四类碳氢燃料的高温燃烧反应简化建模

梁兴雨，刘志伟，王昆，朱仕皓，王晓慧，沈位

（天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室，300072，天津）

摘要：本研究以正辛烷(*n*-C8H18)、异辛烷(*i*-C8H18)、甲基环己烷(CH3cyC6)和正丁基苯(A1C4H9)四类大分子碳氢燃料为对象，探究了简化建模方法对含不同官能团碳氢化合物燃烧反应动力学的适用性。建立了上述四类燃料的简化反应动力学模型，包含124个化学物种和854个基元反应；采用热解和氧化反应过程的主要中间产物分布、点火延时时间、层流燃烧速率等基础燃烧数据对该模型展开验证；分析了四类燃料主要中间产物的碳分布情况及其对宏观燃烧特性的影响；以*n*-C8H18为例，采用误差传播直接关系图谱法，以上简化模型的化学物种和基元反应数目可进一步缩减为56和387。结果表明含不同官能团的大分子碳氢燃料裂解中间产物的不同决定了其不同的宏观燃烧特性。

关键词：正辛烷；异辛烷；甲基环己烷；正丁基苯；动力学简化建模；模型缩减；高温氧化化学

中图分类号：TK401

**Simplified kinetic modeling of four hydrocarbon fuels under high temperatures**

LIANG Xingyu, LIU Zhiwei, WANG Kun, ZHU Shihao, WANG Xiaohui

(State Key Laboratory of Engine, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

**Abstract:** The primary objective of the present study was to extend the applicability of a simplified modeling approach to describe the combustion chemistry of large hydrocarbon fuels with different functional groups, including *n*-octane (*n*-C8H18), *iso*-octane (*i*-C8H18), methyl cyclohexane (CH3cyC6) and *n*-butyl benzene (A1C4H9). One unified kinetic model for above four fuels was constructed, consisting of 124 chemical species and 854 elementary reactions, and verified by fundamental combustion data such as distribution of main intermediate products in oxidation and pyrolysis reactions, ignition delay time and laminar flame speed. The carbon distribution of the main intermediate products of four fuels and their influence on the global combustion characteristics were examined. Taking *n*-octane as the example, the simplified model was further reduced to 56 species and 387 reactions by the directed relation graph with error propagation (DRGEP). These results showed that the distinct intermediate products generated from the hydrocarbon fuels with different functional groups eventually determined their global combustion characteristics.

**Keywords:** *n*-Octane; *iso*-Octane; Methyl cyclohexane; *n*-Butyl benzene; Simplified kinetic modeling; Model reduction; High temperature oxidation chemistry

大分子液态碳氢燃料由于体积能量密度和质量能量密度两方面的平衡以及良好的存储运输特性，在可预见的未来依然是航空航天和地面交通运输等领域推动现代社会发展的主要能源。碳氢燃料的主要供能方式是燃烧，因此发展能够准确描述其燃烧特性的动力学模型对进一步提高发动机燃烧效率和降低污染物排放至关重要。传统汽油、柴油、航空煤油及多数可再生燃料等发动机实际使用的燃料通常是含多种大分子碳氢化合物的混合物；基于分子结构中化学官能团的不同，可分为直链烷烃、支链烷烃、环烷烃和芳香烃等。同其它化学反应类似，燃烧化学反应非常复杂。而基于详细化学反应机理的建模的大分子碳氢燃料的燃烧反应动力学模型通常极为复杂，可包含成百上千个化学物种和成千上万个基元反应，如汽油典型化合物正庚烷和异辛烷、航空煤油组分正十二烷、柴油组分正十六烷，其详细模型所包含的化学物种达600-2000个、基元反应达3000-10000个[1]。显然，准确的实验测量和可信赖的理论计算很难满足详细反应模型所涉及的大量热力学、动力学和输运参数，其建立过程很大程度上依靠预估、类比等经验或半经验方式。

同时，由于其规模庞大，详细的燃烧反应模型需要大幅简化，方能耦合计算流体力学(CFD)以用于对真实发动机系统的仿真模拟，因而当前反应动力学模型的简化方法如关键成分分析法、反应路径分析法、敏感性分析法、误差传播直接关系图谱法、计算奇异摄动法、近稳态分析法等得到了长足发展[2, 3]；为确保简化模型的保真性和准确性，以上方法常联合使用。尽管如此，可有效耦合CFD的燃烧反应模型依然需要进一步简化，以舒缓或消除数值计算中化学反应与流体耦合带来的强刚性问题，并有效降低计算资源和费用。依据对燃烧反应物理过程的深入分析，在建模伊始对其简化处理，再结合当前较为成熟的模型简化方法，或是实现燃烧反应模型进一步简化的最有效方式。

发动机或燃气轮机燃烧通常是高温反应过程(1000K或以上)。该反应条件下，大分子碳氢燃料的燃烧过程在时间和空间尺度均存在双区特性[4, 5]。具体地，母燃料首先快速热解转化为小分子中间产物，之后是中间产物较慢的氧化反应。基元反应特征时间分析较好地解释了以上高温燃烧过程的物理特性。同时，结合近稳态分析方法而发展的简化建模方法可显著降低大分子碳氢燃料转化为小分子中间产物的基元反应数目的规模。同时，当前对小分子中间产物(又称基础燃料，通常包括氢气(H2)、C1-C4化合物以及苯(C6H6)和甲苯(A1CH3)等单环芳香烃)燃烧化学反应的基础研究和理解主要基于较为完备的实验和理论研究方法，其动力学模型也较为成熟。基于以上分析的两步反应过程的简化建模方法已经用于描述辛烷异构物的热解和氧化特性[4]。

本研究将该简化建模方法拓展至更复杂的环烷烃和芳香烃高温燃烧化学的描述，以进一步验证该方法的适用性。具体地，采用正辛烷、异辛烷、甲基环己烷和正丁基苯代表真实燃料中四类官能团的大分子碳氢化合物；采用上述简化建模方法对该四类碳氢燃料建立简化反应动力学模型，并以热解反应和氧化反应中间产物分布、点火延时时间(IDT)和层流燃烧速率(Su)等基础燃烧实验数据对其展开验证。

1 模型构建

1.1 简化建模方法概述

高温条件下，大分子碳氢燃料的燃烧过程分为先后进行的两个部分，即母燃料分子本身的快速热解反应和热解产物较慢的氧化反应。基于该燃烧物理过程的理解，应用反应特征时间分析和近稳态分析的方法，可对该物理反应过程做简化建模[4]。如图1所示，以正己烷(*n*-C6H12)为例，其通过脱氢反应产生的3种烷基自由基，通过氢转移反应进行异构化反应达到热力学平衡。基于五环或六环过渡态结构的氢转移反应具有较低的能垒(分别为~22 和~15 kcal/mol)，其反应特征时间尺度为~0.01-0.1 s。烷基自由基的C-C键β-位断裂产生较小的烷基自由基(甲基或氢原子通过脱氢反应生成甲烷和氢气)或轻烯烃(包括乙烯、丙烯、丁烯等)，但具有较高的能垒(~35 kcal/mol)，因而反应特征时间也较长，尺度为1 s。以上分析符合准稳态假设，即正己烷脱氢反应后，其烷基自由基C-C键β-位断裂是其裂解的决速步；平衡浓度的自由基决定了小分子烯烃产物的分布。基于上述基元反应特征时间分析和准稳态假设，采用7个总包反应(1个燃料C-C键离解反应和6个脱氢反应)描述母燃料通过热解/氧化热解反应迅速转化为小分子中间产物的反应过程(即热解反应简化模型)。小分子中间产物进入火焰燃烧区，进行剧烈氧化还原反应，实际控制整个燃烧过程的放热和终产物水和二氧化碳的生成。该过程较慢，需用详细的基础燃料氧化反应模型描述。

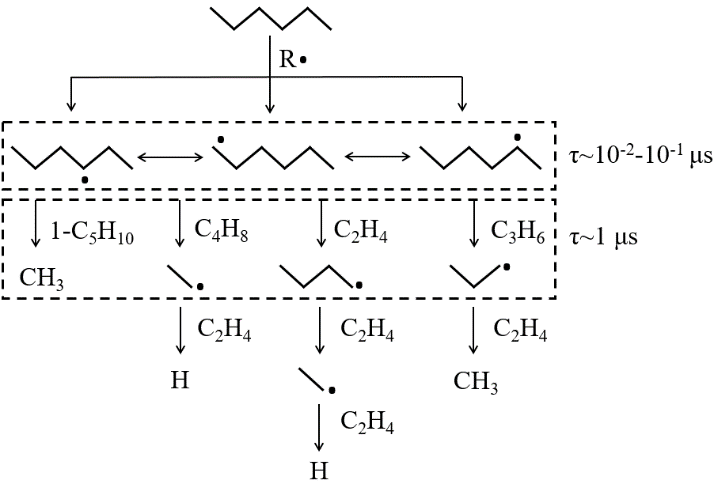


图1 高温热解反应过程，特征时间尺度与近稳态分析（以正己烷为例）

以上方法已经用于直链和支链烷烃的高温燃烧化学的描述[3]，本研究将该方法扩展至化学反应动力学更复杂的环烷烃（以甲基环己烷为例）和芳香烃（正丁基苯）的高温氧化反应；并进而探究不同官能团碳氢化合物对各自宏观燃烧特性的动力学控制因素。

1.2 动力学、热力学数据和输运参数的确定

总包反应的动力学参数来自各单步反应[6, 7]，涉及的化学物种热力学数据使用官能团贡献法获得[8]。最终得到如表1-3所示的上述四种燃料简化模型的总包反应，其中R代表H•、CH3•、OH•、HO2•、O•和O2。同时，本研究选择USC mech Ⅱ[9]作为基础燃料详细模型，直接用于对正辛烷、异辛烷和甲基环己烷的描述。对正丁基苯，其氧化和热解反应的中间产物实验数据显示[10, 11]，大量乙基苯(A1C2H5)、苯乙烯(A1C2H3)等芳香烃中间产物生成，而USC mech Ⅱ对该类物质及其化学反应的描述不完善。因此，本研究加入了部分化学反应，用以描述该类芳香烃物质的消耗：主要包括了新产生自由基A1CH2•、A1C2H4•参与的正丁基苯脱氢反应及上述R、A1CH2•和A1C2H4•自由基参与的乙苯(A1C2H5)的脱氢反应。需要指出的是，补充该部分反应的目标是阐述该简化建模方法对烷基芳香烃氧化反应的可行性，未来可进一步完善其动力学描述。

由于以上总包反应为不可逆反应，母燃料的热力学数据不会对动力学产生影响，但其会影响燃烧系统绝热温度等。母燃料的热力学数据和输运参数来自LLNL或JetSurF v1.1详细机理，或通过官能团贡献法确定。

1.3 动力学模型的计算

以上所建四类燃料（即正辛烷、异辛烷、甲基环己烷和正丁基苯）的简化动力学模型在T = 800-1400 K，*p* = 0.01-5 MPa，*φ* = 0.5-∞范围内均适用。所有动力学模拟均在动力学软件Ansys@ ChemKin Pro中进行，采用的模块包括活塞流反应器(PFR)、射流反应器(JSR)、零维全混流反应器和预混层流燃烧火焰。使用来源较宽广实验条件的基础燃烧实验数据，包括高温热解和氧化反应中间产物分布、IDT 和Su等，对简化模型进行了验证。

作为参照，本研究同时选取了LLNL详细机理[12-14]进行对比验证。

表1 正辛烷和异辛烷高温热解反应简化模型

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 反应物 | 产物 | | | | | | | |
| RH | H | CH3 | C2H4 | C3H6 | 1-C4H8 | 2-C4H8 | *i*-C4H8 |
| *n-*C8H18 | - | 1.130169 | 0.869831 | 2.414835 | 0.551133 | 0.161775 | - | - |
| *n*-C8H18+R | 1 | 0.521002 | 0.478998 | 1.983138 | 0.84471 | 0.255149 | - | - |
| *i*-C8H18 | - | 0.8318 | 1.1682 | 0.0842 | 1.0002 | - | - | 0.9157 |
| *i*-C8H18+R | 1 | 0.00112 | 0.99888 | 0.10766 | 0.62787 | 0.01796 | 0.01197 | 1.19562 |

表2 甲基环己烷高温热解反应简化模型

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 反应物 | 产物 | | | | | | | | |
| RH | H | CH3 | C2H4 | C3H6 | 1,3-C4H6 | 1,3-C5H8 | *i*-C5H8 | C6H10 |
| CH3cyC6 | - | 1 | 1 | 0.8632 | - | 0.8632 | - | - | 0.1368 |
| CH3cyC6+R | 1 | 0.71172 | 0.28836 | 0.7617 | 0.1418 | 0.3338 | 0.4762 | 0.0936 | 0.09644 |

表3 正丁基苯高温热解反应简化模型

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 反应物 | 产物 | | | | | | | | |
| RH | H | CH3 | A1CH2 | C2H4 | C3H6 | A1C2H5 | A1C2H3 | A1C2H4 |
| A1C4H9 | - | 0.2 | 0.8 | 0.8 | 1 | - | - | - | 0.2 |
| A1C4H9+R | 1 | 0.1432 | - | 0.2856 | 0.7144 | 0.2856 | 0.2856 | 0.4288 | - |

2 结果与讨论

2.1 热解和氧化反应重要中间产物

正辛烷 (*n*-C8H18)

图2和图3分别对比了正辛烷(*n*-C8H18)氧化反应和热解反应主要中间产物的实验值与模拟值。其中，氧化实验数据来自流动管反应器系统[15]，包括燃料转化及主要中间产物。后者包括乙烯(C2H4)、丙烯(C3H6)、甲烷(CH4)、1-丁烯(1-C4H8)和氧化终产物，即一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO2)。热解实验数据来自射流搅拌反应器系统[16]，根据1000K下含量的大小，中间产物包括C2H4、C3H6、CH4、1-C4H8、1,3-丁二烯(1,3-C4H6)和乙烷(C2H6)。前四个化合物占据了来自燃料的大部分碳；1,3-C4H6和C2H6来自以上主要中间产物的二次反应。

需要指出的是图2及之后流动管反应器系统的模拟(图4和图8)，其时间均有不同程度的平移。这是由于理想流动管反应器模拟的初始条件会产生初始化的扰动，但不影响反应的时间或空间梯度，平移反应时间或空间是消除初始化扰动最简单有效的方式，且无其他影响。故在流动管反应器的模拟中适当平移以使燃料转化与实验值匹配[17]。

相对于LLNL详细机理，本简化模型预测值与实验值均吻合良好。对于图3的热解数据，LLNL机理的预测值在实验测量误差范围内，而本简化模型的预测值更接近实验测量值。



图2 正辛烷氧化反应中间产物实验值[15]与模拟值对比(符号-实验值；实线-本简化模型，虚线-LLNL详细机理。实验条件：流动管反应器，φ = 0.99, T = 1076 K, *p* = 0.1 MPa, N2: O2: 燃料 = 66: 1.2: 0.095；本模型模拟时间-5 ms，LLNL机理模拟时间-30 ms)

异辛烷 (*i*-C8H18)

图4和图5分别对比了异辛烷(*i*-C8H18)氧化反应和热解反应主要中间产物的实验值与模拟值。与正辛烷类似，氧化反应和热解反应实验数据分别来自流动管[15]和射流反应器系统[16]。类似的实验条件下，相对于正辛烷，异辛烷转化过程的主要中间产物为异丁烯(*i*-C4H8)、C3H6、CH4和C2H4(C2H6为以上产物的二次反应产物)。该主要中间产物的不同可能导致了正辛烷和异辛烷宏观燃烧特性不同，包括IDT、Su等。



图3 正辛烷热解中间产物实验值[16]与模拟值对比(符号-实验值；实线-本简化模型，虚线-LLNL详细机理。实验条件：射流搅拌反应器，τ = 0.9 s, T = 873-1073 K, *p* = 0.1 MPa, N2: 燃料= 99.6:0.4)

本简化模型与LLNL详细机理对氧化反应中燃料转化和产物生成的预测十分接近，均较好复现了*i*-C4H8和C3H6，而对CH4和C2H4的预测稍显不足。对热解数据，两类反应模型对CH4的预测差别较大，分别稍高和稍低于实验值；而对其它产物类似，均较好地预测了其生成和消耗趋势。

甲基环己烷 (CH3cyC6)

图6和图7分别对比了甲基环己烷(CH3cyC6)氧化反应和热解反应主要中间产物的实验值与模拟值。由于环状结构的出现，甲基环己烷氧化和热解反应的主要中间产物，除了CH4、C2H4、C3H6等C1-C3组分，1,3-C4H6代替丁烯异构物(C4H8) 成为来自燃料直接转化的主要中间产物(而非来自其它产物的二次反应)，同时产生异戊二烯(*i*-C5H8)。

图4 异辛烷氧化中间产物实验值[15]与模拟值对比(符号-实验值；实线-本简化模型，虚线-LLNL详细机理。实验条件：流动管反应器，φ = 0.99, T = 1080 K, *p* = 0.1 MPa, N2: O2: 燃料 = 66: 1.2: 0.095; 本模型/详细机理模拟时间-10 ms)



图5 异辛烷热解中间产物实验值[16]与模拟值对比(符号-实验值；实线-本简化模型，虚线-LLNL详细机理。实验条件：射流搅拌反应器，τ = 0.9 s，T = 873-1073 K，*p* = 0.1 MPa, N2: 燃料 = 99.6:0.4)

由图6和7可见，本简化模型与LLNL详细机理对部分产物的预测值差别较大。具体地，本模型较好的预测了CH4、C2H4、1,3-C4H6和CO、CO2的生成或生成-消耗趋势，而对C3H6的预测过低。相反，详细模型对C3H6的预测则过高。对热解数据的预测，两类模型呈现类似的趋势。



图6 甲基环己烷氧化中间产物实验值[18]与模拟值对比(符号-实验值；实线-本简化模型；虚线-LLNL详细机理。实验条件：流动管反应器，φ = 1.3, T = 1161 K, *p* = 0.1 MPa, 燃料 = 0.1815%)



图7 甲基环己烷热解中间产物实验值[18]与模拟值对比(符号-实验值；实线-本简化模型，虚线-LLNL详细机理。实验条件：流动管反应器，T = 1155 K, *p* = 0.1 MPa, 燃料 0.1664%, O2 0.018%)

正丁基苯 (A1C4H9)

图8和图9分别对比了正丁基苯(A1C4H9)氧化和热解反应实验值与模拟值。由图可见，由于苯环结构的出现，正丁基苯的转化除了生成CH4、C2H4、C3H6等C1-C3组分，也生成另外三类芳香烃物质：甲苯(A1CH3)、苯乙烯(A1C2H3)和乙苯(A1C2H5)，取代C1-C4物质成为主要中间产物。

图9显示，两类模型对热解反应过程的燃料消耗及中间产物浓度变化的预测接近且整体与实验值吻合良好。而由图8可见，对于氧化反应，本模型对燃料消耗的预测过慢，LLNL详细机理的预测则过快；中间产物预测方面，本模型对CH4、C2H4、C3H6等小分子物质的生成和消耗过程，以及A1C2H5、A1C2H3等大分子物质的生成过程预测良好，而对C6H6、A1CH3的预测过低。相对地，详细机理除对C2H4和C6H6的预测过高，总体对A1C4H9的氧化过程模拟优于简化模型。这说明本模型对USC mech Ⅱ模型添加的A1C2H5、A1C2H3等芳香烃的化学反应依然不够完全。



图8 正丁基苯氧化中间产物实验值[11]与模拟值对比(符号-实验值；实线-本简化模型，虚线-LLNL详细机理。实验条件：流动管反应器，φ = 0.98, T = 1069 K, *p* = 0.1 MPa, 燃料 0.062%, O2 0.85%；本模型时间-11 ms，详细机理+10 ms)



图9 正丁基苯热解中间产物实验值[10]与模拟值对比(符号-实验值；实线-本模型，虚线-LLNL详细机理。实验条件：流动管反应器，T = 985-1226 K, *p* = 0.003947 MPa, N2: 燃料 = 99: 1)

2.2 燃料热解产物碳分布

为探究四种燃料的中间产物分布对整个燃烧过程的影响，本节考察了各主要中间产物的碳分布，即中间产物含碳量与燃料转化碳量的比值。图10为四种燃料在燃料转化率为50%时主要中间产物的碳分布。由图可见，氧化和热解反应的碳分布几乎相同，说明氧气对中间产物的碳分布影响较小；在燃料未消耗尽之前，其作用主要是增加反应系统活性，提升了反应系统整体转化速率。

四种燃料的纵向比较显示，正辛烷、异辛烷最主要的中间产物是C1-C4中的烯烃(占燃料转化碳含量的90%以上)。其中，正辛烷以C2H4为主，其次为C3H6和1-C4H8；异辛烷以1,3-C4H8为主，其次为C3H6。甲基环己烷的主要中间产物仍然是C1-C4，其中以C2H4和1,3-C4H6为主，但由于加入了环结构，还产生了1,3-C5H8，*i*-C5H8以及环己烯(C6H10)；由于正丁基苯含有芳烃环，A1C2H5和A1C2H3等成为主要的中间产物，C1-C4中仅C2H4作为主要中间产物。这也说明正丁基苯中间产物模拟出现偏差的主要原因是基础燃料模型对芳香烃动力学描述不完善。如下文3.4和3.5节所示，以上含不同官能团的四类燃料主要中间产物的不同将导致不同的宏观燃烧特性。



图10 燃料消耗50%时主要中间产物的碳分布

2.3 热解模型分析

以上第二节的表1-3显示，大分子燃料的高温热解简化模型包含7个总包反应，分别为1个C-C键离解反应(R1)以及6个脱氢反应，分别为燃料 + H•(R2)，燃料 + CH3•(R3)，燃料 + OH•(R4)，燃料 + HO2•(R5)，燃料 + O•(R6)，燃料 + O2(R7)。为探究以上各反应对燃料转化的影响，本节通过敏感性分析(Sensitivity analysis，SEN)以及相对燃料消耗率(Relative rate of product，相对ROP，即每个反应消耗速率占总消耗速率的比例)比较了R1-R7在燃料消耗中的作用。

图11比较了四种燃料在50%转化率时R1-R7的SEN和相对 ROP。除了甲基环己烷中R3是最重要的反应，其它三类燃料最重要的反应均是R1，其次是R2或R3。正辛烷的相对ROP系数由大到小依次是R2、R1、R3和R4-R7；甲基环己烷为R2、R3、R4、R1和其他；而异辛烷和正丁基苯中则为R1、R2、R3和R4-R7。

以上分析显示，R1，即燃料C-C键离解反应在燃料转化中作用最显著，不仅作为起始反应，产生最初的H、CH3等活性自由基，而且是燃料消耗的主要方式。R2和R3，即H和CH3参与的燃料脱氢反应也对燃料消耗有很大贡献，而含氧自由基的影响则相对有限。



图11 燃料消耗50%时刻各反应敏感性分析(SEN)及相对燃料消耗率分析(相对ROP)

2.4 点火延时时间IDT

图12比较了四类燃料的IDT实验值和模拟值。总体而言，本简化模型和LLNL详细机理的预测值均与实验值吻合良好。四类燃料的纵向对比显示，相同实验条件下(注：正丁基苯在空气中，其它三类燃料在4%O2 + Ar中)，IDT从小到大依次为正辛烷、甲基环己烷、异辛烷和正丁基苯。结合以上3.2节的碳分布比较，正辛烷的中间产物以C2H4为主、甲基环己烷以C2H4和1,3-C4H6为主、异辛烷以*i*-C4H8为主；而C2H4、C4H6、*i*-C4H8的IDT依次增加[19-21]，即各主要中间产物的活性依次降低，从而导致其母燃料类似的点火特性。



图12 化学计量比条件下(φ = 1)，点火延时时间实验值与模拟值对比(符号-实验值；实线-本模型，虚线-LLNL详细机理；实验条件：正辛烷[22]：燃料 + 4% O2 + Ar, *p* = 0.2 MPa；异辛烷[23]，甲基环己烷[24]：燃料 + 4% O2 + Ar, *p* = 0.15 MPa；正丁基苯[25]：燃料+空气，*p* = 0.1 MPa)

2.5 层流燃烧速率Su的验证

四类燃料的层流燃烧速率实验值和模拟值的比较如图13所示。本部分对正辛烷、异辛烷和正丁基苯详细机理的Su验证，来自LLNL或更新过的LLNL详细机理，而甲基环己烷来自JetSurF v1.1机理[26](LLNL详细机理缺少甲基环己烷反应体系的物质输运参数)。如图所示，除本简化模型对正丁基苯在稀燃区的预测处于实验误差下边缘外，两类模型对所有燃料在不同实验条件下的预测值均与实验值吻合良好。正丁基苯出现该模拟结果的原因依然可追溯至基础燃料模型USC mech Ⅱ缺少对其热解产物主要中间产物(A1C2H5、A1C2H3等)的动力学描述；而这也正说明燃料的宏观燃烧特性主要由中间产物的燃烧化学反应特性决定。

2.6 模型简化

最后，以上述已建立好的*n*-C8H18简化模型为例，采用误差传播直接关系图谱法对其展开进一步简化。其原始简化模型包含124个化学物质和854个基元反应，简化后，以上数目分别为56和387。显然，结合其它简化方法，以上简化后的模型规模或可进一步缩小。由图14可见，模型简化前后，对IDT和Su的预测吻合良好。该简化模型的规模可有效与先进计算流体力学CFD软件或代码耦合，用于对真实发动机系统的仿真模拟。



图13 层流燃烧速率实验值与模拟值对比(符号-实验值；实线-本简化模型，虚线-LLNL详细机理，其中甲基环己烷：虚线-JetSurF v1.1机理。实验条件：正辛烷[27, 28]：T = 353 K, *p* = 0.1, 0.2 MPa; 异辛烷[29-31]：*p* = 0.1 MPa, T = 298, 353 K; 甲基环己烷[26]: *p* = 0.1 MPa, T = 353, 403 K; 正丁基苯[14]: *p* = 0.1 MPa, T = 358, 398 K)



图14 模型简化前后对比:(a)点火延时时间（实线-原始模型；虚线-简化模型。实验条件：φ = 1, *p* = 0.2 MPa，燃料 + 4% O2 + N2及(b)层流燃烧速率，条件: T = 353 K, *p* = 0.1 MPa）

3 结 论

本研究主要目标是将基于反应特征时间分析和近稳态分析的简化建模方法从链烷烃拓展到化学反应更复杂的环烷烃和烷基芳香烃；建立了正辛烷、异辛烷、甲基环己烷和正丁基苯等含四类不同官能团大分子碳氢燃料的简化动力学模型。经与基础燃烧反应动力学数据，包括氧化反应和热解反应重要中间产物分布、点火延时时间、层流燃烧速率等的对比，显示本简化建模方法不仅对直链烷烃和支链烷烃有较好描述，同时也适用于环烷烃和烷基芳香烃的燃烧化学。该简化模型仅包含124个化学物质和854个基元反应，同时可进一步缩减。以*n*-C8H18为例，进一步简化后，以上数目分别为56和387。为进一步扩展该方法的实际使用范围，下一步研究将探究该类简化建模方法扩展至较低温度区域(包括负反应温度系数区域，Negative Temperature Coefficient region，即NTC区域)。

**参考文献：**

[1] LU Tianfeng, LAW C K. Toward accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2009, 35 (2), 192-215.

[2] 苟小龙, 孙文廷, 陈正. 燃烧数值模拟中的复杂化学反应机理处理方法[J]. 中国科学:物理学 力学 天文学, 2017, 47 (07), 62-78.

Gou XiaoLong, Sun WenTing, Chen Zheng. Numerical methods for complicated chemical mechanism involved in combustion simulation[J]. SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica, 2017, 47 (07), 62-78.

[3] 林圣强, 谢鸣, 王佳星，等. 燃烧反应机理全局性简化及骨架机理优化[J]. 燃烧科学与技术, 2019, 05, 395-400.

LIN Shengqiang, XIE Ming, WANG Jiaxing, et al. Global Reduction for Combustion Reaction Mechanism and Skeletal Mechanism Optimization[J].Journal of Combustion Science and Technology,2019,(05):395-400.

[4] WANG Kun, BOWMAN C T, WANG Hai. Kinetic analysis of distinct product generation in oxidative pyrolysis of four octane isomers[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37 (1), 531-538.

[5] WANG Hai, XU Rui, WANG Kun, et al. A physics-based approach to modeling real-fuel combustion chemistry - I. Evidence from experiments, and thermodynamic, chemical kinetic and statistical considerations[J]. Combustion and Flame, 2018, 193, 502-519.

[6] KLIPPENSTEIN S, GEORGIEVSKII Y, HARDING L. Predictive theory for the combination kinetics of two alkyl radicals[J]. Physical chemistry chemical physics, 2006, 8, 1133-1147.

[7] WANG Kun, VILLANO S M, DEAN A M. Reactivity-Structure-Based rate estimation rules for alkyl radical H atom shift and alkenyl radical cycloaddition reactions[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2015, 119 (28), 7205-7221.

[8] RITTER E, BOZZELLI J. THERM: Thermodynamic property estimation for gas phase radicals and molecules[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1991, 23, 767-778.

[9] WANG Hai, YOU Xiaoqing, JOSHI A V, et al., USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H2/CO/C1-C4 Compounds. <http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm>. May 2007.

[10] ZHANG Yan, CAO Chuangchuang, LI Yuyang, et al. Pyrolysis of n-butylbenzene at various pressures: Influence of long side-chain structure on alkylbenzene pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2017, 31 (12), 14270-14279.

[11] BREZINSKY K, LINTERIS G T, LITZINGER T A, et al. High temperature oxidation of n-alkyl benzenes[J]. Symposium on Combustion, 1988, 21 (1), 833-840.

[12] ATEF N, KUKKADAPU G, MOHAMED S Y, et al. A comprehensive iso-octane combustion model with improved thermochemistry and chemical kinetics[J]. Combustion and Flame, 2017, 178, 111-134.

[13] SARATHY S M, WESTBROOK C K, MEHL M, et al. Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of 2-methylalkanes from C7 to C20[J]. Combustion and Flame, 2011, 158 (12), 2338-2357.

[14] MEHL M, HERBINET O, DIRRENBERGER P, et al. Experimental and modeling study of burning velocities for alkyl aromatic components relevant to diesel fuels[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35 (1), 341-348.

[15] DRYER F L, BREZINSKY K. A flow reactor study of the oxidation of n-octane and iso-octane[J]. Combustion Science and Technology, 1986, 45 (3-4), 199-212.

[16] SHEN Wenfeng, ZHANG Yang, ZHAO Bingzan, et al. Experimental and modelling studies on pyrolysis and its main light gas products for typical C8 hydrocarbons[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 142.

[17] DRYER F L, HAAS F M, SANTNER J, et al. Interpreting chemical kinetics from complex reaction–advection–diffusion systems: Modeling of flow reactors and related experiments[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2014, 44, 19-39.

[18] ZEPPIERI S, BREZINSKY K, GLASSMAN I. Pyrolysis studies of methylcyclohexane and oxidation studies of methylcyclohexane and methylcyclohexane/toluene blends[J]. Combustion and Flame, 1997, 108 (3), 266-286.

[19] BROWN C J, THOMAS G. Experimental studies of shock-induced ignition and transition to detonation in ethylene and propane mixtures - Their Nature, Effects and Control[J]. Combustion and Flame, 1999, 117.

[20] ZHOU Chongwen, LI Yang, BURKE U, et al. An experimental and chemical kinetic modeling study of 1,3-butadiene combustion: Ignition delay time and laminar flame speed measurements[J]. Combustion and Flame, 2018, 197, 423-438.

[21] ZHOU Chongwen, LI Yang, O'CONNOR E, et al. A comprehensive experimental and modeling study of isobutene oxidation[J]. Combustion and Flame, 2016, 167, 353-379.

[22] DAVIDSON D F, RANGANATH S C, LAM K Y, et al. Ignition delay time measurements of normal alkanes and simple oxygenates[J]. Journal of Propulsion and Power, 2010, 26 (2), 280-287.

[23] LI Sijie, CAMPOS A, DAVIDSON D F, et al. Shock tube measurements of branched alkane ignition delay times[J]. Fuel, 2014, 118, 398-405.

[24] HONG Zekai, LAM K-Y, DAVIDSON D F, et al. A comparative study of the oxidation characteristics of cyclohexane, methylcyclohexane, and n-butylcyclohexane at high temperatures[J]. Combustion and Flame, 2011, 158 (8), 1456-1468.

[25] HUSSON B, BOUNACEUR R, TANAKA K, et al. Experimental and modeling study of the oxidation of n-butylbenzene[J]. Combustion and Flame, 2012, 159 (4), 1399-1416.

[26] JI Chunsheng, DAMES E, SIRJEAN B, et al. An experimental and modeling study of the propagation of cyclohexane and mono-alkylated cyclohexane flames[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33 (1), 971-978.

[27] KELLEY A P, SMALLBONE A J, ZHU D L, et al. Laminar flame speeds of C5 to C8 n-alkanes at elevated pressures: Experimental determination, fuel similarity, and stretch sensitivity[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33 (1), 963-970.

[28] JI Chunsheng, DAMES E, WANG Y L, et al. Propagation and extinction of premixed C5–C12 n-alkane flames[J]. Combustion and Flame, 2010, 157 (2), 277-287.

[29] DAVIS S G, LAW C K. Laminar flame speeds and oxidation kinetics of iso-octane-air and n-heptane-air flames[J]. Symposium on Combustion, 1998, 27 (1), 521-527.

[30] KELLEY A P, LIU W, XIN Y X, et al. Laminar flame speeds, non-premixed stagnation ignition, and reduced mechanisms in the oxidation of iso-octane[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33 (1), 501-508.

[31] DAVIS S G, LAW C K. Determination of and fuel structure effects on laminar flame speeds of C1 to C8 hydrocarbons[J]. Combustion Science and Technology, 1998, 140 (1-6), 427-449.