

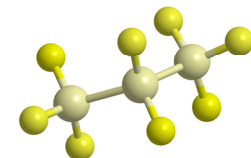


# 详细燃烧机理的构建和简化

王 繁

四川大学燃烧动力学中心

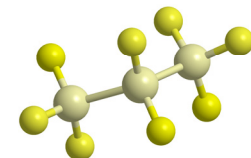
2015年9月20日 上海





# 主要内容

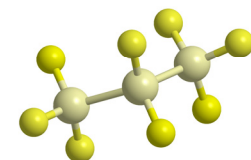
- 研究背景
- 详细机理的构建和简化
- 机理简化方法展望
- 燃烧机理的理论化学研究





# 一、研究背景

- 燃烧动力学机理：燃烧过程的（所有）化学反应及其动力学数据，涉及组分的热力学和输运数据
- 理解并控制燃烧过程、飞行器燃烧数值模拟都需要可靠的燃烧机理
- 燃烧过程的复杂性
  - （1）反应路径的复杂性：多通道、条件依赖，特别是低温或者高压反应机理。
  - （2）动力学数据的不可靠性





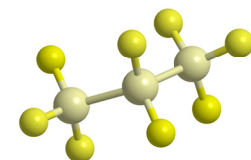
# 详细机理在燃烧模拟中的困难

- 大尺寸机理对于燃烧特性的分析造成困难。
- 燃烧数值模拟时（如发动机内流道的数值模拟），几乎不可能使用详细燃烧机理。

（1）燃烧数值模拟的方程数（未知变量数） $4N+3$ 个， $N$ 为物种数目，**计算量随物种数目迅速增加。**

（2）化学反应时间尺度跨度大：**刚性问题。**

**机理简化：**针对特定目标(点火延迟时间、层流火焰速度)或反应条件，尽量减小机理中的物种数和反应数。





## 二、燃烧动力学机理的构建和简化

### (1) 碳氢燃料燃烧机理自动生成软件 **ReaxGen**

核心机理（低碳烃/ $\text{H}_2$ / $\text{CO}$ 燃烧机理）

19种高温反应类型，23种低温反应类型

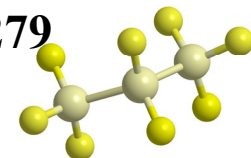
链烷烃、环烷烃(多环烷烃)燃烧机理自动生成  
基团贡献法计算热力学数据

<http://ccg.scu.edu.cn/ReaxGen.htm>

### (2) 热力学和动力学数据的计算

设计等键反应获得大分子动力学参数的精确结果  
统计修正方法提高大分子热力学参数计算精度

Z. Li, J. Phys. Chem. A, 2013, 117, 3279

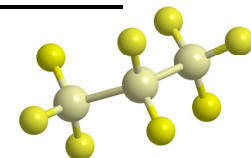




# 燃烧动力学机理的构建

燃料	裂解		燃烧	
	物种数	反应数	物种数	反应数
正癸烷	<b>254</b>	<b>895</b>	<b>388</b>	<b>2226</b>
正十二烷	<b>317</b>	<b>1132</b>	<b>565</b>	<b>3240</b>
<b>1,3,5-三甲基环己烷</b>	<b>328</b>	<b>832</b>	<b>378</b>	<b>1477</b>
<b>2-甲基十氢化萘</b>	<b>603</b>	<b>1247</b>	<b>810</b>	<b>2513</b>
<b>RP-3航空煤油</b>			<b>316</b>	<b>1660</b>

<http://ccg.scu.edu.cn/反应机理.htm>





# 机理简化：通量投影树方法(FPT)

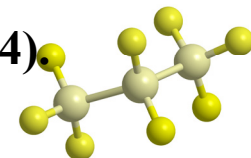
$$R_B = \frac{F^T F_B}{F^T F}$$
$$F = [f_1 \quad f_2 \quad \Lambda \quad f_A \quad \Lambda \quad f_N]^T,$$
$$F_B = [f_{1,B} \quad f_{2,B} \quad \Lambda \quad f_{A,B} \quad \Lambda \quad f_{N,B}]^T$$

$f_A$ 为 $r_{AB}$ 的分子， $f_{AB}$ 为 $r_{AB}$ 的分母。对 $R_B$ 排序即可以得到简化机理。**效率比DRG类方法更高**

机理	详细机理	简化框架机理	简化时间		
			DRG	PFA	FPT
正庚烷	561物种	~200物种	11分钟	240分钟	2分钟

可作为第一步简化方法，或者与CFD结合做在线简化。

Liu, Wang, Energy & Fuel, 28, 5426 (2014)

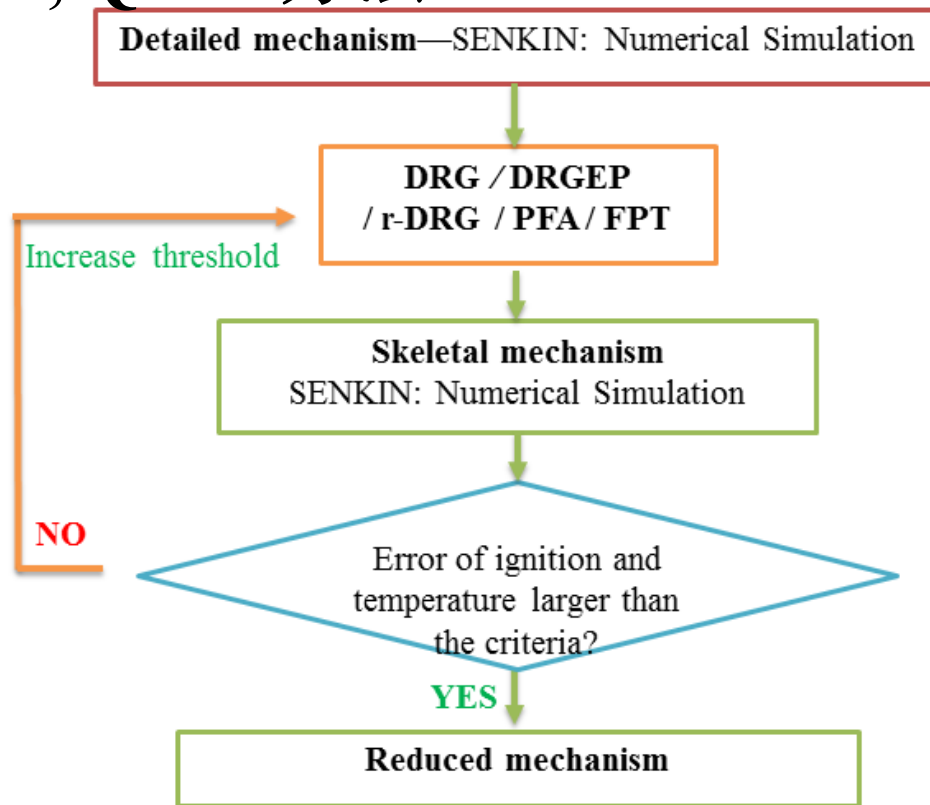




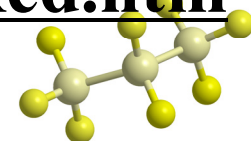
# 机理自动简化程序: ReaxRed

简化方法: **DRG, DRGEP, r-DRG, PFA, FPT**  
**CSP删除反应, QSSA方法**

- (1) 数据抽样
- (2) 给定阈值获得简化机理
- (3) 验证简化机理
- (4) 调整阈值, 重复(2)-(3)步, 直到获得给定误差的简化机理



<http://ccg.scu.edu.cn/ReaxRed.htm>





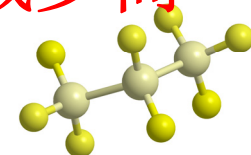


# 正庚烷和环己烷详细机理的简化

工况： $\phi$ : 0.5-1.5, T: 650K-1800K, p: 1atm-20atm  
设定不同阈值，得到两套简化机理

	环己烷			正庚烷		
	大机理 物种数	最大 误差	小机理 物种数	大机理 物种数	最大 误差	小机理 物种数
DRG	180	6.5%	59	246	10%	49
DRGEP	176	4.4%	56	209	10%	48
r-DRG	178	7.1%	63	219	9.6%	68
PFA	181	6.5%	58	207	8.7%	50
FPT	164	6.8%	56	212	10%	55
交集	138	8.0%	29	176	10%	31

通过各种方法得到的简化机理取交集，能有效减少简化机理中的物种数目，大大提高简化效率。





# 正庚烷和环己烷详细机理的简化

点火延时误差最大**30%**条件，通过各种方法取交集，得到两个机理，再用**敏感度分析方法**得到简化机理：

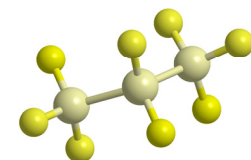
正庚烷低温燃烧详细机理：**561物种2539个反应**

环己烷低温燃烧详细机理：**1081物种4269个反应**

正庚烷简化机理：**75物种327个反应**

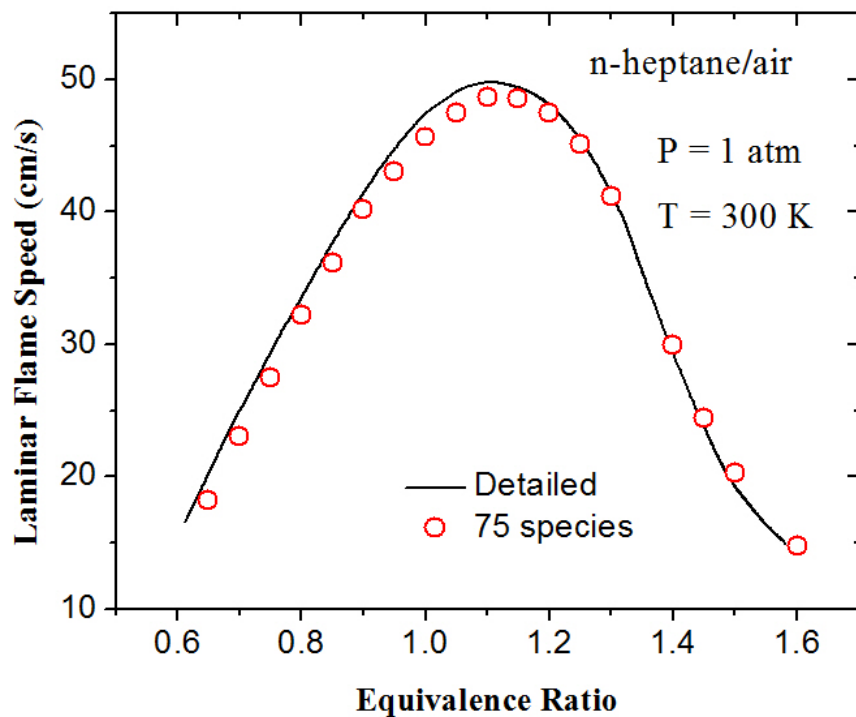
环己烷简化机理：**61物种182个反应**

在多数机理简化中，都以点火延时为标准获得简化机理。通常认为简化机理如果能得到合理的点火延时，一般也能合理描述其他燃烧特性。

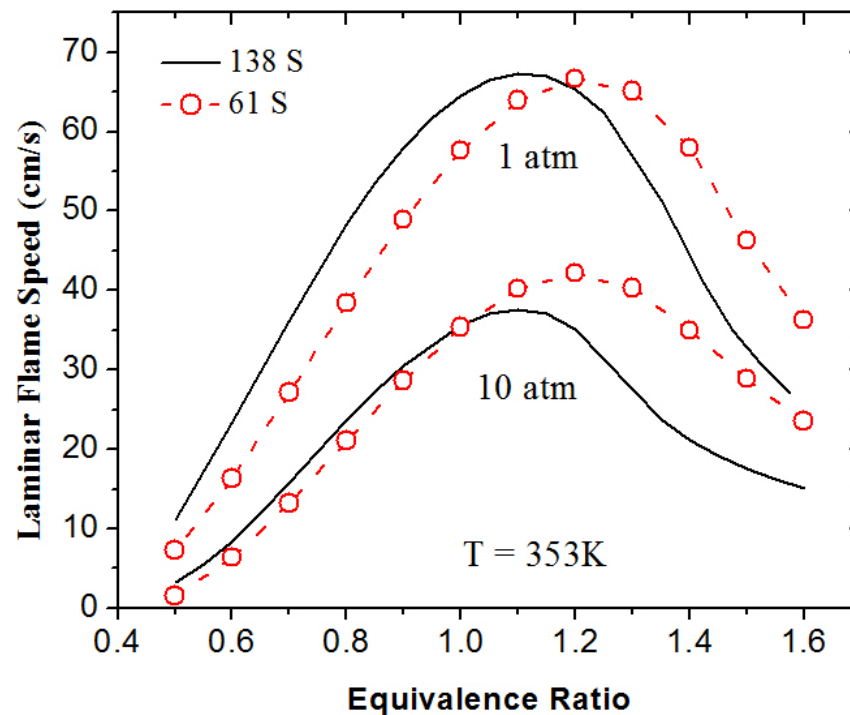




# 简化机理的火焰速度

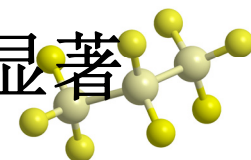


正庚烷火焰速度



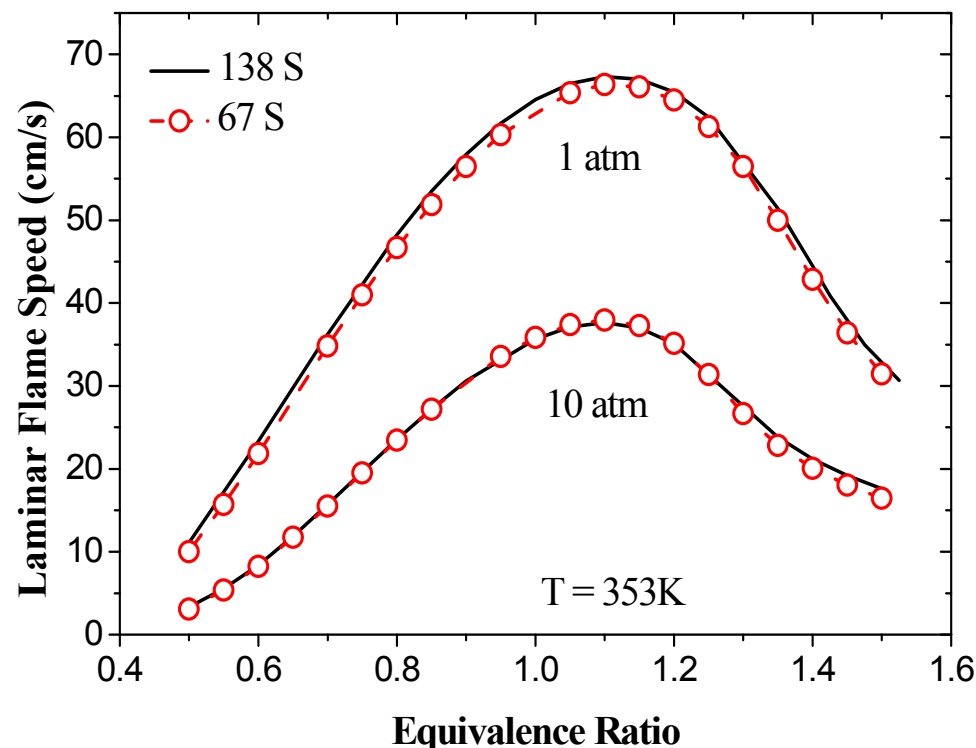
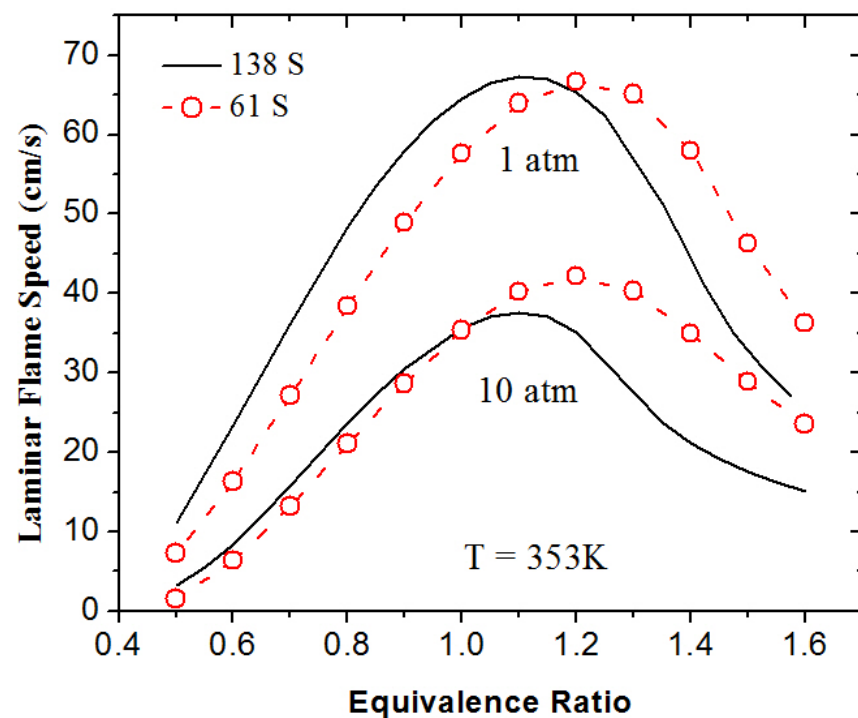
环己烷火焰速度

环己烷简化机理所得火焰速度与详细机理差别显著

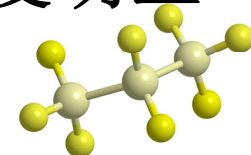




# 环己烷简化机理的火焰速度



敏感度分析显示**CH<sub>4</sub>**对火焰速度影响很大，但是对点火影响很小！简化机理中加入**CH<sub>4</sub>**等物种，火焰速度明显改善



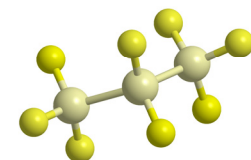


## 三、机理简化方法展望

### 机理简化的目的

把所发展的可靠的详细机理用于燃烧数值模拟和发动机设计。机理简化应针对某些特定的研究目标，简化机理的大小与数值模拟中所用的燃烧模型密切相关。

可行的简化方案：**dynamic adaptive chemistry (on the fly reduction)**。即在燃烧数值模拟中，在特定燃烧条件下开展机理简化。不要求简化机理在宽广的范围内都适用，但是要求机理简化方法快速有效。常用：**DRG**、**PFA**等。推荐：**FPT**方法。

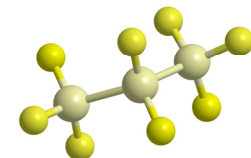
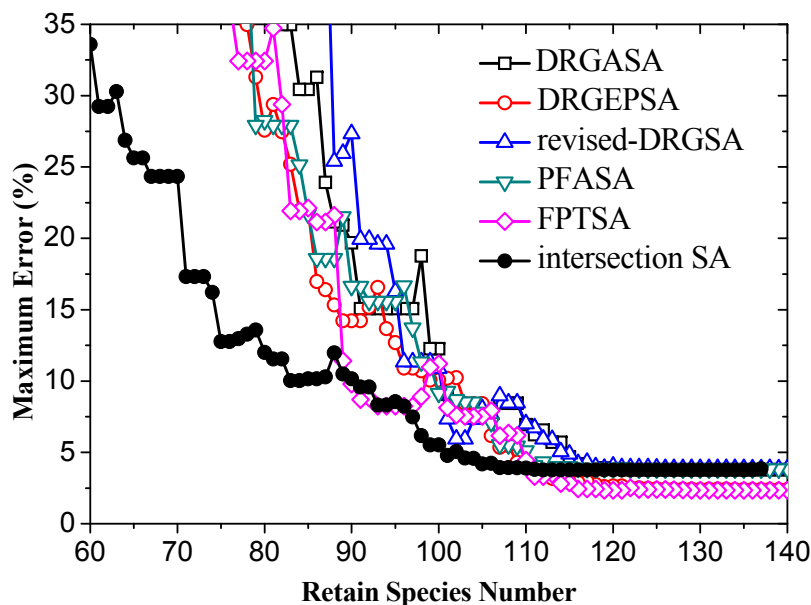




## DRGASA类方法

**DRGASA**类方法能获得高度简化的机理，缺点：计算量大、逐个物种分别删除。由于物种之间的耦合，模拟误差随物种数目减少并不单调增加。

- a)可能能够通过考察物种之间的耦合，一次删除多个组分；
- b)采用优化算法或者遗传算法找到最优简化机理。



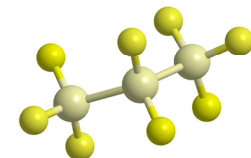


## 时间尺度分析消除刚性

通过一部分组分的浓度信息（或者某种方式的组合），计算其他组分的浓度，并进一步计算化学反应引起的浓度变化率。如**QSSA**（通过准稳态组分浓度变化率为零确定其浓度）、**PE**（通过假设某些反应达到平衡确定组分浓度）、**RCCE**（通过假设其他组分达到平衡确定其浓度）等。

关键问题：（1）选取合适的已知组分，消除机理的刚性问题；（2）高效计算其他组分的浓度；（3）化学反应速率方程的简化。

机理的刚性问题：刚性的来源依赖于具体的反应条件，上述方法并不总能消除刚性。



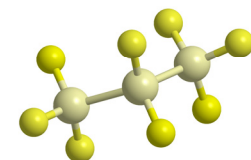


## 集总方法

对一系列反应用一个反应表示，采用总包反应形式，从基元反应速率定出总包反应速率常数，可能解决某些刚性问题。

## 化学反应的高效计算方法

刚性微分方程高效求解方法、查表方法、拟合方法等







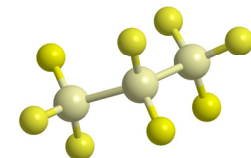
## 机理简化与机理构建

通过机理简化，进一步认识哪些（类）反应在燃烧或者某特定燃烧目标的重要性，为机理构建提供参考。

## 机理简化与燃烧模拟

在2D或者3D燃烧模拟中，采用**经验或半经验燃烧动力学模型**：难以系统改进、迁移性差。而基于基元反应的详细机理过于庞大，必须进行机理简化。

通过燃烧模拟可以对机理进行评价、改进等，提供机理的适用条件、刚性问题信息等。





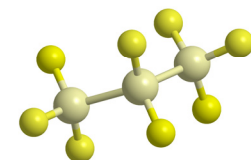
## 四、燃烧机理的理论化学研究

### 1、高精度热力学数据

大分子体系、多参考态体系、高温热力学数据

### 2、新反应途径

反应路径自动搜索、分子动力学方法  
涉及激发态的化学反应、自旋禁阻反应





# 1、高精度热力学数据

a) 大分子体系(<20个重原子)的高精度热力学计算

量子化学的黄金标准方法: **CCSD(T)**, 计算量 $N^7$

量子化学中最流行方法: **DFT**方法

误差难以预计、结果难以系统改进

解决办法:

➤ **DFT**中的新交换相关泛函:

**Minnesota**泛函; 色散作用; **double hybrid**泛函

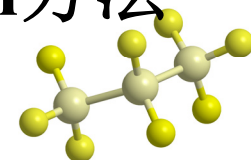
➤ 显相关方法:

**CCSD(T)-F12 (Molpro, Turbomole)**

➤ 高效计算方法

**density fitting**、**CD**分解, **tensor contraction**方法

➤ 分片方法

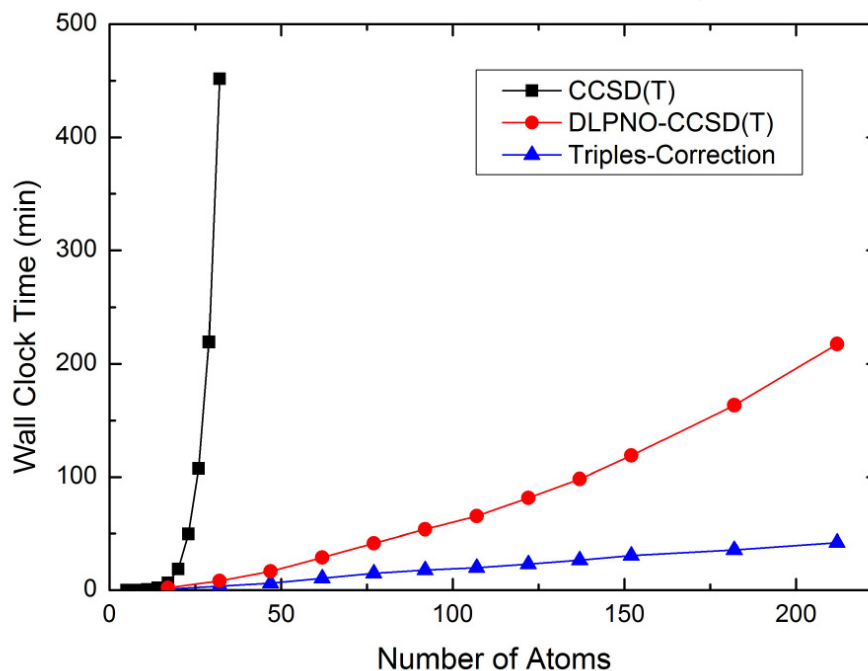




# 大分子体系的高精度热力学计算

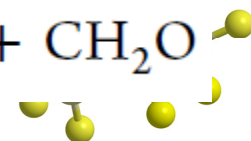
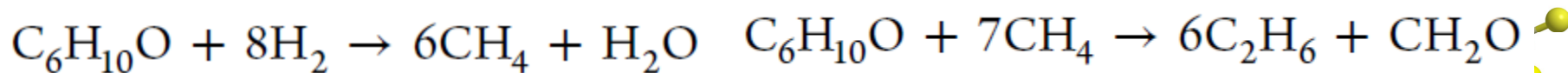
## ➤ DLPNO-CCSD(T)方法:

利用相关能的局域性降低计算量, ORCA



## ➤ CBH(connectivity-based hierarchy)方法

误差抵消策略: 设计等键反应





## b) 多参考态体系

过氧自由基、反应过渡态、解离势能面等

目前常用**CASSCF**、**CASPT2**等

难点：非黑箱方法，使用困难，影响结果可靠性

推荐方法：

➤采用**NEVPT2**计算动态相关能：**Molpro**, **Molcas**

➤自旋翻转**EOM-CCSD**方法：**Q-Chem**

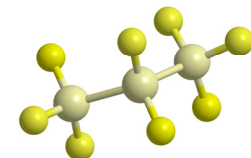
➤电离能或电子亲和能计算方法：**Q-Chem**、**CFOUR**

## c) 高温下热力学数据

振动非谐性：微扰处理振动非谐性的可靠性

振动自由度之间、振转自由度的耦合

可对比的高精度实验结果？





## 2、新反应途径

### a) 反应路径自动搜索

刘智攀, K. Ohno, M. Head-Gordon等发展的方法

### b) 分子动力学模拟

通常的分子力场不能描述化学键的形成和断裂

**BOMD**和**CPMD**方法难以用于燃烧反应网络

需要用反应力场: **ReaxFF**, 力场参数的可靠性!

模拟条件和实际条件的差别

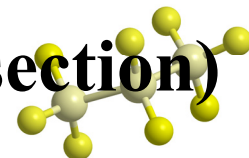
### c) 激发态参与的反应

燃烧发光表明激发态的存在

低激发态分子 (多参考态特性显著) 热激发

激发态势能面上的化学反应

非绝热反应动力学: 锥形交叉(**conical intersection**)





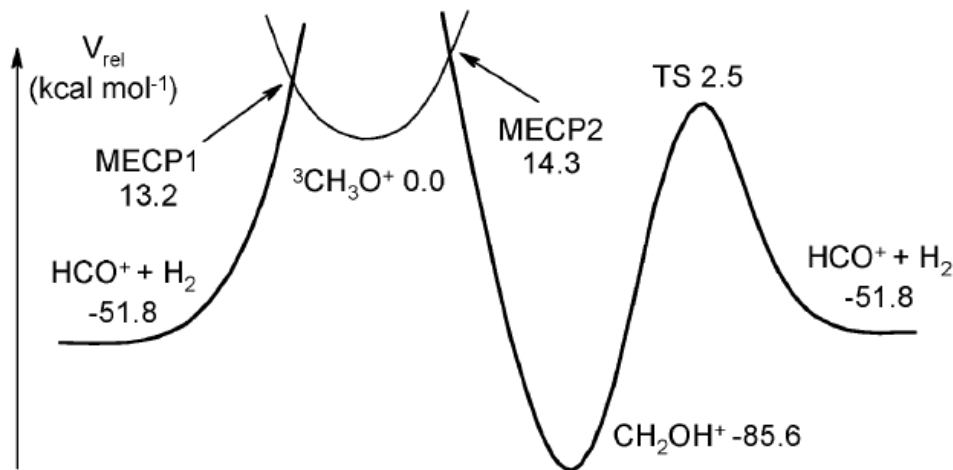
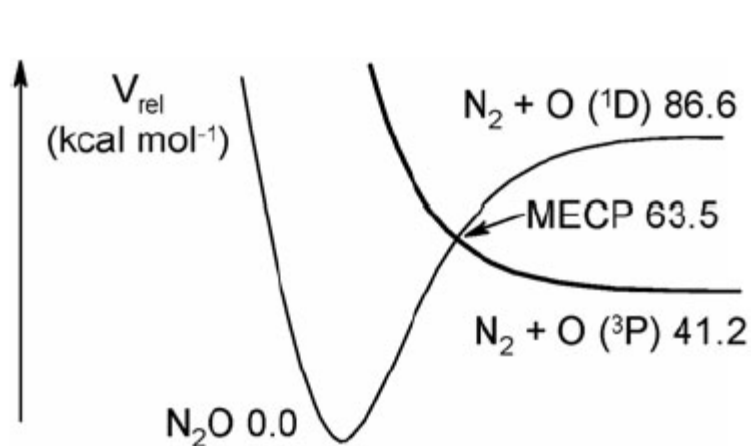
## 新反应途径

### d) 自旋禁阻反应

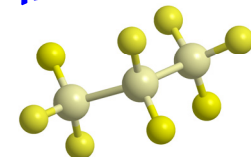
(1) 反应物和产物的自旋态不同



(2) 反应物和产物的自旋态相同，反应过程中涉及不同的自旋态。



问题：新反应途径对所关注的燃烧特性的重要性？  
可观测到相应实验现象





# 致 谢

李树豪、李瑞

刘爱科博士、王全德博士

李象远教授、李泽荣教授、谈宁馨副教授

国家自然科学基金委

