

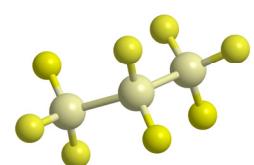


详细燃烧机理的构建和简化

王 繁

四川大学燃烧动力学中心

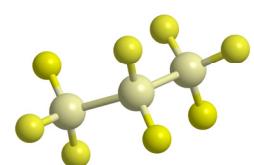
2015年9月20日 上海





主要内容

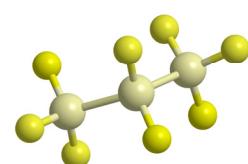
- 研究背景
- 详细机理的构建和简化
- 机理简化方法展望
- 燃烧机理的理论化学研究





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





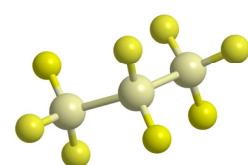
详细机理在燃烧模拟中的困难

- 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/ H_2 /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

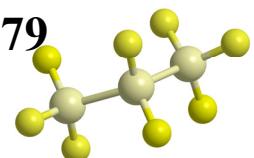
<http://ccg.scu.edu.cn/ReaxGen.htm>

(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

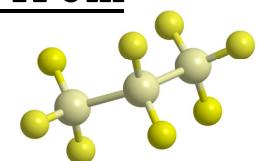




燃烧动力学机理的构建

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

<http://ccg.scu.edu.cn/反应机理.htm>





机理简化：通量投影树方法(FPT)

$$R_B = \frac{\mathbf{F}^T \mathbf{F}_B}{\mathbf{F}^T \mathbf{F}}$$

$$\mathbf{F} = [f_1 \quad f_2 \quad \Lambda \quad f_A \quad \Lambda \quad f_N]^T,$$

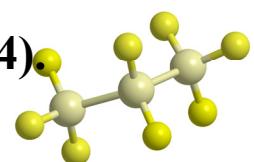
$$\mathbf{F}_B = [f_{1,B} \quad f_{2,B} \quad \Lambda \quad f_{A,B} \quad \Lambda \quad f_{N,B}]^T$$

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).

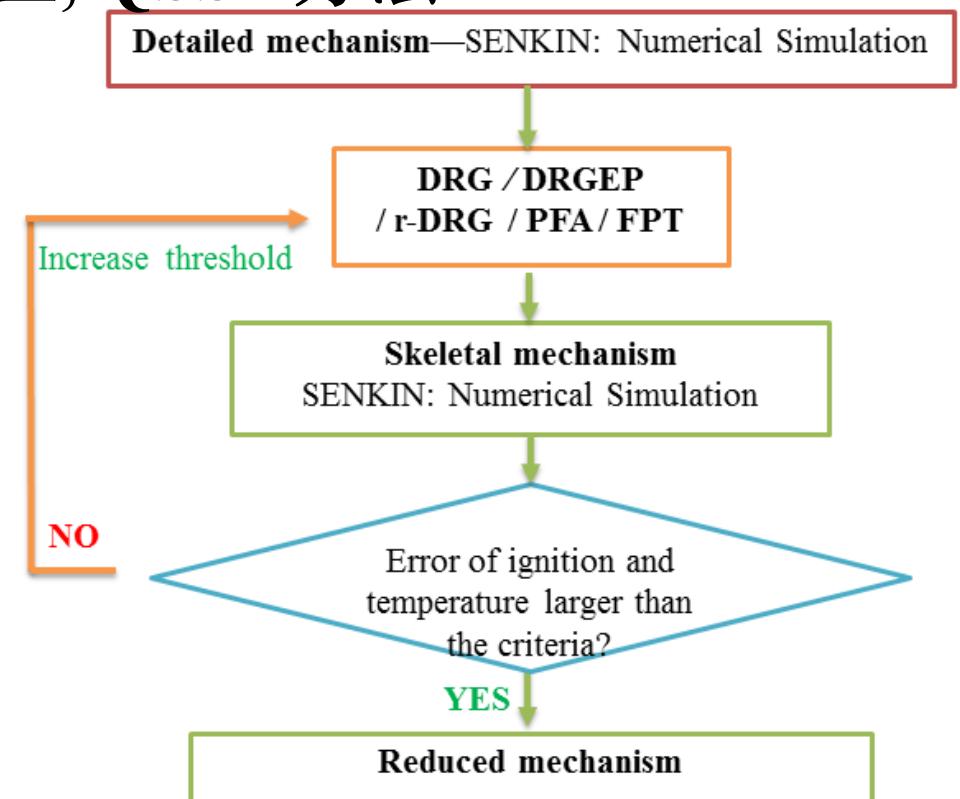




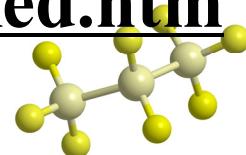
机理自动简化程序：ReaxRed

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>



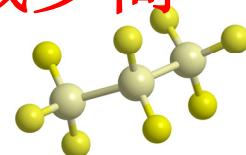


正庚烷和环己烷详细机理的简化

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：

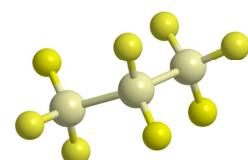
正庚烷低温燃烧详细机理：561物种2539个反应

环己烷低温燃烧详细机理：1081物种4269个反应

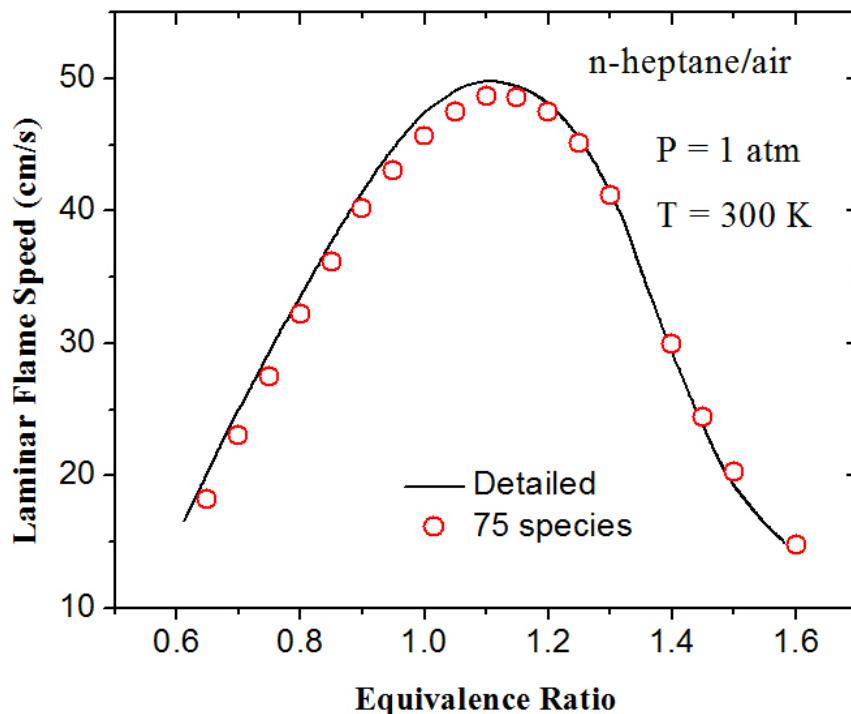
正庚烷简化机理：75物种327个反应

环己烷简化机理：61物种182个反应

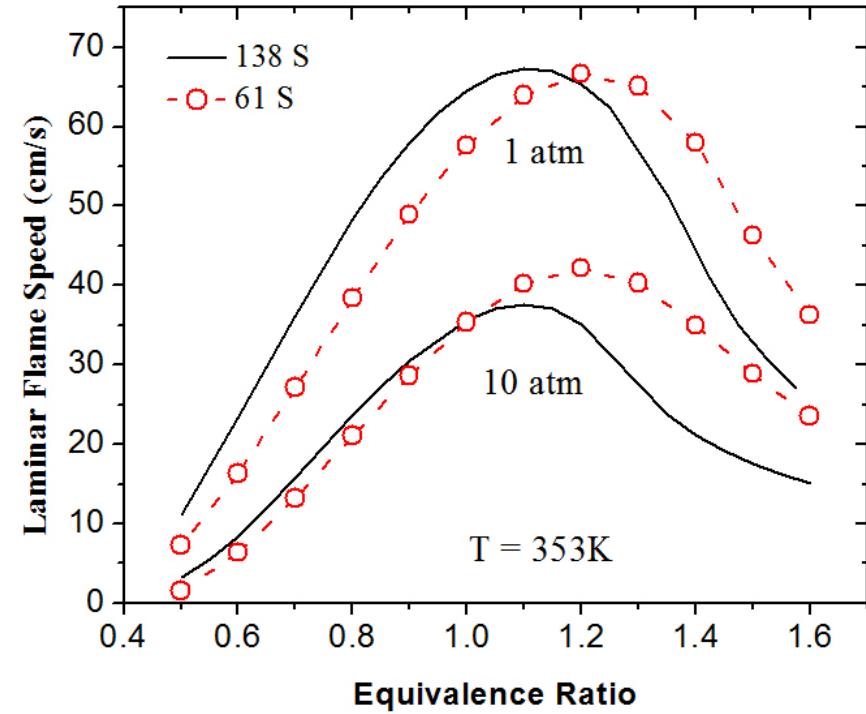
在多数机理简化中，都以点火延时为标准获得简化机理。通常认为简化机理如果能得到合理的点火延时，一般也能合理描述其他燃烧特性。



简化机理的火焰速度



正庚烷火焰速度

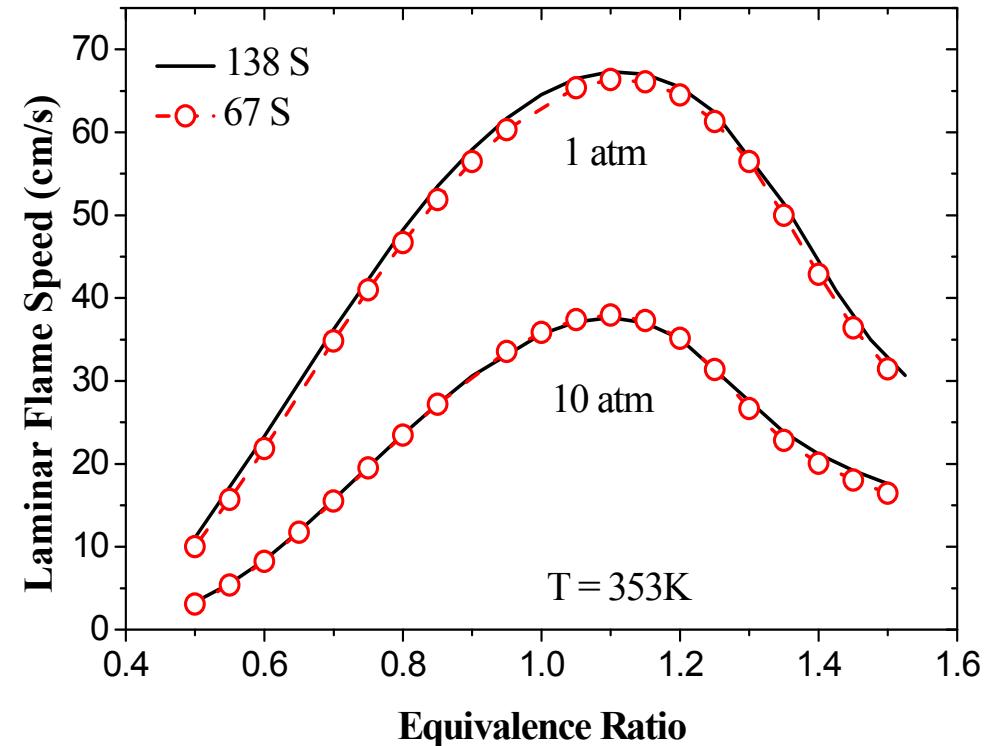
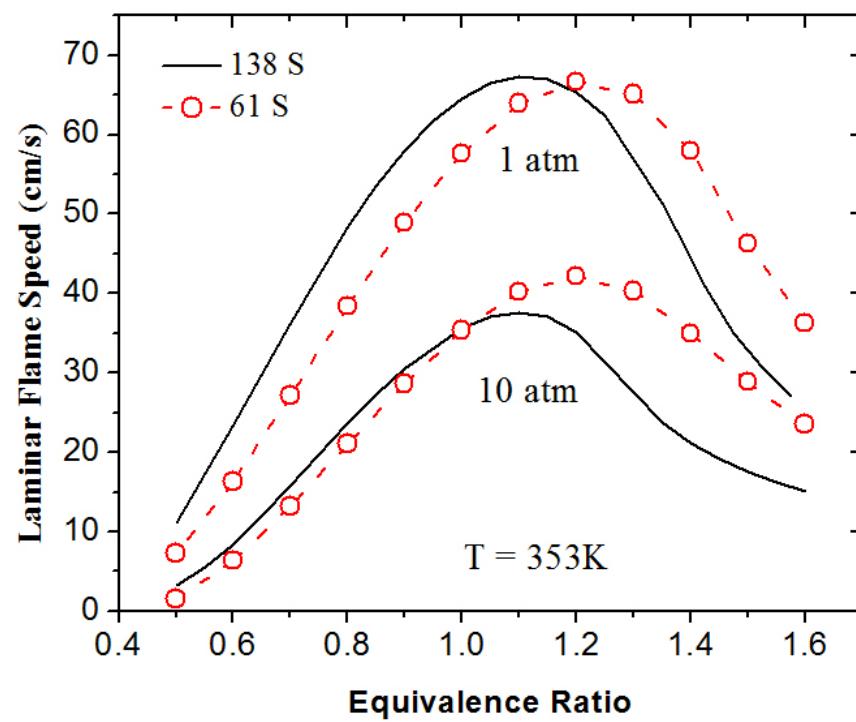


环己烷火焰速度

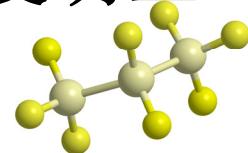
环己烷简化机理所得火焰速度与详细机理差别显著



环己烷简化机理的火焰速度



敏感度分析显示 CH_4 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_4 等物种，火焰速度明显改善



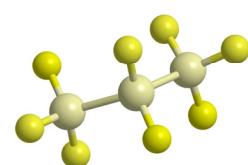


三、机理简化方法展望

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。

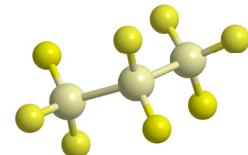
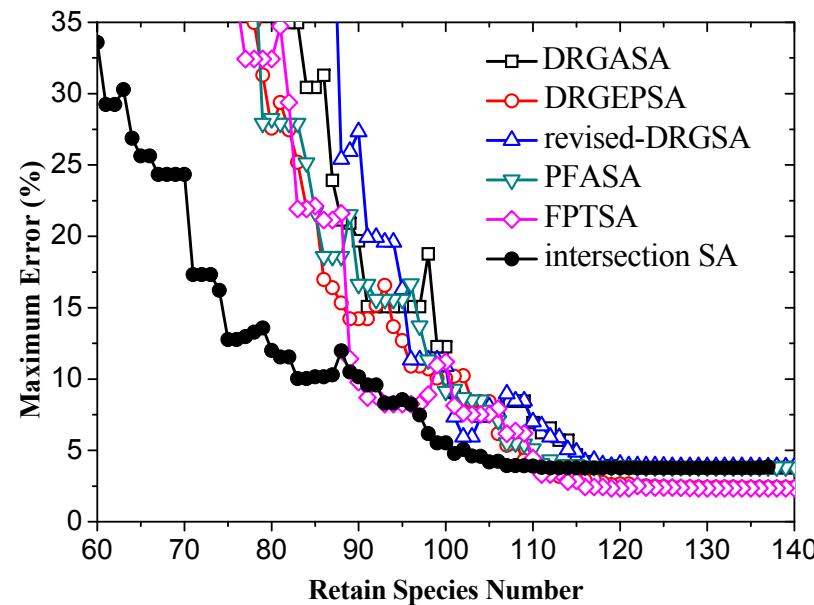
可行的简化方案：**dynamic adaptive chemistry (on the fly reduction)**。即在燃烧数值模拟中，在特定燃烧条件下开展机理简化。不要求简化机理在宽广的范围内都适用，但是要求机理简化方法快速有效。常用：DRG、PFA等。推荐：FPT方法。



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。



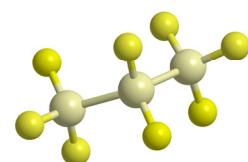


时间尺度分析消除刚性

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。



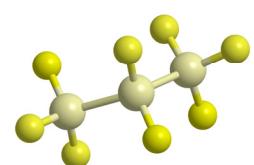


集总方法

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





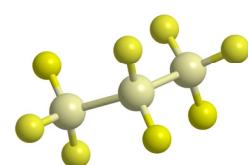
机理简化与机理构建

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。





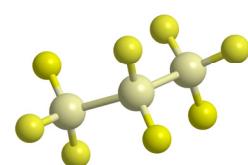
四、燃烧机理的理论化学研究

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

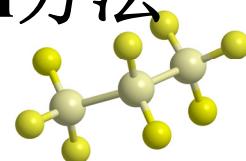
➤ 显相关方法：

CCSD(T)-F12 (Molpro, Turbomole)

➤ 高效计算方法

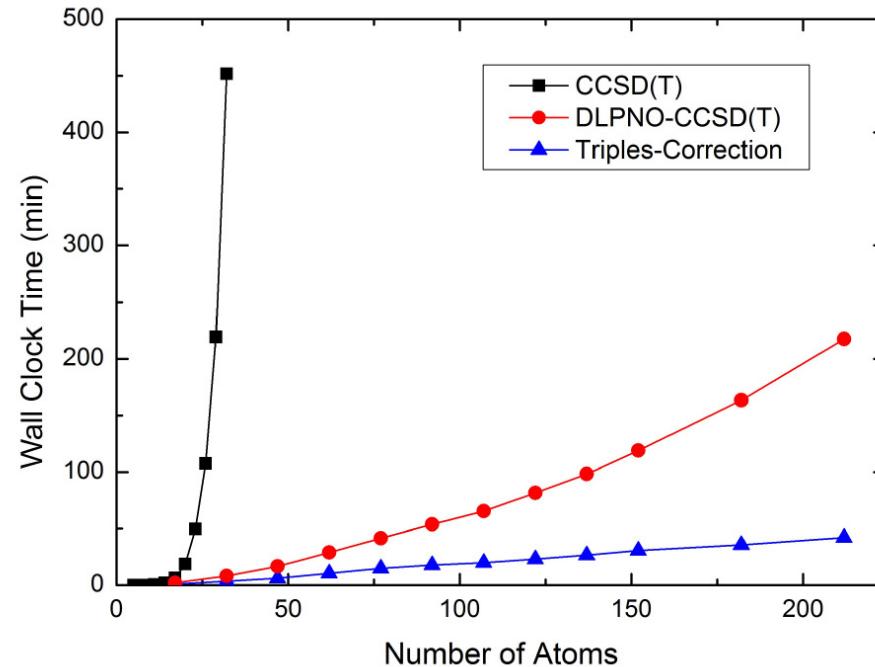
density fitting、CD分解，tensor contraction方法

➤ 分片方法

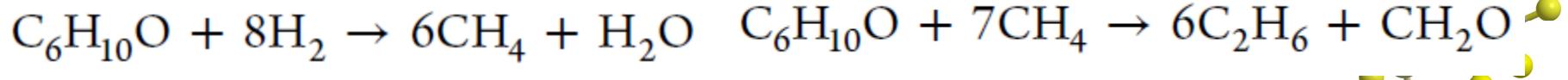


大分子体系的高精度热力学计算

➤ 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：

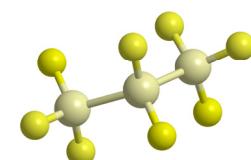
- 采用NEVPT2计算动态相关能： Molpro, Molcas
- 自旋翻转EOM-CCSD方法： Q-Chem
- 电离能或电子亲和能计算方法： Q-Chem、 CFOUR

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

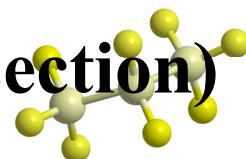
c) 激发态参与的反应

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**)





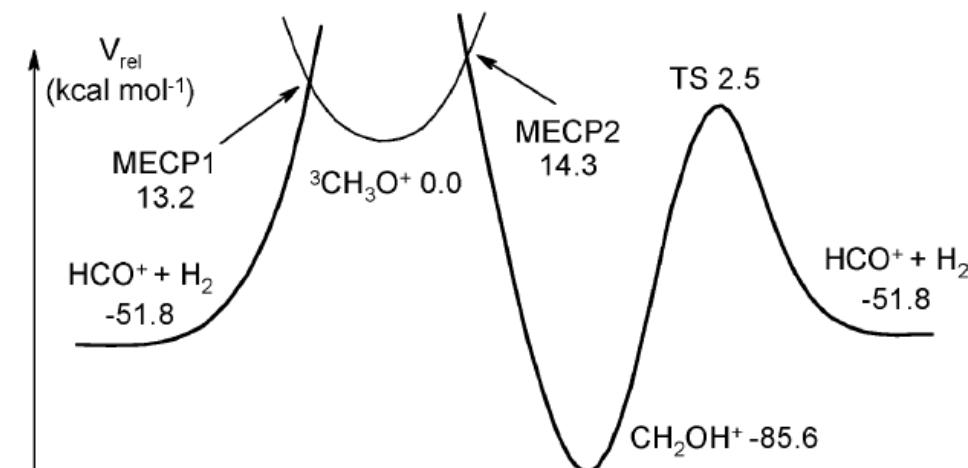
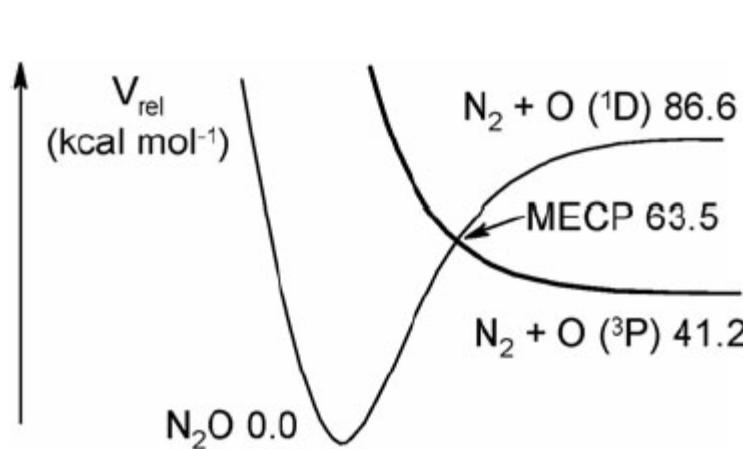
新反应途径

d) 自旋禁阻反应

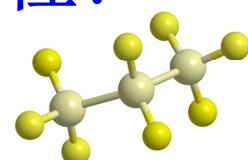
(1) 反应物和产物的自旋态不同



(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

