

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.04.016

一种基于敏感性分析的 RP-3 替代燃料简化机理

戴超¹ 王亚军¹ 颜应文¹ 李井华¹ 党新宪²

(1. 南京航空航天大学能源与动力学院, 南京, 210016;

2. 空军航空大学教官训练基地, 蚌埠, 233000)

摘要:为了研究 RP-3 航空煤油的点火和燃烧特性, 基于敏感性分析方法, 对一种 RP-3 数值模拟替代燃料正癸烷的化学反应机理(62 组分 344 步)进行简化, 得到对平衡温度和组分浓度有重要影响的基元反应, 建立一种该替代燃料的 36 组分 62 步简化反应机理。利用 CHEMKIN 4.1 中完全搅拌反应器对该简化机理进行研究与检验, 并在预混燃烧器中对该简化机理进行数值计算, 与详细机理结果和试验数据进行比较。计算结果表明:在完全搅拌反应器中采用 62 步机理计算得到的平衡温度, 反应物和主要生成物的摩尔分数与 344 步详细化学反应机理计算结果整体变化趋势吻合较好;在预混燃烧器中采用 62 步机理得到的进口反应物和出口生成物摩尔分数与详细机理结果和试验数据稍有差异, 但基本变化趋势基本一致。因此, 文中获得的 62 步简化机理能在较大范围内反映正癸烷的燃烧性能, 并且大大提高其计算效率。

关键词:敏感性分析; 正癸烷; 简化机理; 完全搅拌反应器; 预混燃烧器

中图分类号:TK401

文献标志码:A

文章编号:1005-2615(2015)04-0579-09

Reduced Mechanism of Surrogate Fuel for RP-3 Kerosene Based on Sensitivity Analysis

Dai Chao¹, Wang Yanjun¹, Yan Yingwen¹, Li Jinghua¹, Dang Xinxian²

(1. College of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China;

2. Flight Instructor Training Base, Air Force Aviation University, Bengbu, 233000, China)

Abstract: In order to investigate the ignition and combustion characteristics of RP-3 kerosene, the chemical reaction mechanism(62 species and 344 steps) of n-decane, as a kind of surrogate fuel of RP-3 kerosene, is simplified to obtain a new reduced mechanism (36 species and 62steps) based on sensitivity analysis. The reduced mechanism is then tested in perfectly stirred reactor (PSR)and the premixed burner by using CHEMKIN 4.1. Furthermore, the simplified mechanism is numerically calculated in the premixed burner, and the results are compared with that of the mechanism of 344 steps and experimental data. The numerical results of the reduced kinetic mechanism show the good agreement with that of the mechanism of 344 steps on the equilibrium temperature, the reactant and major component concentration in PSR, and the reactant and the major component concentration by using the reduced kinetic mechanism in the premixed burner basically agree with that of the mechanism of 344 steps and experimental data. Therefore the reduced mechanism can reflect the combustion characteristics of n-decane well within wide temperature range and improve the computational efficiency at the same time.

Key words: sensitivity analysis; n-decane; reduced mechanism; perfectly stirred reactor; premixed burner

基金项目:国家自然科学基金(50906040)资助项目;航空科学基金(2013ZB52017)资助项目。

收稿日期:2014-06-25;修订日期:2014-09-22

通信作者:颜应文,男,副教授, E-mail:yanyw@nuaa.edu.cn。

航空发动机燃烧室内液雾燃烧过程是一个同时受控于湍流混合和化学动力学的湍流燃烧过程,为了缩短发动机燃烧室的研制周期和研究费用,需要深入了解燃烧室内气流流动、换热和燃烧等复杂现象,以便对其进行优化设计。为此,非常有必要对燃烧室内湍流液雾燃烧流场进行数值模拟,而这需要精确模拟燃料燃烧中的化学动力学过程。然而,由于航空煤油本身就是一个复杂的混合物,同时燃烧中包含大量的中间产物的生成与消耗,因此航空煤油与氧气的化学反应过程极其复杂。在目前对航空发动机燃烧室航空煤油喷雾燃烧过程的数值模拟中,由于计算机计算能力的限制,一般把航空煤油用 FLUENT 中自带的单组分 $C_{12}H_{23}$ 作为其替代燃料,所采用的化学反应机理一般为单步化学反应机理或者多步化学简化机理^[1],虽然可以对航空发动机燃烧室的温度场以及进出口温升等进行一定程度的预测,但无法对燃料的点火过程以及燃烧过程中各种重要中间生成物的产生和消耗进行准确的预估,特别是判断火焰位置的 OH 以及预估最高燃烧温度。因此,有必要对航空煤油化学反应机理进行研究,从而为航空发动机燃烧室喷雾燃烧数值仿真提供准确的化学反应动力学模型。

航空发动机使用的燃料主要是碳氢化合物,碳氢元素组成许多分子结构不同的碳氢化合物混合而成为汽油、煤油和柴油等碳氢燃料。航空煤油主要包括烷烃、环烷、芬芳烃和多环芳烃等碳氢化合物,其中烷烃中以正癸烷和正十二烷为主。其详细的组分比较复杂,并且随着产地、加工工艺和生产时间的不同而不同,目前尚无统一的分子式,从 $C_{10.9}H_{20.9}$ 到 $C_{12}H_{23}$ 。目前航空煤油标牌主要有 Jet A、Jet A-1 与 JP-8,国外使用的主要为 Jet A、Jet A-1 或 JP-8,而中国一般为 RP-3。由于航空煤油物理成份极其复杂,因此到目前尚无办法对航空煤油的每种成份都进行精确的化学反应动力学分析,并获得其总的详细化学反应机理。因此目前常用的方法是,用一种单组分或多组分燃料作为航空煤油的替代燃料,但必须要保证其物理和化学特性与航空煤油基本类似,研究其替代燃料的详细化学反应机理,经过实验验证后,最终将该机理应用于实际航空煤油燃烧的数值预估。

近年来,很多国外学者对航空煤油替代燃料进行了大量研究,并相继提出了各种单组分或多组分的航空煤油替代燃料,由于替代燃料成份简单,从而给出替代燃料的详细化学反应机理,并通过大量的航空煤油燃烧实验数据来验证其替代燃料化学

反应机理的准确性,最终得到替代燃料的化学反应机理。Lindstedt 等^[2]提出的双组分替代燃料,是由 89% (摩尔分数,以下同)的正癸烷和 11%的甲苯或者乙苯组成,其详细化学反应机理总共包括 154 组分、947 步基元反应,该反应机理经过 Doute 等^[3]的层流预混燃烧实验数据的详细验证。Dooley 等^[4]提出的三组分替代燃料,是由 42.67%的正癸烷、33.02%的 2,2,3-三甲基戊烷和 24.31%的甲苯组成,其详细反应机理总共包含 1 599 组分、6 633 步基元反应,该反应机理分别经过了可变压力流动反应器在不同温度范围下的验证,对冲火焰熄火应变率的验证和激波管、快速压缩机中的点火延迟实验验证,证明了该机理的可靠性。上述这些化学反应机理都很庞大复杂,无法应用于实际航空发动机燃烧室喷油燃烧的数值预估,因此选取合适的替代燃料并对其详细化学反应机理进行相应简化是十分有必要的。

目前,对于化学反应详细机理进行简化,主要有两种方法:敏感性分析^[5]和“准稳态”假设^[6]。“准稳态”假设法的优点在于容易推导、使用简单方便;但其缺点也同样明显,即化学反应是否达到平衡以及稳定状态的物质成分需要用人经验来判断,因此该方法只能应用于一定的物质组分和温度范围内,并且人为因素所造成的误差会比较大。敏感性分析的优点在于可以很直观地分析整体反应过程微小变动对详细反应机理的物质组分、基元步骤以及反应条件等的影响,得到所需参数的敏感性参数,并根据敏感性参数对化学反应机理进行修改和简化;其适用性比较广,人为误差小,因此被广泛应用。

本文首先对航空煤油数值模拟的替代燃料进行了总结与分析,综合比较后,选取正癸烷作为航空煤油的单组分替代燃料,并参考 Bikas 等^[7]提出的正癸烷详细化学反应机理,剔除低温下的反应和苯的反应机理,同时参考文献^[8,9]得到的详细机理,随后采用敏感性分析和反应流分析方法,建立了一套 RP-3 煤油替代燃料(正癸烷)详细化学反应机理简化的方法,并得到正癸烷的化学反应简化机理,在完全搅拌反应器(Perfectly stirred reactor, PSR)和预混燃烧器中对所得简化化学反应机理进行模拟与验证,并与文献^[7]中的预混燃烧器所得实验数据进行对比。

1 航空煤油数值模拟替代燃料的选择

近年来,国内外学者对于航空煤油替代燃料已

进行了大量研究,并提出了很多航空煤油的单组分或多组分替代燃料模型,如表1所示。从表中可以看出,文献[9]把正葵烷作为航空煤油的单组分替代燃料,其余文献将正葵烷作为替代燃料的一种非常重要的组分,并且其比重都很大;同时正葵烷无论是物理特性还是化学特性都与航空煤油非常类似;从计算成本考虑,该化学反应简化机理将来能应用于实际燃烧室的数值预估,因此,其组分不能太多。基于上述因素的综合考虑,本文选取正葵烷作为航空煤油的单组分替代燃料。

表1 航空煤油主要替代燃料

Tab. 1 Surrogate fuel for kerosene

| 文献 | 煤油型号 | 替代燃料 | 反应机理 |
|------|---------|---|--------------------|
| [8] | RP-3 | 79% n-decane, 13% trimethyl-cyclohexane 16% ethylbenzene | 109 组分, 946 步 |
| [9] | RP-3 | n-decane | 388 组分, 2 226 步 |
| [10] | JP-8 | 32.6% n-decane 34.7% n-dodecane 16.7% trimethyl-cyclohexane 16% butylbenzene | 90 组分, 573 步 |
| [11] | Jet A | 72% n-decane, 9.1% hexane 18.2% benzene | 71 组分, 417 步 |
| [12] | Jet A | 89% n-decane, 11% toluene 79% n-decane, | 84 组分, 440 步 |
| [13] | Jet A-1 | 10% n-propylcyclohexane, 11% 1,2,4-trimethylbenzene | 准全局 反应机理 |
| [14] | Jet A-1 | n-decane, n-propylbenzene, n-propylcyclohexane | 134 组分, 1 220 步 |
| [15] | Jet A-1 | 74% n-decane, 15% n-propylbenzene, 11% n-propylcyclohexane | 209 组分, 1 673 步 |
| [16] | Jet A-1 | 80% n-decane, 20% 1,2,4-trimethylbenzene | 118 组分, 914 步 |

2 计算模型与简化方法

2.1 计算模型介绍

数值模拟选定在PSR中进行。在PSR中,反应气体以均匀速度进入搅拌器,在固定容积的反应器内发生均匀化学反应,最终生成的产物从搅拌器出口以匀速排出。

质量控制方程表示为

$$m(\varphi_i - \varphi_i^*) - M_i v_i V = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

能量控制方程表示为

$$m \sum_{i=1}^N (\varphi_i h_i - \varphi_i^* h_i^*) + q = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2)$$

式中: N 表示反应气体中物质组分总数; m 为气体

的质量流率; φ_i 为第*i*种组分的质量分数; M_i 为*i*种组分的摩尔质量; v_i 为第*i*种反应物的净摩尔生成速率; V 表示PSR反应器的容积; h_i 指第*i*种反应物的比焓; q 指PSR搅拌器的散热速率; φ_i^* 和 h_i^* 分别是指进口第*i*种组分的质量分数和比焓。

2.2 敏感性分析

敏感性分析是常用的一种化学动力学分析方法,通过观察模型中主要控制参数和对参数变化有影响的反应过程,以此获得反应模型和整体过程的重要数据和信息,达到对模型进行分析和简化的目的。目前,敏感性分析主要应用于反应机理简化和不确定性分析,通过研究系统对小扰动的影响,找到对不同变量有相同预测效果的简化机理以及预测不确定量对于计算结果可能造成的影响。目前,主要是采用雅克比矩阵方法对详细机理进行敏感性分析和简化,根据反应模型精度的要求,在整个分析过程中找出对所有反应物敏感性系数低于设定阈值的反应步,即为冗余反应。敏感性系数的一般表达式为其一般表达式为 $s_{ij} = \frac{\partial Y_i}{\partial p_j}$,表示参数 p_j

的微小变化所引起的变量 Y_i 的变化(p_j 为系统参数向量, Y_i 为组分变量向量),全部的系数 s_{ij} 组成了一个雅克比矩阵 S ,即敏感性系数矩阵。通过求解矩阵 $S^T S$,得到矩阵的所有特征值,那些绝对值相对较大的对应的特征向量中绝对值较大的分量所对应的基元反应为重要反应,删除较小特征值绝对值所对应的反应,从而得到简化反应机理。在机理简化过程中,可以根据不同的实际情况设定不同的临界值,特征值大于临界值的所对应的反应为重要反应。敏感性分析正交表达式为

$$S = \left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_j} \right) = \left(\frac{k_j}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_j} \right) \quad (3)$$

式中: S 表示敏感性系数矩阵; k_j 为第*j*步反应机理的速率; c_i 为第*i*种反应物的物质浓度; $\frac{\partial c_i}{\partial k_j}$ 表示第*i*种反应物的产生或消耗速率对于第*j*步反应机理速率系数的敏感度。从计算出的正交敏感性系数,能够直观地看出组分*i*的浓度随着第*j*步反应速率的变化而产生的变化。

实际上航空煤油的燃烧机理非常复杂,需要考虑很多因素,但由于条件有限,本文主要对煤油稳态燃烧温度和主要物质组分的摩尔分数进行研究,并作为机理简化的依据。本文中,温度对各步反应的敏感性分析是从文献[7]中正葵烷详细化学反应机理出发,在闭式均相反应器中在当量比为1.0、压

力为 5 MPa, 初始温度为分别 1 300, 1 400, 1 500, 1 600, 1 700 K 条件下, 对稳态温度值进行敏感性分析。计算结果中, 大部分基元反应敏感性系数远小于 1, 不在一个数量级上, 故基于选出对整个机理进程具有重大影响的基元反应的原则, 将 1 作为本文敏感性系数的阈值, 选取敏感性系数大于 1 的基元反应, 去掉不重要的基元反应。同时为了保证简化后所得机理数值模拟计算的物质浓度变化的正确性, 分析各反应物摩尔浓度对于反应步的敏感性也是很有必要的。该部分中, 本文选取当量比 1.0, 温度 1 500 K, 压力 0.1 MPa 作为初始参数, 在闭式均相反应器中进行计算。同上, 通过计算结果的分析, 将 0.1 作为反应物浓度敏感性系数的阈值, 选取敏感性系数大于 0.1 的反应步。

2.3 反应流分析

虽然敏感性分析能快速地筛选出对反应进程具有重大作用的基元反应步, 但是其往往只能构建简化骨架, 不能构成完整的简化机理, 故需采用反应流分析法对其进行补充和完善。反应流分析方法是根据各基元反应对组分生成速率的影响程度, 保留影响较大的基元反应, 剔除影响小的基元反应。本文反应流分析中, 初始温度设定为 1 500 K、初始压力为 101.3 kPa、当量比为 1.0, 保留净生成速率大于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ 的基元反应步。

3 简化结果和分析

3.1 敏感性分析的结果

图 1 为在初始温度为 1 500 K、压力为 506.5 kPa 时, 344 步详细化学反应机理^[7]中 10 个最重要基元反应的温度敏感性系数随时间的变化图。从图中可以看出敏感性系数随反应的进程而发生变化, 并且在化学反应剧烈的点火延迟时间附近, 有较大的数值; 而在滞燃期或者反应完成之后, 温度敏感性系数趋于零。因此可以把温度敏感性系数达到最大值的时间作为点火延迟时间。

图 2 为在不同的初始温度条件下, 部分基元反应在温度敏感性系数最强时间点上的值, 它们分别是敏感度绝对值前 10 位的基元反应。从图 2(a~e)中可以看出: 不同温度下, 温度敏感性系数前 10 的基元反应相差不大, 并且随着初始温度的升高, 温度敏感性系数变得越来越小, 这是因为高温下大部分基元反应都能达到所需的活化能, 因此对温度越来越不敏感。基元反应 $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$ 作为 OH

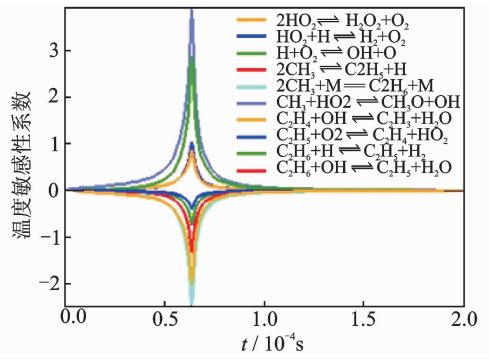
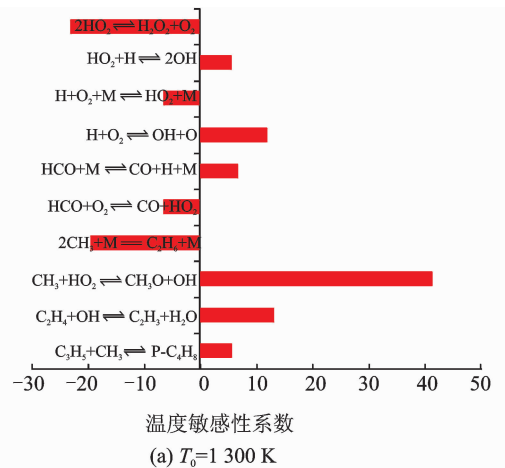
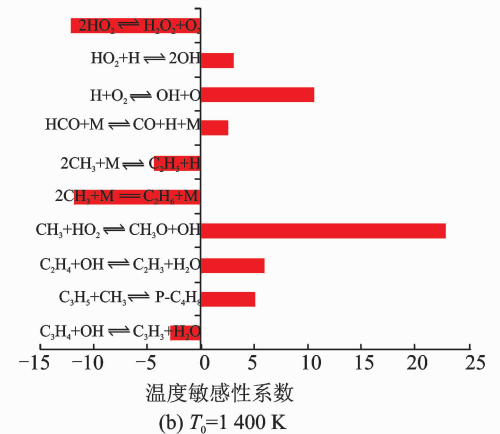


图 1 部分基元反应温度敏感性系数随时间的变化

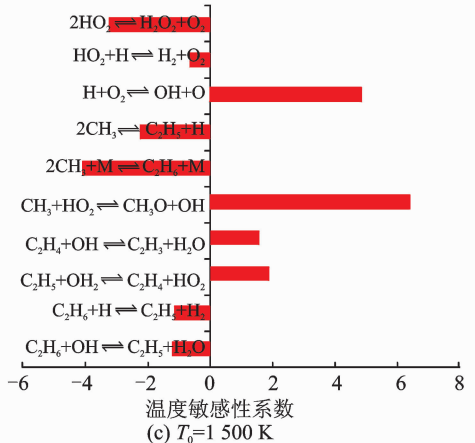
Fig. 1 Temperature sensitivity coefficient of partial reaction variation with time



(a) $T_0=1\ 300\ \text{K}$



(b) $T_0=1\ 400\ \text{K}$



(c) $T_0=1\ 500\ \text{K}$

时生成下一步的反应物,加速反应的进行。另外对 OH 敏感性系数高的反应贡献度也相对较高,保持了一致性。

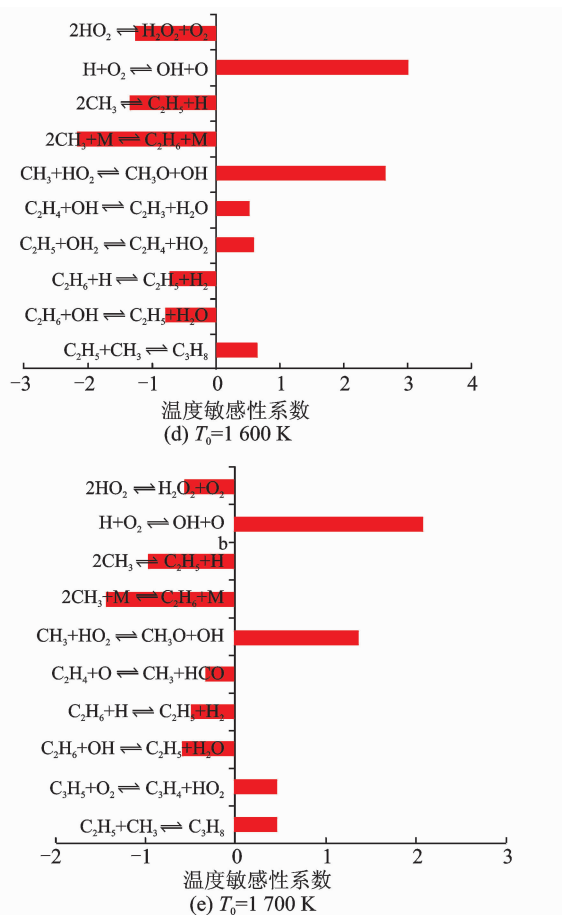


图 2 不同温度下部分基元反应的温度敏感性系数

Fig. 2 Temperature sensitivity coefficient of partial reactions at different temperature

的主要生成反应,在各个初温下对温度敏感性一直很高,并且随着初始温度的增加,其温度敏感性越来越高,说明了 OH 是反应点火和燃烧进程的标志。

图 3 给出了在初温 1 500 K、压力 101.3 kPa、当量比为 1 条件下,列出了与 OH 和 O_2 摩尔浓度密切相关的一些基元反应。各个基元反应中 OH 和 O_2 浓度的敏感性系数和对温度的敏感性系数的排序基本一致,因此重要物质组分的浓度和反应温度都是燃烧进程的表征。从图 3 中可以看出,基元反应 $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ 对于反应过程中的 CH_3 氧化起到了比较重要的作用,超氧酸主要来源于 H 自由基被 O_2 的氧化,具有极强的氧化性。图 4 给出了各基元反应对自由基 OH 生成和消耗的贡献度。可以看出 $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$ 是最重要的链分支反应,是 OH 来源的重要一部分,而其消耗主要是和 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 化合物反应生成 H_2O ,同

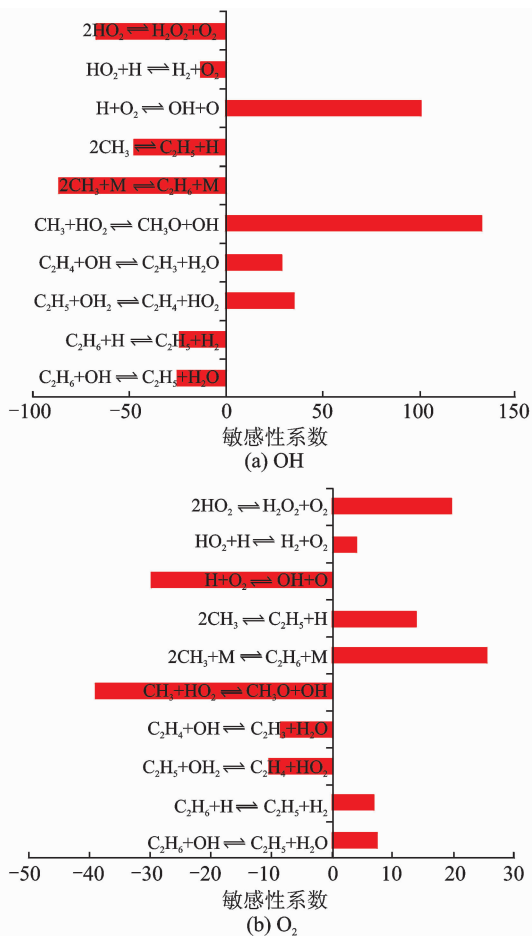


图 3 OH 和 O_2 对于部分反应的敏感性系数

Fig. 3 OH and O_2 sensitivity coefficients of partial reactions

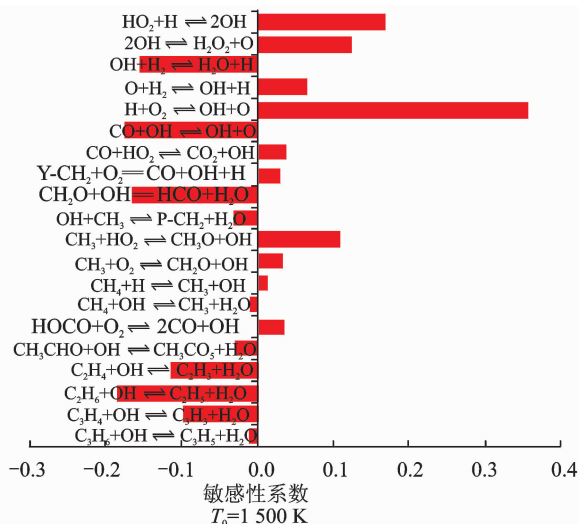


图 4 各基元反应对 OH 的贡献度

Fig. 4 Contribution of every reaction to rate of OH

3.2 简化机理

通过上述的敏感性分析和反应流分析,将 344 步

详细化学反应机理简化为 36 组分 62 步,从而建立了正葵烷燃烧的简化化学反应机理,基元反应见表 2。

表 2 正葵烷简化化学反应机理

Tab. 2 Simplified chemical reaction mechanism of n-decane

| NO. | 反应步 | NO. | 反应步 | NO. | 反应步 |
|-----|---|-----|---|-----|---|
| 1 | $N-C_{10}H_{22} + OH = T-C_{10}H_{21} + H_2O$ | 22 | $C_2H_6 + OH \rightleftharpoons C_2H_5 + H_2O$ | 43 | $CH_2O + OH = HCO + H_2O$ |
| 2 | $N-C_{10}H_{22} + OH = S-C_{10}H_{21} + H_2O$ | 23 | $C_2H_6 + H \rightleftharpoons C_2H_5 + H_2$ | 44 | $CH_2O + H = HCO + H_2$ |
| 3 | $N-C_{10}H_{22} + H = T-C_{10}H_{21} + H_2$ | 24 | $C_2H_5 + O_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + HO_2$ | 45 | $P-CH_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + CH_2O$ |
| 4 | $N-C_{10}H_{22} + H = S-C_{10}H_{21} + H_2$ | 25 | $C_2H_4 + O \rightleftharpoons CH_3 + HCO$ | 46 | $P-CH_2 + C_2H_4 \rightleftharpoons C_3H_6$ |
| 5 | $T-C_{10}H_{21} = P-C_6H_{13} + P-C_4H_8$ | 26 | $C_2H_4 + OH \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2O$ | 47 | $2CH_3 + M = C_2H_6 + M$ |
| 6 | $S-C_{10}H_{21} = P-C_7H_{15} + C_3H_6$ | 27 | $C_2H_4 + H \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2$ | 48 | $P-CH_2 + M \rightleftharpoons T-CH_2 + M$ |
| 7 | $P-C_7H_{15} = P-C_4H_9 + C_3H_6$ | 28 | $C_2H_3 + O_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + HO_2$ | 49 | $T-CH_2 + O_2 = CO_2 + H_2$ |
| 8 | $P-C_7H_{15} = P-C_4H_8 + N-C_3H_7$ | 29 | $C_2H_3 + O_2 \rightleftharpoons CH_2O + HCO$ | 50 | $T-CH_2 + O_2 = CO + OH + H$ |
| 9 | $P-C_7H_{15} = P-C_5H_{10} + C_2H_5$ | 30 | $C_2H_2 + O \rightleftharpoons HCCO + H$ | 51 | $T-CH_2 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$ |
| 10 | $P-C_6H_{13} = P-C_4H_9 + C_2H_4$ | 31 | $C_2H_2 + O \rightleftharpoons T-CH_2 + CO$ | 52 | $HCO + OH \rightleftharpoons CO + H_2O$ |
| 11 | $P-C_5H_{10} = C_2H_5 + C_3H_5$ | 32 | $HCCO + O_2 \rightleftharpoons 2CO + OH$ | 53 | $HCO + M \rightleftharpoons CO + H + M$ |
| 12 | $P-C_4H_9 \rightleftharpoons C_2H_5 + C_2H_4$ | 33 | $HCCO + O_2 \rightleftharpoons HCO + CO_2$ | 54 | $CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H$ |
| 13 | $C_3H_5 + CH_3 \rightleftharpoons P-C_4H_8$ | 34 | $HCCO + H \rightleftharpoons P-CH_2 + CO$ | 55 | $H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$ |
| 14 | $C_3H_8 + H \rightleftharpoons N-C_3H_7 + H_2$ | 35 | $CH_4 + OH \rightleftharpoons CH_3 + H_2O$ | 56 | $O + H_2 \rightleftharpoons OH + H$ |
| 15 | $C_2H_5 + CH_3 \rightleftharpoons C_3H_8$ | 36 | $CH_4 + O \rightleftharpoons CH_3 + OH$ | 57 | $OH + H_2 \rightleftharpoons H_2O + H$ |
| 16 | $N-C_3H_7 \rightleftharpoons CH_3 + C_2H_4$ | 37 | $CH_4 + H \rightleftharpoons CH_3 + H_2$ | 58 | $2OH \rightleftharpoons H_2O + O$ |
| 17 | $N-C_3H_7 \rightleftharpoons H + C_3H_6$ | 38 | $CH_3O + M = CH_2O + H + M$ | 59 | $H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$ |
| 18 | $C_3H_6 + OH \rightleftharpoons C_3H_5 + H_2O$ | 39 | $CH_3 + HO_2 \rightleftharpoons CH_3O + OH$ | 60 | $HO_2 + H \rightleftharpoons 2OH$ |
| 19 | $C_3H_5 + H = C_3H_4 + H_2$ | 40 | $CH_3 + O \rightleftharpoons CH_2O + H$ | 61 | $HO_2 + H \rightleftharpoons H_2 + O_2$ |
| 20 | $C_3H_4 + OH = C_3H_3 + H_2O$ | 41 | $OH + CH_3 \rightleftharpoons P-CH_2 + H_2O$ | 62 | $HO_2 + H \rightleftharpoons H_2O + O$ |
| 21 | $C_3H_3 + O \rightleftharpoons C_2H_2 + CO + H$ | 42 | $2CH_3 \rightleftharpoons C_2H_5 + H$ | | |

4 简化机理的验证

图 5~8 为在完全搅拌反应器中以温度 1 500 K、压力 0.5 MPa、滞留时间 0.06 s 和绝热作为初始条件对 62 步简化机理和 344 步详细反应机理进行数值计算所得到的部分结果图。

图 5 为在不同压力下反应器中燃烧温度随不同当量比的关系图。从图中可以看出,在当量比相同时,温度随着压力的升高而升高,但是在较小或者较大当量比下压力对温度的影响逐渐变小;在同一压力下,随着当量比的增加燃烧温度先增大后减小,并且在当量比 1.0~1.1 之间达到最大温度。从图 5 中 3 个不同压力下温度对于当量比的变化关系可知,在较大的压力和当量比范围内,62 步简

化机理和 344 步详细化学反应机理的 PSR 模拟结果保持了很好的一致性;而在低压力时,62 步简化机理的计算结果要稍低于 344 步详细化学反应机理,但整体变化趋势是相同的。图 6 给出了主要燃烧产物 H_2O 、 CO 和 CO_2 随当量比的变化关系,从图中可以看出在给出的当量比范围内,62 步简化机理在 PSR 中模拟出的主要产物 H_2O 、 CO 和 CO_2 的结果和 344 步详细化学反应机理的结果基本完全重合,因此说明本文通过简化获得的 62 步简化机理能在较大的范围内很好的反映正葵烷的燃烧情况。

图 7 给出了两种反应机理在 PSR 中 3 种主要自由基的浓度分布。从图中可知,在所选当量比范围内, O 自由基吻合得很好; H 自由基在当量比在

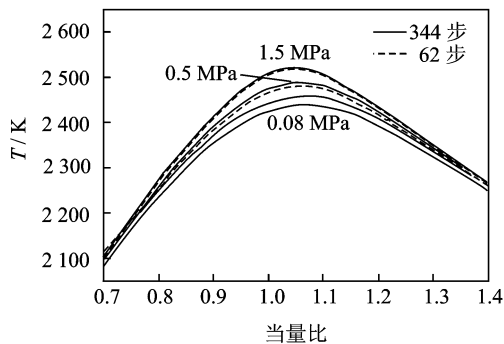


图 5 PSR 中稳态温度对比

Fig. 5 Contrast of steady-state temperature in PSR

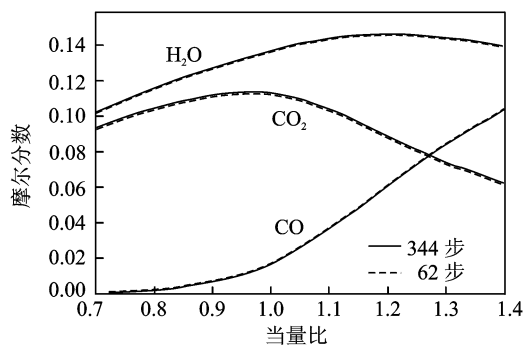


图 6 PSR 中稳态主要产物摩尔分数对比

Fig. 6 Contrast of mole fraction of main steady-state products in PSR

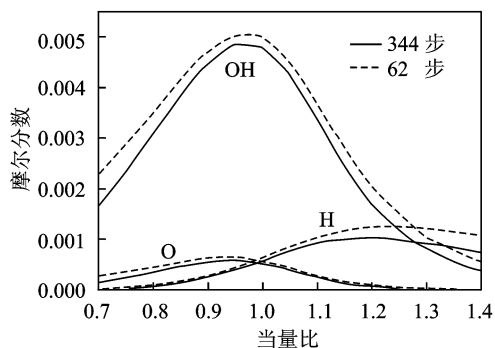


图 7 PSR 中部分中间自由基浓度对比

Fig. 7 Contrast of several radical concentrations in PSR

0.7~1.1 之间基本一致,但在 1.1 之后稍有差异,62 步简化机理的计算结果比 344 步详细化学反应机理得到的计算结果要稍高;而 OH 自由基在整个当量比范围内都比详细机理要稍高,但整体变化趋势是一致的,这是因为一些消耗 H 自由基和 OH 自由基但化学反应速率很小的基元反应被删除的缘故。对比图 5,7 可以看出:OH 自由基随当量比的变化趋势与温度曲线的变化趋势非常像,都

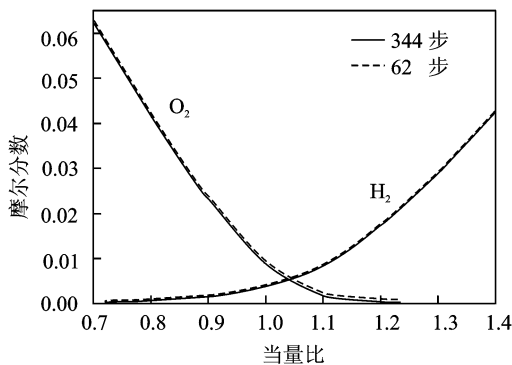


图 8 PSR 中出口 O₂ 和 H₂ 摩尔分数对比

Fig. 8 Contrast of O₂ and H₂ mole fractions in export of PSR

是先升后降,并且在当量比 1.0 附近达到最大值,这说明 OH 自由基的增加会促进化学反应的进行,因此 OH 自由基是燃烧反应进程的一个重要标志。图 8 为 O₂ 和 H₂ 摩尔分数随当量比的变化曲线,可以看出随着当量比的增加,O₂ 浓度越来越小,而 H₂ 浓度却升高,这是由于贫油时,O₂ 充足,因此将 H₂ 氧化成 H₂O,而在富油时 O₂ 不足,导致 H₂ 累积下来。从图中曲线的变化趋势可知,62 步简化机理和 344 步详细机理对 O₂ 和 H₂ 浓度计算的结果吻合也很好。

图 9 为在预混燃烧器中,以初始压力 101.3 kPa,3.2% n-C₁₀H₂₂、28.75% O₂、68.23% N₂ (体积分数),流量 0.010 74 g/(cm²·s) 的初始条件对 62 步简化机理和 344 步详细机理进行模拟的结果,并与文献中的试验数据进行对比。图 9(a,b)为两个主要反应物 n-C₁₀H₂₂ 和 O₂ 的摩尔分数与距燃烧器表面距离 h 的关系图,从图中可以看出两种机理模拟得到的 n-C₁₀H₂₂ 曲线大致吻合,与试验数据稍有差异,但能对 n-C₁₀H₂₂ 的消耗趋势做出一定的预测;62 步简化机理模拟的 O₂ 曲线和详细机理得到的结果相差较大,但却与试验数据保持很好的一致性,能更好的模拟 O₂ 变化,这是由于简化机理删除了 O₂ 实际上不反应或可忽略的反应步,降低了 O₂ 消耗速率。图 9(c,d)为 H₂O 和 CO₂ 摩尔分数与距燃烧器表面距离 h 的关系图,可以看出简化机理计算得到的 H₂O 曲线比详细机理略高,二者都与试验数据稍有差异,但整体变化趋势保持一致;对于 CO₂ 的生成,详细机理比简化机理反应要快,二者稍有差距,但简化机理与试验数据符合较好,能做出更准确的预测,这是因为删除了很多生成 CO₂ 的反应步,使其生成速率下降,并且剔除了一些中间产物,增加了 C 转化为 CO₂ 的比例。

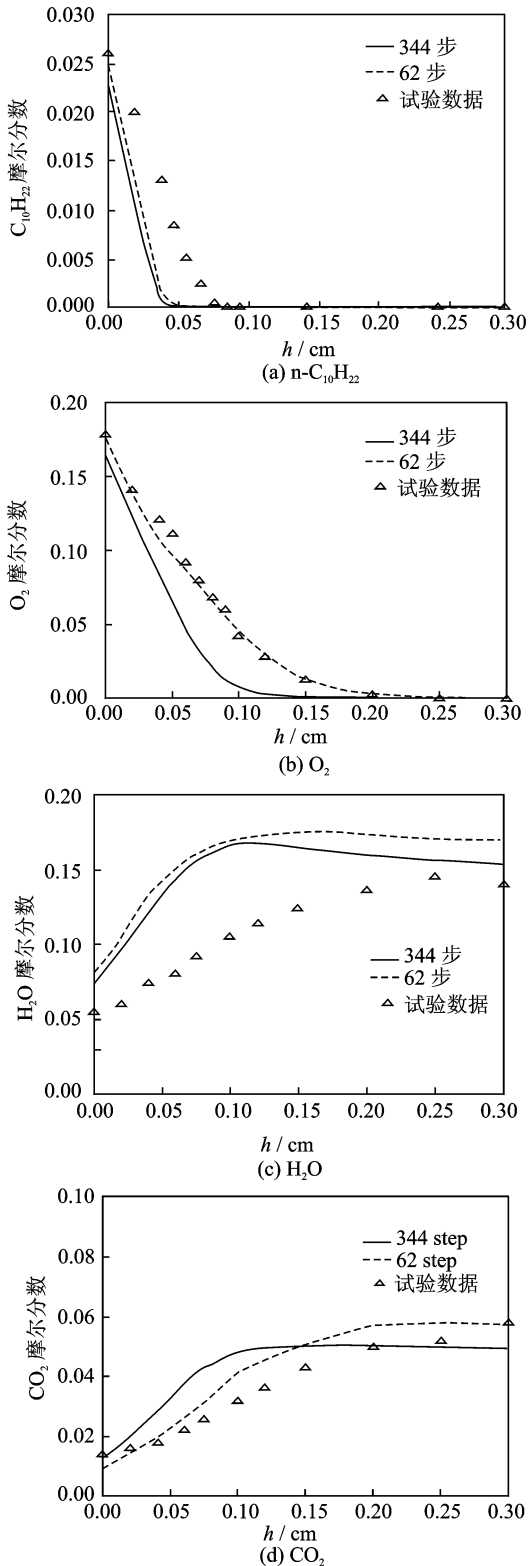


图9 预混燃烧器中主要反应物和生成物摩尔分数对比

Fig. 9 Mole fraction contrast of main reactants and products in premixed burner

5 结束语

文中首先建立了 RP-3 航空煤油单组分替代

燃料化学反应机理的简化方法。通过文献综述分析,选择正癸烷作为 RP-3 航空煤油的单组分替代燃料;应用敏感性分析和反应流分析的方法,对已有的正癸烷 344 步详细化学反应机理进行简化,得到了一个 36 组分、62 步基元反应的简化化学反应机理。

为了验证正癸烷化学反应机理简化方法的正确性,在 PSR 和预混燃烧器中对上述简化出来的 62 步简化反应机理和原有的 344 步详细机理进行了对比验证,得到 PSR 在不同压力下,燃烧温度、物质浓度等随当量比的变化曲线规律和预混燃烧器中主要物质浓度与距燃烧器表面距离的变化规律,并和相应的试验数据进行对比。结果表明:本文所建立的 62 步简化机理在 PSR 中模拟出的燃烧温度和组分浓度与原有的 344 步反应机理所获得的数据曲线基本一致;在预混燃烧器中计算出的物质摩尔分数与详细机理和试验数据整体上吻合,并且对于某一些组分能比详细机理进行更好的预测。因此,本文所建立的正癸烷 62 步简化化学反应机理能在较大的当量比变化范围内较好地模拟其燃烧情况,描述其燃烧动力学特性,为 RP-3 航空煤油的单组分替代燃料化学反应动力学数值模拟提供一定的理论依据,同时由于经过简化后,中间组分数目和基元反应数目大大降低,从而可以大大降低航空发动机燃烧室喷雾燃烧数值仿真的计算时间和计算资源,提高其计算效率。

参考文献:

- [1] 郭艳龙,张宝诚,乔娟. 某型航空发动机燃烧室排气污染物数值模拟[J]. 航空发动机, 2008, 34(4): 38-41.
Guo Yanlong, Zhang Baocheng, Qiao Juan. Numerical simulation of pollutant emissions from an aeroengine combustor[J]. Aeroengine, 2008, 34(4): 38-41.
- [2] Lindstedt R P, Maurice L Q. Detailed chemical-kinetic model for aviation fuels[J]. Journal of Propulsion and Power, 2000, 16(2): 187-195.
- [3] Doute C, Delfau J L, Akrich R, et al. Chemical structure of atmospheric pressure premixed n-decane and kerosene flames[J]. Combust Sci Tech, 1995, 106(4/5/6): 327-344.
- [4] Dooley S, Sang H W, Chaos M, et al. A Jet fuel surrogate formulated by real fuel properties [J]. Combustion and Flame, 2010, 157(12): 2333-2339.

- [5] Turanyi T , Berees T , Vajda S , et al. Reaction rate analysis of complex kinetic system[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1989, 21(2): 83-99.
- [6] Warnatz J , Maas U , Dibble R W . Experimental investigation of flames[M]. Germany: Springer Berlin Heidelberg, 1999: 9-22.
- [7] Bikas G , Peters N. Kinetic modelling of n-decane combustion and autoignition: Modelling combustion of n-decane[J]. Combustion and Flame, 2001, 126(1/2): 1456-1475.
- [8] 肖保国, 杨顺华, 赵慧勇, 等. RP-3 航空煤油燃烧的详细和简化化学动力学模型[J]. 航空动力学报, 2010, 25(9): 1948-1955.
Xiao Baoguo, Yang Shunhua, Zhao Huiyong, et al. Detailed and reduced chemical kinetic mechanisms for RP-3 aviation kerosene combustion[J]. Journal of Aerospace Power, 2010, 25(9): 1948-1955.
- [9] 王慧汝, 金婕, 王静波, 等. 正癸烷燃烧机理及航空煤油点火延时动力学模拟[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(2): 341-345.
Wang Huiru, Jin Jie, Wang Jingbo, et al. Combustion mechanism of n-decane at high temperature and kinetic modeling ignition delay for aviation kerosene [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(2): 341-345.
- [10] Montgomery C J , Cannon S M , Mawid M A , et al. Reduced chemical kinetic mechanisms for JP-8 combustion [R] . AIAA Paper 2002-0336, 2002.
- [11] Strelkova I M , Kirillov I A , Potapkin B V , et al. Detailed and reduced mechanisms of jet a combustion at high temperatures[J]. Combust Sci Tech, 2008, 180(10/11): 1788-1802.
- [12] Patterson P M , Kyne A G , Pourkhashanian M , et al. Combustion of kerosene in counterflow diffusion flames[J]. J Propul Power, 2000, 16(2): 453-460.
- [13] Gueret C , Cathonnet M , Boettner J C , et al. Experimental study and modeling of kerosene oxidation in a jet-stirred flow reactor[J]. Proceeding of the Combustion Institute, 1990, 23(1): 211-216.
- [14] Luche J , Reuillon M , Boettner J C , et al. Reduction of large detailed kinetic mechanisms: Application to kerosene/air combustion [J]. Combust Sci Tech, 2004, 176(11): 1935-1963.
- [15] Dagaut P. Kinetics of Jet fuel combustion over extended conditions: Experimental and modeling [J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2007, 129(2): 394-403.
- [16] Honnet S , Seshadri K , Niemann U , et al. A surrogate fuel for kerosene [J]. Proceeding of the Combustion Institute, 2009, 32(1): 485-492.

