝对的促进作用。OH 攻击 CH<sub>2</sub>O 生成 HCO 和 H<sub>2</sub>O。在 ROP 分析中也得到同样结果。下面将对 HCO 的敏感性和 ROP 进行详细的分析。

如图 8 所示, 反应稳定时 HCO 主要受 HCO+H<sub>2</sub>O⇌H+CO+H<sub>2</sub>O(R166)的影响。该反应的敏感性系数为负值, 且其绝对值远大于其余的反应。

说明 R166 反应速率的指前因子的微小变动会使 HCO 的组分含量发生明显的变化, 所以对 HCO 的消耗影响较大的反应是与 H<sub>2</sub>O 反应生成 CO。

图 9 为 CO 的敏感性分析和 ROP 分析, 由图可知 H+OH+M⇌H<sub>2</sub>O+M(R43)的敏感性系数为负值且绝对值最大, 所以 R43 对 CO 的消耗起促进作用。其中 H+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O⇌HO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O (R35), 2OH(+M)⇌H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(+M) (R85), OH+HO<sub>2</sub>⇌O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O (R287)的敏感性也为负值, 若 R35, R85, R287 的指前因子变化, 对 CO 的组分含量也有较大影响。分析 ROP, 由 CO+OH⇌H+CO<sub>2</sub>(R99)知, CO 绝大多数最终都生成了 CO<sub>2</sub>。

在分析 CH<sub>3</sub> 的消耗路径时知, CH<sub>3</sub> 还有部分生成了 CH<sub>2</sub>(S), 因而对 CH<sub>2</sub>(S)进行分析。由图 10 可

得,  $O+CH_3 \rightleftharpoons H+CH_2O$  (R10)对  $CH_2(S)$  的消耗起促进作用,  $OH+CH_3 \rightleftharpoons CH_2(S) + H_2O$  (R97)对

$CH_2(S)$  的生成起促进作用。分析  $CH_2(S)$  的 ROP,  $CH_2(S)$  绝大多数参与 R97 反应。

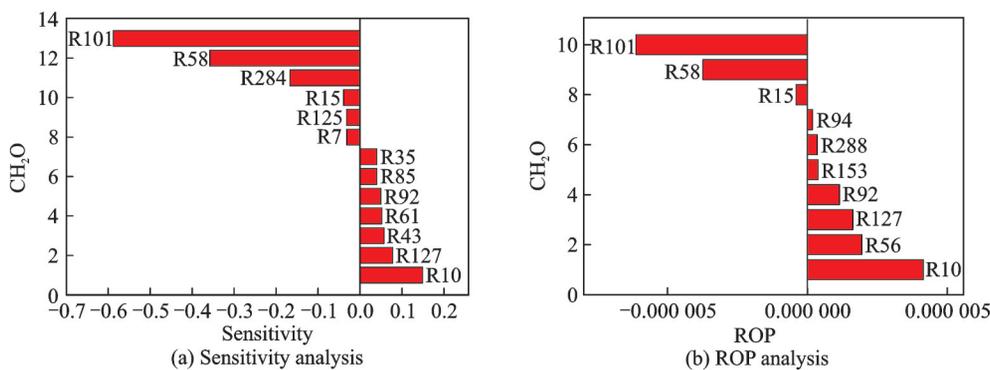


图7 CH<sub>2</sub>O敏感性和ROP分析

Fig.7 Sensitivity and ROP analysis of CH<sub>2</sub>O

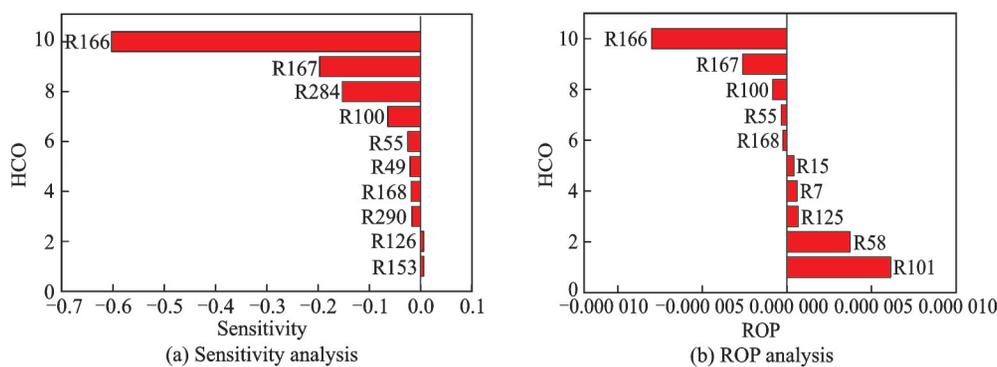


图8 HCO敏感性和ROP分析

Fig.8 Sensitivity and ROP analysis of HCO

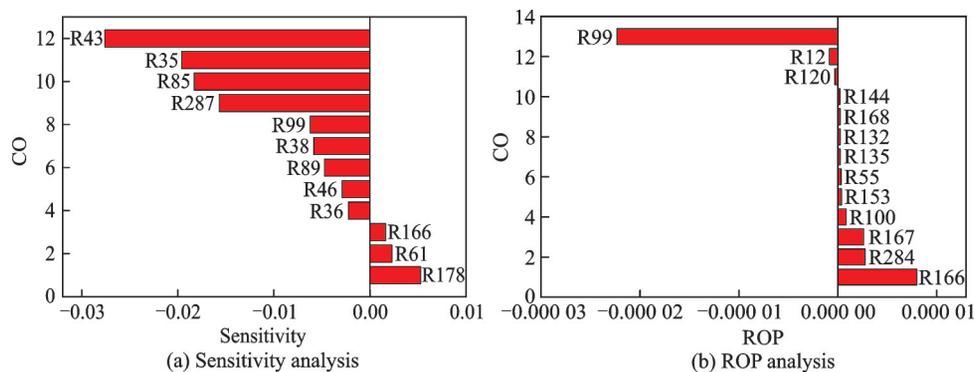


图9 CO敏感性和ROP分析

Fig.9 Sensitivity and ROP analysis of CO

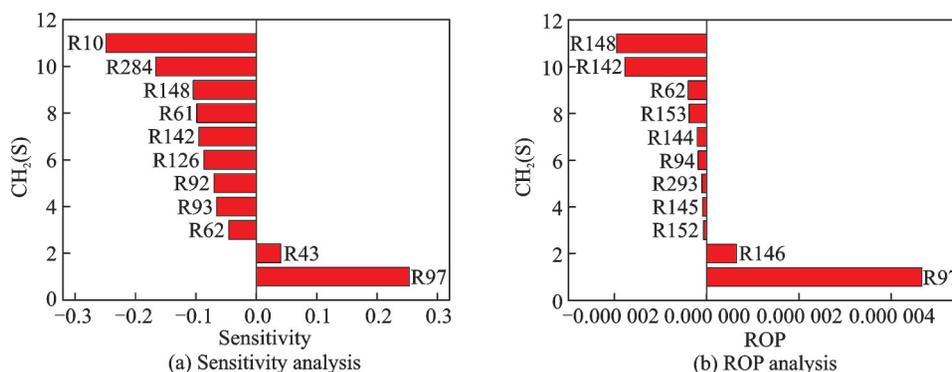


图10 CH<sub>2</sub>(S)敏感性和ROP分析

Fig.10 Sensitivity and ROP analysis of CH<sub>2</sub>(S)

对 H<sub>2</sub> 的反应路径进行分析。由图 4 知,基元反应 OH+H<sub>2</sub>⇌H+H<sub>2</sub>O(R84)中,H<sub>2</sub>受到 OH 的攻击生成大量的 H。分析 H<sub>2</sub> 的消耗路径知 H<sub>2</sub> 大多数生成 H。进而分析 H 的敏感性系数和 ROP。由图 11 知,H+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O⇌HO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O(R43)的敏感性系数绝对值最大,对 H 的消耗起关键的促进作用。H+OH+M⇌H<sub>2</sub>O+M(R35), 2OH+M⇌H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+M(R85),OH+HO<sub>2</sub>⇌O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O(R287)的敏感性系数绝对值也较大,对 H 的消耗起重要的促进作用。可知在 H 的消耗过程中进而生成了 HO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。所以接下来对 HO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 进行分析,先分析组分含量占绝大多数的 HO<sub>2</sub>。

从图 12 可知,在 ROP 分析中,对 HO<sub>2</sub> 消耗贡

献率最高的是 OH 对 HO<sub>2</sub> 进行攻击的反应 OH+HO<sub>2</sub>⇌O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O(R287),而 OH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>⇌HO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O(R89)可大量生成 HO<sub>2</sub>。在 H<sub>2</sub> 反应稳定时,对 HO<sub>2</sub> 消耗的敏感度最大的反应也是 OH 对 HO<sub>2</sub> 进行攻击的反应 R287,这一结论与 ROP 分析的结果是一样的。

从图 13 可知,在 ROP 分析中,对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消耗贡献率最高的是 OH 对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 进行攻击的反应 OH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>⇌HO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O(R89),而 2OH+M⇌H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+M(R85)可大量生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。在 H<sub>2</sub> 反应稳定时,对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消耗的敏感度最大的反应是 OH 对 HO<sub>2</sub> 进行攻击的反应 OH+HO<sub>2</sub>⇌O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O(R287),而 R89 对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的消耗起重要的促进作用。

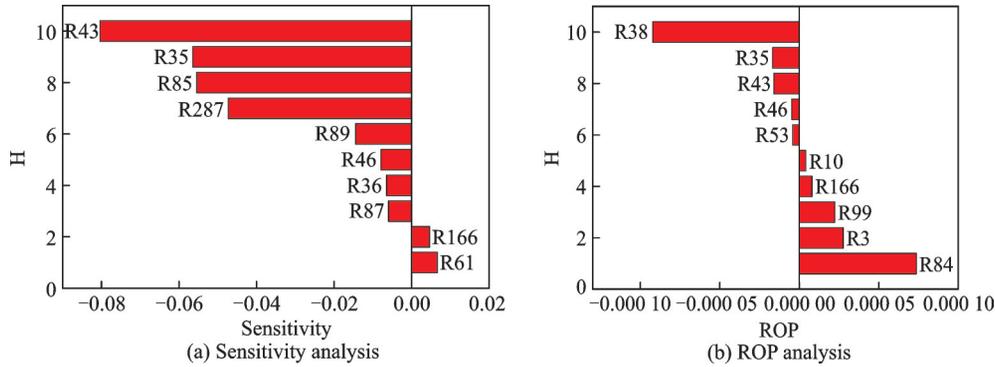


图 11 H 敏感性和 ROP 分析

Fig.11 Sensitivity and ROP analysis of H

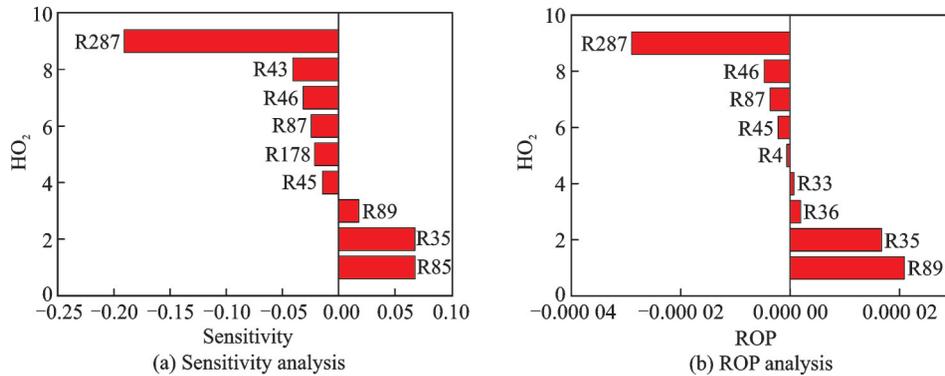


图 12 HO<sub>2</sub> 敏感性和 ROP 分析

Fig.12 Sensitivity and ROP analysis of HO<sub>2</sub>

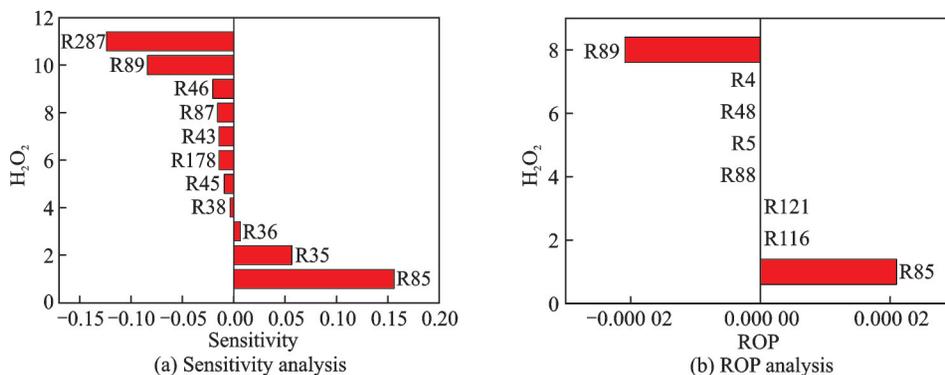


图 13 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 敏感性和 ROP 分析

Fig.13 Sensitivity and ROP analysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

在H, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和HO<sub>2</sub>的敏感度分析和ROP分析时,绝大多数关键的反应都涉及OH,所以对OH进行敏感度和ROP分析。由图14可知,根据敏感性分析H+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O⇌HO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O(R43)对OH消耗起关

键的促进作用。2OH+M⇌H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(+M)(R85), H+OH+M⇌H<sub>2</sub>O+M(R35), OH+HO<sub>2</sub>⇌O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O(R287)的敏感性都为负值,绝对值处于第二梯度,因而这几个反应对OH消耗起重要的促进作用。

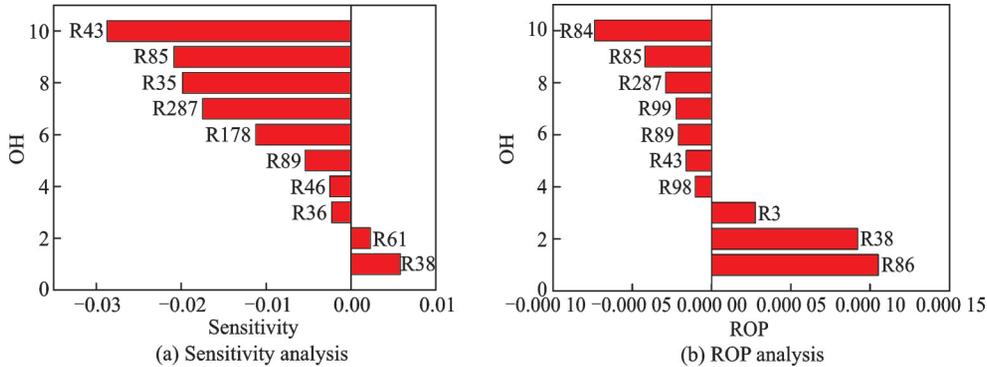


图14 OH敏感性和ROP分析

Fig.14 Sensitivity and ROP analysis of OH

2.2.3 生产物的敏感性和ROP分析

CO<sub>2</sub>作为最终的产物,由ROP分析知CO<sub>2</sub>基本来源CO+OH⇌H+CO<sub>2</sub>(R99)。而在进行敏感性分析时发现,H+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O⇌HO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O(R43), H+OH+M⇌H<sub>2</sub>O+M(R35), 2OH(+M)⇌H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(+M)(R85), OH+HO<sub>2</sub>⇌O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O(R287)这些反应的敏感性系数较大,且为正,对CO<sub>2</sub>的生成起促进作用。也就是说,这些基元反应的指前因子及微小的增加都会使CO<sub>2</sub>的摩尔分数发生明显

变化。

同理,H<sub>2</sub>O作为最终产物,根据ROP分析其主要生成路径是OH+H<sub>2</sub>⇌H+H<sub>2</sub>O(R84),主要消耗反应是2OH⇌O+H<sub>2</sub>O(R86)。从敏感性分析可知,H+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O⇌HO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O(R43), H+OH+M⇌H<sub>2</sub>O+M(R35), 2OH+M⇌H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+M(R85), OH+HO<sub>2</sub>⇌O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O(R287)对H<sub>2</sub>O的影响程度较大,且都对H<sub>2</sub>O的生成起促进作用,这些反应的反应物或者产物对H<sub>2</sub>O的浓度有影响。

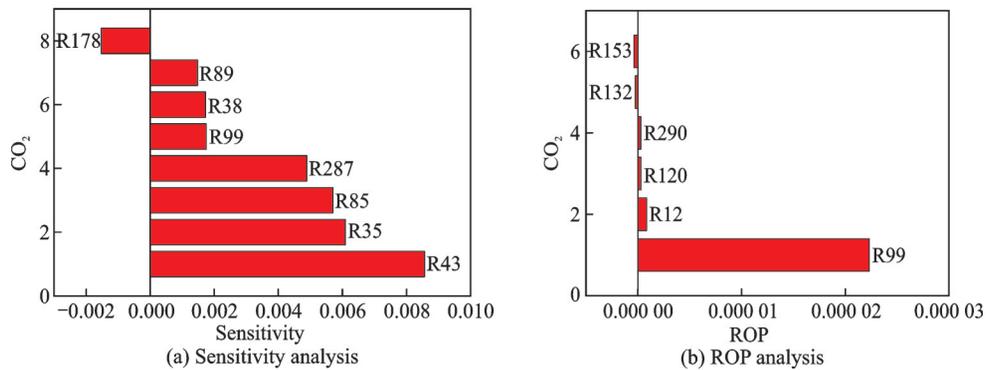


图15 CO<sub>2</sub>敏感性和ROP分析

Fig.15 Sensitivity and ROP analysis of CO<sub>2</sub>

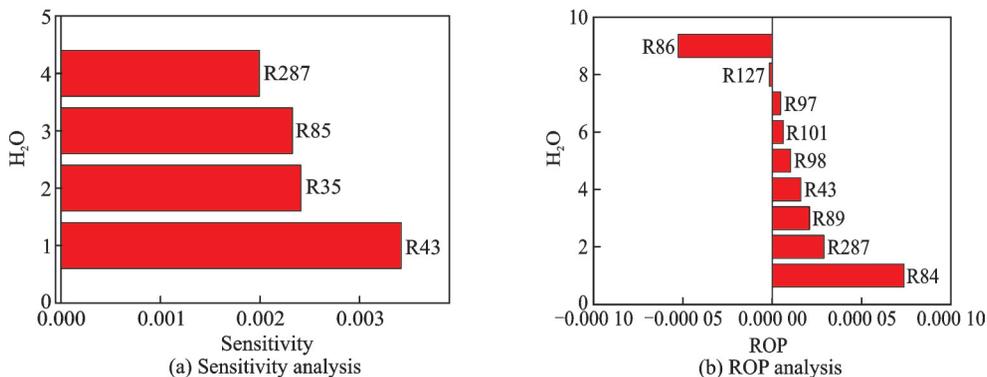


图16 H<sub>2</sub>O敏感性和ROP分析

Fig.16 Sensitivity and ROP analysis of H<sub>2</sub>O

综合反应物、重要中间产物和生成物的敏感性和 ROP 分析,提出了甲烷掺氢气反应的简化模型,包含 15 种组分 15 个基元反应,如表 2 所示。

表 2 简化化学反应

Table 2 Reduced chemical reaction

序号	反应式	动力学因子		
		$A_f$	$\beta_f$	$E_f$
R3	$O + H_2 \rightleftharpoons H + OH$	3.870E+04	2.7	6 260
R10	$O + CH_3 \rightleftharpoons H + CH_2O$	5.060E+13	0	0
R35	$H + O_2 + H_2O \rightleftharpoons HO_2 + H_2O$	11.26E+18	-0.760	0
R38	$H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$	2.650E+16	-0.670 7	17 041
R43	$H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$	2.200E+22	-2.0	0
	$H_2/0.73/ H_2O/3.65/ CH_4/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/0.38/$			
	$H + CH_3 + M \rightleftharpoons CH_4 + M$	13.90E+15	-0.534	536
R52	LOW / 2.620E+33 -4.760 2 440.00/			
	$H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/3.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/.70/$			
R84	$OH + H_2 \rightleftharpoons H + H_2O$	2.160E+08	1.51	3 430
R85	$2OH + M \rightleftharpoons H_2O_2 + M$	7.400E+13	-0.37	0
	LOW / 2.300E+18 -0.900 -1 700.00/			
R89	$OH + H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2 + H_2O$	2.000E+12	0	427
R97	$OH + CH_3 \rightleftharpoons CH_2(S) + H_2O$	6.440E+17	-1.34	1 417
R98	$OH + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H_2O$	1.000E+08	1.6	3 120
R99	$OH + CO \rightleftharpoons H + CO_2$	4.760E+07	1.228	70
R101	$OH + CH_2O \rightleftharpoons HCO + H_2O$	3.430E+09	1.18	-447
R166	$HCO + H_2O \rightleftharpoons H + CO + H_2O$	1.500 E+18	-1	17 000
R284	$O + CH_3 \rightleftharpoons H + H_2 + CO$	3.370E+13	0	0
R287	$OH + HO_2 \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	1.450E+13	0	-500

2.3 简化机理有效性分析

本文提出的简化化学反应动力学模型虽然可以有效地解决详细模型计算效率过低的问题,但是简化模型不可避免地会存在一些误差。为了检验所得到的简化化学反应模型的有效性,对比分析简化模型与详细模型的温度及主要组分的摩尔分数。

图 17 是详细模型与简化模型的反应过程温度变化对比曲线。从图中可以看出,两种机理的温度变化趋势基本一致。详细模型的温度最高点略大于简化模型,但不大于 5 K,之后详细模型温度下

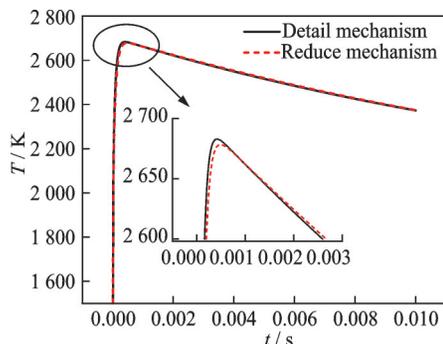


图 17 详细模型与简化模型温度对比

Fig.17 Temperature comparison of detail and reduce mechanism

降略快于简化模型,但也在 5 K 范围内,说明简化模型能很好地表示甲烷掺氢在空气中的反应。

图 18 为简化模型重要组分摩尔分数随时间变化,比较图 2 发现简化模型与详细模型的重要组分随时间变化趋势基本一致,进而对重要的组分进行单独分析。

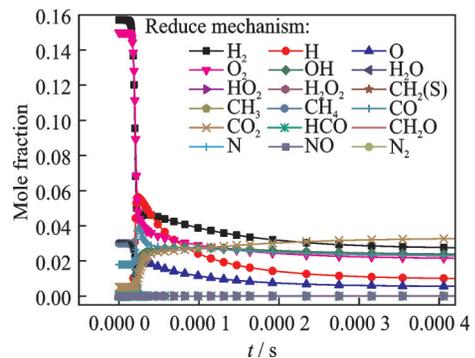
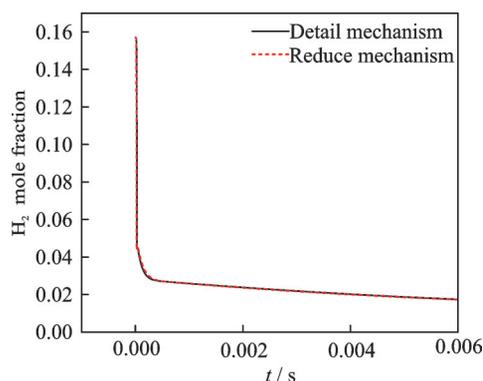
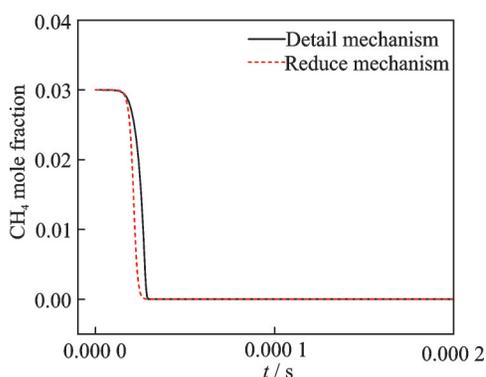


图 18 简化模型重要组分摩尔分数随时间变化  
Fig.18 Variation about mole fraction of important component in reduce mechanism with time

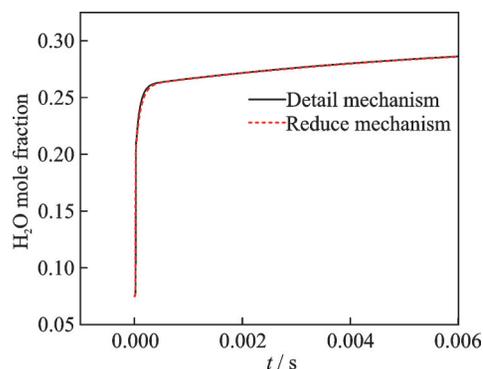
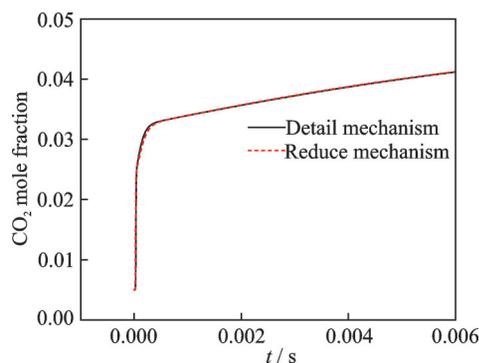
首先,对反应物甲烷和氢气摩尔组分随时间变化进行分析。由图 19 可以看出,氢气反应极快,且最终完全反应,两条曲线吻合效果极好。由图 20

图19 H<sub>2</sub>摩尔分数随时间变化对比Fig.19 Variation about mole fraction of H<sub>2</sub> in different mechanism with time图20 CH<sub>4</sub>摩尔分数随时间变化对比Fig.20 Variation about mole fraction of CH<sub>4</sub> in different mechanism with time

知,详细模型甲烷开始反应时间略微滞后于简化模型,约为 $10^{-5}$ 量级,但最终也完全反应。

其次,分析生成物。由图21和22知,H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>都在反应开始时快速生成,详细模型生成速度转折点略高于简化模型,但两模型生成的总量基本没有偏差。由此可见,简化模型与详细模型吻合极好。

综上所述,简化模型与详细模型在同条件下反应的表现基本一致,可用简化模型替代详细模型进行进一步的流场研究。

图21 H<sub>2</sub>O摩尔分数随时间变化对比Fig.21 Variation about mole fraction of H<sub>2</sub>O in different mechanism with time图22 CO<sub>2</sub>摩尔分数随时间变化对比Fig.22 Variation about mole fraction of CO<sub>2</sub> in different mechanism with time

### 3 结 论

本文采用PSR模型对GRI-Mech 3.0甲烷掺氢气详细化学反应机理进行简化,通过敏感性分析和ROP分析,建立了15种组分15个方程的简化化学反应模型,通过验证得到本文所提出的简化模型是合理的。简化机理可大幅缩短计算时间,且可进一步用于高超声速条件下CFD中酚醛树脂热解产物与边界层扰动的流场计算。

#### 参考文献:

- [1] PETERSON E L, DAVIDSON D F, HANSON R K. Kinetics modeling of shock induced ignition in low dilution CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> mixtures at high pressures and intermediate temperatures[J]. Combustion and Flame, 1999, 117: 272-290.
- [2] LU T, LAW C K. A directed relation graph method for mechanism reduction[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(1): 1333-1341.
- [3] LU T, LAW C K. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n-Heptane and iso-octane[J]. Combustion and Flame, 2006, 144(1): 24-36.
- [4] PEPIOT-DESJARDINS P, PITSCHE H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms [J]. Combustion and Flame, 2008, 154(1): 67-81.
- [5] 方亚梅,王全德,王繁,等. 正十二烷高温燃烧详细化学动力学机理的系统简化[J]. 物理化学学报, 2012, 28(11): 2536-2542.  
FANG Yamei, WANG Quande, WANG Fan, et al. Reduction of the detailed kinetic mechanism for high-temperature combustion of n-dodecane [J]. Acta Phys Chim Sin, 2012, 28(11): 2536-2542.
- [6] SHI Y, GE H W, BRAKORA J L, et al. Automatic chemistry mechanism reduction of hydrocarbon fuels for HCCI engines based on DRGEP and PCA meth-

- ods with error control[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(3): 1646-1654.
- [7] HUGHES K J, FAIRWEATHER M, GRIFFITHS J F, et al. The application of the QSSA via reaction lumping for the reduction of complex hydrocarbon oxidation mechanisms [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(1): 543-551.
- [8] 戴超, 王亚军, 颜应文, 等. 一种基于敏感性分析的 RP-3 替代燃料简化机理[J]. *南京航空航天大学学报*, 2015, 47(4): 579-587.
- DAI Chao, WANG Yajun, YAN Yingwen, et al. Reduced mechanism of surrogate fuel for RP-3 kerosene based on sensitivity analysis [J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2015, 47(4): 579-587.
- [9] 侯金丽, 金平, 蔡国飙. 基于敏感性分析的氧/甲烷燃烧反应简化机理[J]. *航空动力学报*, 2012, 27(7): 1549-1554.
- HOU Jinli, JIN Ping, CAI Guobiao. Reduced mechanism for oxygen/methane combustion based on sensitivity analysis [J]. *Journal of Aerospace Power*, 2012, 27(7): 1549-1554.
- [10] 孙宏科, 李丹, 马贵阳, 等. 含颗粒甲烷/空气预混燃烧的 51 步简化机理[J]. *化学工程*, 2013, 41(9): 60-64.
- SUN Hongke, LI Dan, MA Guiyang, et al. 51-step reduced mechanism for methane/air containing particles premixed combustion [J]. *Chemical Engineering (China)*, 2013, 41(9): 60-64.
- [11] 王慧汝, 金捷. 基于充分搅拌反应器模型简化详细反应机理[J]. *航空动力学报*, 2010(7): 1497-1505.
- WANG Huiru, JIN Jie. Reduction of detailed reaction mechanism using methods based on simulation of perfectly stirred reactor [J]. *Journal of Aerospace Power*, 2010(7): 1497-1505.
- [12] 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.
- [13] PERRY M A, WYNN H P, BATES R A. Principal components analysis in sensitivity studies of dynamic systems [J]. *Probabilistic Engineering Mechanics*, 2006, 21(4): 454-460.
- [14] SUN Wenting, CHEN Zheng, GOU Xiaolong, et al. A path flux analysis method for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms [J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(7): 1298-1307.
- [15] TAMÁS T. Sensitivity analysis of complex kinetic systems: Tools and applications [J]. *Journal of Mathematical Chemistry*, 1990, 5(3): 203-248.
- [16] TAMÁS T. Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry [J]. *Reliability Engineering and System Safety*, 1997, 57(1): 41-48.
- [17] ZHONG B J, XIONG P F, YANG F, et al. Thermodynamics, kinetics and structural chemistry [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2013, 29(5): 897-902.
- [18] LU T, JU Y, LAW C K. Complex CSP for chemistry reduction and analysis [J]. *Combustion and Flame*, 2001, 126(1): 1445-1455.
- [19] MAAS U, POPE S B. Implementation of simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds [C]//*Proceedings of the 24th Symposium (International) on Combustion*. Australia: Elsevier, 1992: 103-112.
- [20] WARNATZ J, MAAS U, DIBBLE R W. *Combustion* [M]. Berlin: Springer, 2012.

(编辑: 胥橙庭)