

DRGEP与敏感性分析方法构建甲苯简化动力学模型

冯洪庆¹, 张静¹, 张春红¹, 刘道建², 安铭¹

(1. 中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院, 山东青岛 266580; 2. 天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072)

摘要:基于 Metcalfe 提出的甲苯详细反应机制, 采用基于误差传递的直接关系图(DRGEP)方法得到由 92 组分、607 反应组成的初步反应框架, 然后采用反应速率分析和温度敏感性分析在宽范围的温度、压力和当量比条件下将机制进一步简化, 得到 48 组分、176 反应的甲苯简化动力学机制。将甲苯简化机制与激波管的滞燃期、射流搅拌器中的组分浓度及 HCCI 发动机试验数据进行对比。结果表明: 简化后的甲苯机制预测结果与试验结果非常吻合。甲苯被 OH 基氧化脱氢的反应在浓混合气条件下抑制系统反应的进行, 但在稀燃时会促进系统氧化反应, 增加系统温度。另外, 与 $O-OC_6H_4O_2$ 相关的反应对着火有重要影响, $C_6H_4CH_3$ 与 O_2 形成 $O-OC_6H_4CH_2$ 的过程随温度升高延迟着火作用增强。

关键词:甲苯; DRGEP; 滞燃期; 简化机制

中图分类号:TK 401 **文献标志码:**A

引用格式:冯洪庆, 张静, 张春红, 等. DRGEP 与敏感性分析方法构建甲苯简化动力学模型[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2018, 42(4): 111-121.

FENG Hongqing, ZHANG Jing, ZHANG Chunhong, et al. Developing toluene reduced kinetic model in combination with DRGEP and sensitivity analysis method [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2018, 42(4): 111-121.

Developing toluene reduced kinetic model in combination with DRGEP and sensitivity analysis method

FENG Hongqing¹, ZHANG Jing¹, ZHANG Chunhong¹, LIU Daojian², AN Ming¹

(1. College of Pipeline and Civil Engineering in China University of Petroleum (East China),
Qingdao 266580, China;

2. State Key Laboratory of Engine, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Based on the detailed reaction mechanism on toluene proposed by Metcalfe, the initial reaction framework consisting of 92 species and 607 reactions was obtained by using the DRGEP. After that, the mechanism was further reduced by adopting the reaction ratio analysis and temperature sensitivity analysis under the condition that the temperature, pressure and equivalent ratio are in a broad range. As a result, the reduced reaction mechanism on toluene consisting of 48 species and 176 reactions was got. Extensive validations of present mechanism were performed compared with the experimental data of ignition delay time in shock tube, profiles of species concentration in jet-stirred reactors, and HCCI engine. The results show that the predicted results of the reduced reaction mechanism on toluene are in excellent agreement with the experimental result. The toluene oxidation and H abstraction reaction by OH radical could improve the process of combustion, and increase the system temperature at lean combustion conditions, but it will restrain the system reaction under rich conditions. In addition, the reactions related with $O-OC_6H_4O_2$ play important roles in ignition, and the effect of $O-OC_6H_4CH_2$ generated process by $C_6H_4CH_3$ and O_2 on ignition delaying becomes stronger with the increase of temperature.

收稿日期:2017-08-13

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2016EEM05, ZR2016YL010);天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室开放课题(K2017-05)

作者简介:冯洪庆(1977-),男,教授,博士,研究方向为内燃机燃料与燃烧、石油石化能量利用与节能技术。E-mail: fenghongqing@upc.edu.cn。

Keywords: toluene; DRGEP; ignition delay time; reduced mechanism

汽油是多种组分组成的混合物,并且因产地和生产工艺的不同其成分也不尽相同,燃烧过程中无法直接对汽油详细组分构建化学动力学模型。将正庚烷和异辛烷两种组分组成的替代燃料,按照一定的配比用于模拟燃料辛烷值特性,被广泛采用^[1-4]。在火花点火发动机研究中常使用将正庚烷和异辛烷掺混形成的混合物,即基础参比燃料(PRF)代替汽油,来模拟辛烷值对燃烧过程的影响,然而,通常汽油组成中包含有20%~50%的芳香烃,其中的甲苯是芳香烃的代表组分。因此,PRF用作替代燃料不能准确模拟实际汽油抗爆性的变化规律。为了更好地模拟汽油燃烧,其替代燃料需要包含更多的组分,正庚烷、异辛烷、甲苯三组分燃料能够更好地再现汽油理化特性^[5-6]。但是,甲苯属于芳香烃,其结构与烷烃不同,现有TRF简化机制在详细、半详细机制基础上进行调整的过程中可能忽略掉一些甲苯特有的反应路径。甲苯作为典型芳香烃类的代表物质,其氧化机制的研究也随之不断发展^[5,7]。Pitz、Dagaut等^[8-14]给出了当前典型的甲苯反应动力学模型。笔者采用直接关系图法对甲苯化学反应动力学机制进行简化,并进行反应速率分析和敏感性分析,将该机制在射流搅拌反应器模型和HCCI发动机模型中对滞燃期进行对比。

1 甲苯简化机制

选取通过广泛验证的Metcalf甲苯详细机制作为初始机制,此详细机制包含有329种组分、176个反应,通过基于误差传递的直接关系图法(DRGEP)进行简化,得到初步框架,将组分减少至92,反应数减少至607。直接关系图法(DRG)是由Law等^[15]提出的机制简化方法,用于简化大型复杂反应机制,使用组分A对B生成率的正规化贡献 r_{AB} 分析组分A与B之间的耦合关系。Desjardins等^[16]对 r_{AB} 进行改进,将组分间的耦合关系重新定义为

$$r_{AB}^{DRGEP} = \frac{\sum_{i=1}^n |v_{A,i} w_i \delta_B^i|}{\max(P_A, C_A)} \quad (1)$$

$$\delta_B^i = \begin{cases} 1, & \text{第 } i \text{ 个反应同时包含 A 和 B;} \\ 0, & \text{第 } i \text{ 个反应只包含 A 不含 B.} \end{cases} \quad (2)$$

$$P_A = \sum_{i=1}^n (0, v_{A,i} w_i), \quad (3)$$

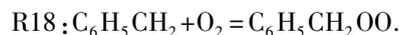
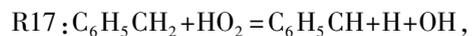
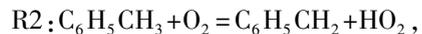
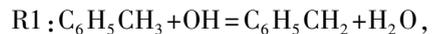
$$C_A = \sum_{i=1}^n (0, -v_{A,i} w_i). \quad (4)$$

当 r_{AB} 大于给定阈值 ε 时,则称A与B强耦合。

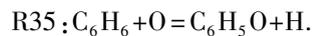
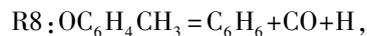
简化工况压力为0.1~1 MPa,温度为400~1000 K,当量比为0.25~2.0,分别以 $C_6H_5CH_3$ 、 H_2O 、 CO_2 为初始组分,阈值为0.05。初步简化的机制已经去除了大量反应过程中相对次要的组分,之后,再以温度敏感性分析和反应速率、反应路径分析找出较为主要的路径,进一步优化。

1.1 反应速率分析

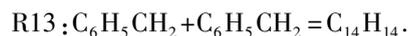
图1给出了温度为500 K、压力为0.2 MPa、当量比为0.5时部分物质的反应速率分析结果,图中的反应编号是甲苯简化机制中的序号。从图1中可以直观看到各反应对某指定组分生成、消耗的影响程度。对于甲苯,在上止点前约21 °CA(°CA表示曲轴转角单位)开始缓慢反应,消耗最快的反应是被羟基氧化生成苯甲基,其次是与O原子生成 $OC_6H_4CH_3$ 。苯甲基主要由甲苯氧化生成(R1、R2),通过生成苯甲醛(C_6H_5CHO)及 $C_6H_5CH_2OO$ (R17、R18)消耗掉。



重要中间产物苯(C_6H_6)主要通过反应R8中 $OC_6H_4CH_3$ 分解生成,通过氧化为苯基(R36)和苯氧根离子(R35)消耗。



苯甲基($C_6H_5CH_2$)除了直接氧化为苯甲醛(C_6H_5CHO)外,还有另外一条重要间接反应途径,即生成 $C_{14}H_{14}$ (R13):



在一系列低温氧化之后,环戊二烯基(C_5H_5)在上止点前20.4 °CA左右通过苯氧根离子(C_6H_5O)的分解而生成,接着被OH氧化为 C_4H_6 小分子,或 C_5H_4O 、 C_5H_4OH 为开环反应做准备。

经过反应速率以及反应路径分析,明确了甲苯氧化过程所产生的中间物质主要的生成、消耗途径。

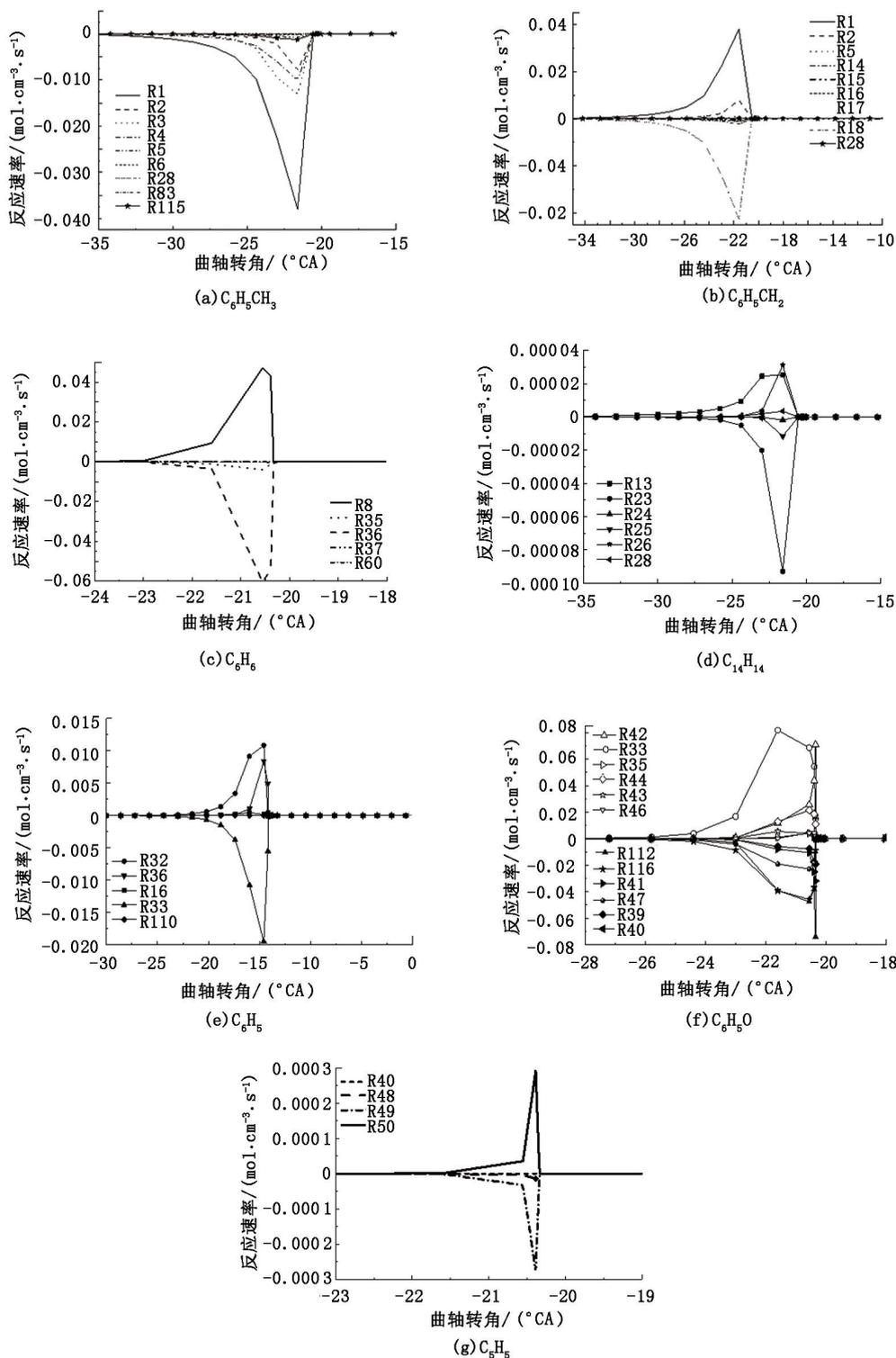


图 1 几种物质的反应速率分析

Fig. 1 Reaction rate analysis of some species

1.2 温度敏感性分析

敏感性分析也是机制简化过程中一种常用的分析方法^[17],主要是分析系统对微小扰动的响应。对于燃烧系统来说,是指在给定工况下分析各化学反应的速率常数发生微小变动时引发的反应速率、温

度、压力等系统特征量的变化程度,其响应值称为敏感度。敏感系数反映出各反应的重要程度,通过对敏感系数比较,保留相对重要的反应,从而实现反应动力学机制的简化。由于低温均质压燃过程对温度比较敏感,故继续采用温度敏感性分析对甲苯氧化

过程进行研究。图2给出了各种运行工况下的温度敏感性分析结果,敏感值可由化学动力学分析软件 Chemkin Pro 计算导出。计算中采用的 HCCI 发动

机结构参数为:缸径 110 cm,冲程 120 cm,连杆长度 192 cm,压缩比 17,转速 1 400 r/min。

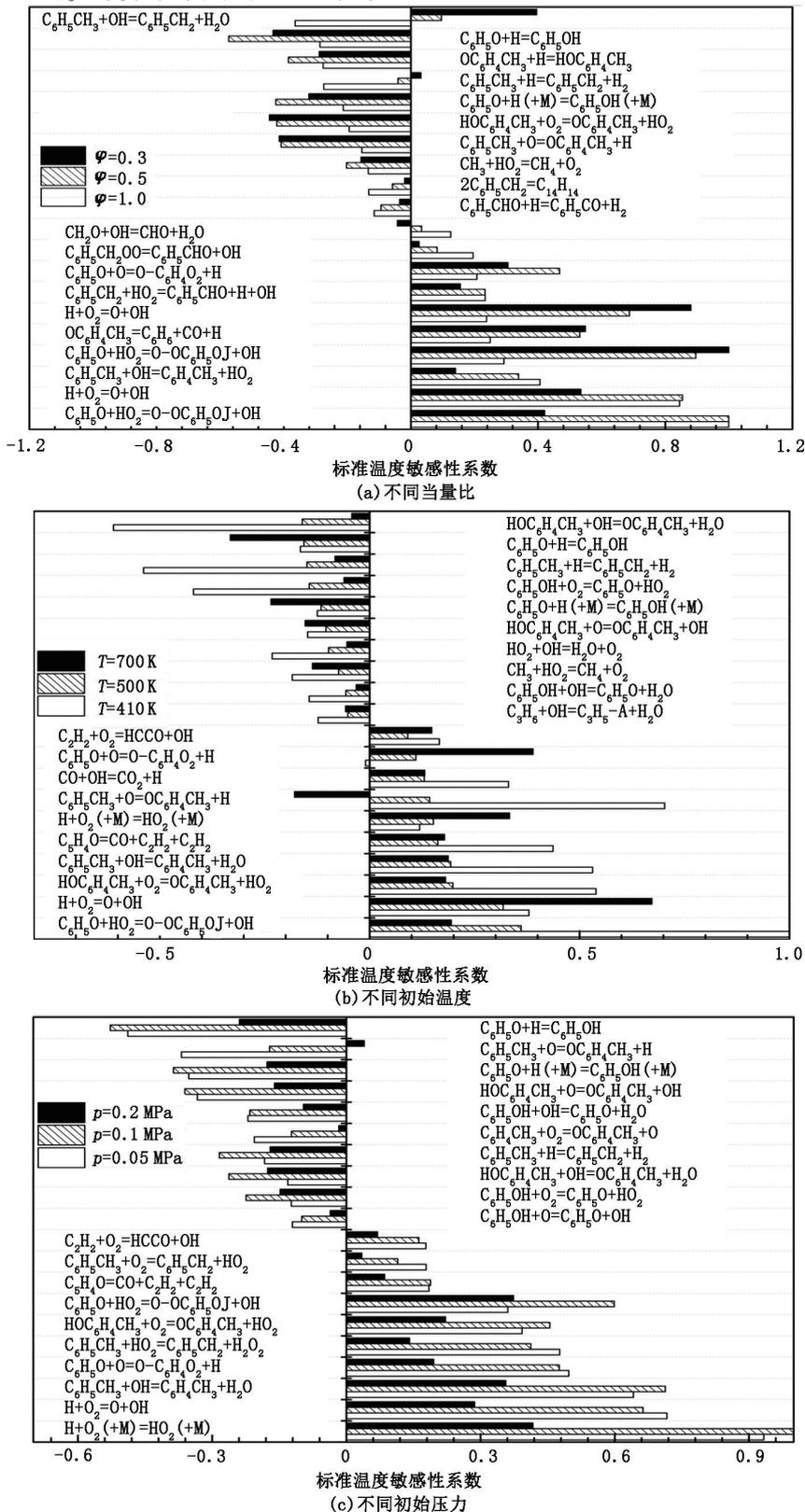


图2 甲苯氧化温度敏感性分析

Fig. 2 Temperature sensitivity analysis of toluene oxidation

由图 2 可看出,各反应的温度敏感系数的正值表明该反应的速率常数增加时,系统温度随之升高;负数则说明增加该反应速率常数会导致系统温度减小。敏感系数的绝对值代表反应对系统温度影响作用的强弱,绝对值越大,影响越明显。从图 2(a)发现,甲苯被 OH 基氧化脱氢的反应为 $C_6H_5CH_3 + OH = C_6H_5CH_2 + H_2O$,在浓混合气情况下抑制系统反应的进行;而在稀燃时会促进系统氧化反应,增加系统温度;甲醛氧化为 HCO 基的反应, $CH_2O + OH = HCO + H_2O$,规律则相反,在当量比为 0.3 时会降低系统温度,而高当量比下促进反应的进行。不同初始温度下,各反应对系统反应过程的影响也不尽相同,甲苯与氧原子产生 $OC_6H_4CH_3$ 的过程,在低温下会促进系统温度的升高,加快反应进程;而高温下,则会导致系统温度降低。

经过上述温度敏感性分析,发现有 32 个反应对系统温度有较为明显的影响,这些反应如表 1 所示,将被保留在最终的简化机制中。

表 1 温度敏感性分析结果(32 个敏感反应)

Table 1 Result of temperature sensitivity analysis
(32 sensitive reactions)

序号	反应
R1	$C_6H_5CH_3 + OH = C_6H_5CH_2 + H_2O$
R2	$OC_6H_4CH_3 + H = HOC_6H_4CH_3$
R3	$C_6H_5CH_3 + HO_2 = C_6H_5CH_2 + H_2O_2$
R4	$C_6H_5CH_3 + O_2 = C_6H_5CH_2 + HO_2$
R5	$C_6H_5OH + O = C_6H_5O + OH$
R6	$C_6H_4CH_3 + O_2 = OC_6H_4CH_3 + O$
R7	$2C_6H_5CH_2 = C_{14}H_{14}$
R8	$C_6H_5CHO + H = C_6H_5CO + H_2$
R9	$CH_2O + OH = HCO + H_2O$
R10	$C_6H_5CH_2OO = C_6H_5CHO + OH$
R11	$C_6H_5CH_2 + HO_2 = C_6H_5CHO + H + OH$
R12	$OC_6H_4CH_3 = C_6H_6 + CO + H$
R13	$C_6H_5CH_3 + OH = C_6H_4CH_3 + H_2O$
R14	$HOC_6H_4CH_3 + O_2 = OC_6H_4CH_3 + HO_2$
R15	$H + O_2 = O + OH$
R16	$C_6H_5O + HO_2 = O - OC_6H_5OJ + OH$
R17	$HOC_6H_4CH_3 + OH = OC_6H_4CH_3 + H_2O$
R18	$C_5H_4O = CO + C_2H_2 + C_2H_2$
R19	$H + O_2 (+M) = HO_2 (+M)$
R20	$C_6H_5CH_3 + O = OC_6H_4CH_3 + H$
R21	$CO + OH = CO_2 + H$
R22	$C_6H_5O + O = O - C_6H_4O_2 + H$
R23	$C_2H_2 + O_2 = HCCO + OH$
R24	$C_6H_5O + H = C_6H_5OH$
R25	$C_3H_6 + OH = C_3H_5 + A + H_2O$
R26	$CH_3 + HO_2 = CH_4 + O_2$
R27	$C_6H_5OH + OH = C_6H_5O + H_2O$
R28	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$
R29	$HOC_6H_4CH_3 + O = OC_6H_4CH_3 + OH$
R30	$C_6H_5CH_3 + H = C_6H_5CH_2 + H_2$
R31	$C_6H_5OH + O_2 = C_6H_5O + HO_2$
R32	$C_6H_5O + H (+M) = C_6H_5OH (+M)$

1.3 滞燃期敏感性分析

为了更好地拟合试验数据,初步构建的简化机制还需要进一步对反应系数进行优化调整,这部分工作主要通过敏感性分析完成。由于高温反应模型的发展比较成熟,只对甲苯低温氧化裂解反应进行敏感计算。参考 Ra 等^[18]的方法,本文中敏感性分析不局限于某一特定工况,而是在多个目标工况下将指前因子变化前后的模拟值对比分析,进行整体优化。针对激波管滞燃期进行敏感性分析,定容燃烧滞燃期定义为混合物温度达到比起始温度高 400 K 所需时间。

$$a_i = k_i a_{base} \quad (5)$$

式中, a_{base} 为某反应的初始值; a_i 为第 i 个反应调整后阿伦尼乌斯速率方程中指前因子; k 为敏感因子,取 3.0。

敏感系数计算为

$$S_i = \frac{1}{3} [\tau_{ign}(k_i) - \tau_{ign}(k_{base})] / \tau_{ign}(k_{base}) \quad (6)$$

对要研究的反应逐个进行分析,每次计算只改变一个反应的指前因子,根据调整前后的数值代入反应机制中得出滞燃期数据;然后对多个温度工况下的结果统计绘图,与试验结果进行对比,更加直观地表现出各个反应对着火时刻的影响作用。

图 3 为压力 5 MPa,温度区间 1000 ~ 1800 K,当量比 1.0 时的滞燃期敏感性分析结果。敏感系数为正,表明指前因子变大会使得滞燃期延长;反之,为负会使滞燃期减小。图 3 仅列出了几个对滞燃期影响较大的反应分析结果。

由图 3 可直观看到,苯甲基与氧原子生成苯基的反应在 1200 ~ 1800 K 敏感系数较大,即对滞燃期较敏感,相对低温时敏感系数较小。苯基氧化为苯氧根离子的反应随着温度升高对滞燃期的影响随之增大,到 1500 K 左右,影响逐渐减小。苯氧根离子裂解为 C_5H_5 和 CO 的反应随温度升高敏感系数逐渐降低,对着火的抑制作用逐渐减弱。在计算的整个温度区间内, C_5H_4O 裂解为 CO 和两个 C_2H_2 的反应滞燃期敏感系数均为负值,即增加此反应的速率率会促进着火提前,滞燃期减小。此外还发现,随着温度升高,这种影响力逐渐增强。计算中发现,与 $O - OC_6H_4O_2$ 相关的反应对着火有重要影响, $C_6H_4CH_3$ 与 O_2 形成 $O - OC_6H_4CH_2$ 的过程随温度升高延迟着火作用增强,而通过 C_6H_5 氧化生成的反应则随温度的升高对系统燃烧有促进作用,点火随之提前。综合各种工况下的试验数据,确定需要进行调整的反应,最终做出如表 2 的修正,以便更好地

拟合试验结果。

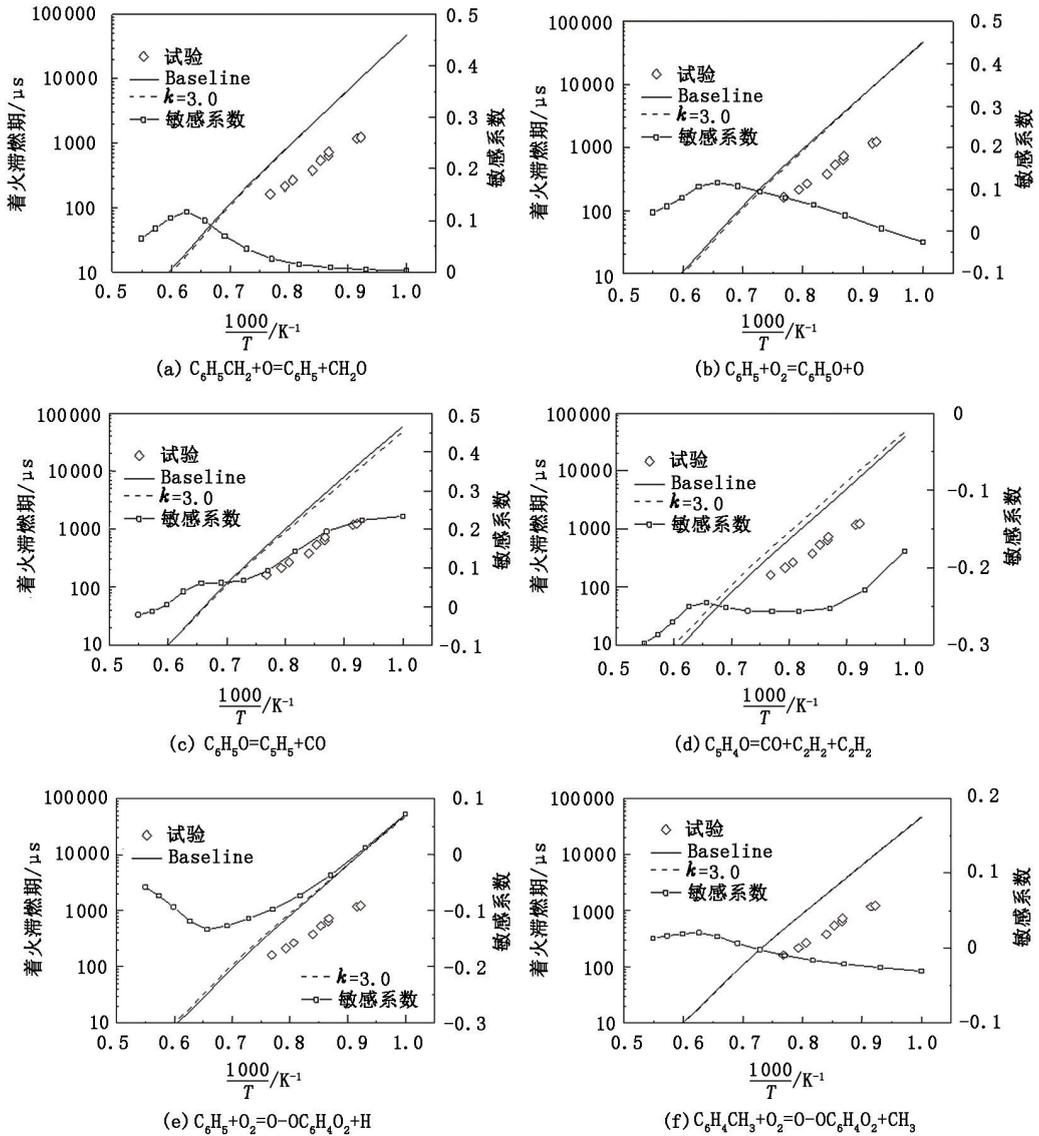


图3 甲苯在激波管中滞燃期的敏感性分析

Fig.3 Ignition delay sensitivity of toluene in shock tube

表2 甲苯反应系数修正

Table 2 Coefficient adjustment of toluene

反应	反应系数	
	调整前	调整后
$C_6H_5CH_2+O=C_6H_5+CH_2O$	1.19×10^{14}	5.00×10^{14}
$C_6H_5+O_2=C_6H_5O+O$	2.60×10^{13}	9.00×10^{15}
$C_6H_5O=CO+C_5H_5$	2.00×10^{11}	1.00×10^7
$C_5H_4O=CO+C_2H_2+C_2H_2$	6.20×10^{41}	1.00×10^{43}
$C_6H_5+O_2=O-C_6H_4O_2+H$	3.00×10^{13}	8.00×10^{10}
$C_6H_4CH_3+O_2=O-C_6H_4O_2+CH_3$	3.00×10^{13}	9.00×10^{14}

经过 DRGEP 初步简化,温度、滞燃期敏感性分析,速率及路径分析的进一步优化,甲苯氧化机制最终简化为 48 种组分和 176 个基础化学反应,最后确定的甲苯氧化简化路径如图 4 所示。

从图 4 中直观看到,苯(C_6H_6)、苯基(C_6H_5)和苯氧根离子(C_6H_5O)是甲苯氧化过程中几种重要的中间产物。甲苯低温反应主要途径为:甲苯($C_6H_5CH_3$)→苯甲基($C_6H_5CH_2$)→苯甲醛(C_6H_5CHO)→苯甲酰(C_6H_5CO)→苯基(C_6H_5)→苯氧根离子(C_6H_5O)→苯酚(C_6H_5OH),之后是拆环反应。甲苯初步反应中除了脱氢形成苄基,还通过氧化形成 $OC_6H_4CH_3$,进一步分解为苯,苯进而被氧化为苯基和苯氧根离子。苄基是比较稳定的中间产物,是甲苯分子中的甲基碳脱掉一个氢原子形成的一价基团,一般是由 $C_6H_5CH_3$ 与 O_2 、 O 、 H 、 HO_2 基发生脱氢反应而生成。Shen 等^[19]通过敏感性分析认为甲苯和苯甲基与氧分子的反应非常重要,并测

量了这些反应的速率常数,对 $C_6H_5CH_2+O_2$ 反应进行了修正。Silva 等^[20]指出,在中低温工况下,苄基与 HO_2 自由基的反应是十分重要的氧化路径。苯甲基的主要消耗途径为被 HO_2 、O 基氧化为苯甲醛, $C_6H_5CH_2+HO_2=C_6H_5CHO+H+OH$, $C_6H_5CH_2+O=C_6H_5CHO+H$, 生成二甲基联苯 ($C_{14}H_{14}$) 及苯基, $C_6H_5CH_2+C_6H_5CH_2=C_{14}H_{14}$, $C_6H_5CH_2+O=C_6H_5+$

CH_2O 。苯氧根离子与 H 基重组生成苯酚,苯酚同时被氧化为苯氧基,苯氧根离子分解成为环戊二烯基 (C_5H_5) 和 CO。环戊二烯基主要通过以下过程完成拆环生成小分子: $C_5H_5+O=C_5H_4O+H$, $C_5H_5+OH=C_5H_4OH+H$, $C_5H_4OH=C_5H_4O+H$, $C_5H_4O=C_2H_2+C_2H_2+CO$, $C_5H_5+OH=C_4H_6+CO$ 。

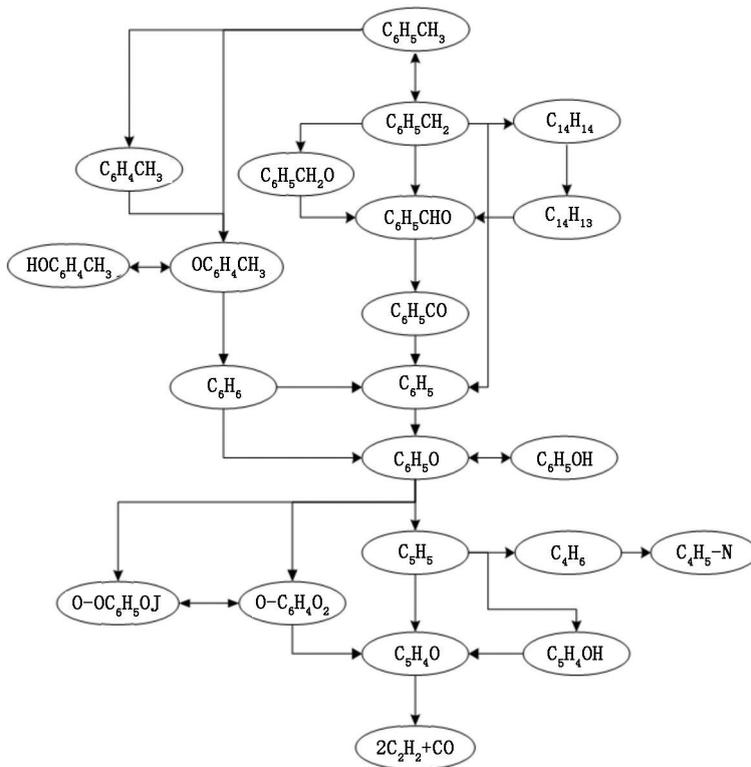


图 4 甲苯化学反应动力学路径

Fig.4 Reaction path of toluene oxidation

2 甲苯简化机制验证

2.1 滞燃期验证

滞燃期是检验一个机制准确性的重要标准。Shen 等^[19]在激波管中研究了温度为 1021 ~ 1400 K, 压力为 1 ~ 6.1 MPa, 当量比为 0.25、0.5、1.0 工况下, 甲苯/空气混合物的自燃着火过程, 测量了相应的着火延迟期。在当量比为 1, 压力为 0.681 MPa 的工况下甲苯在激波管中滞燃期详细机制与简化机制的预测值与试验值对比见图 5。从图 5 中可以看出, 本文简化机制很好地反映了燃料反应特性与温度之间的关系。

图 6 ~ 8 给出了不同运行工况下甲苯简化机制滞燃期计算结果与试验数据对比情况。为更加全面评估本文提出的简化模型, 图中还以 Andrae 等^[21]和 Mehl 等^[22]构建的甲苯参比燃料半详细机制中的

甲苯子机制进行侧面对比。

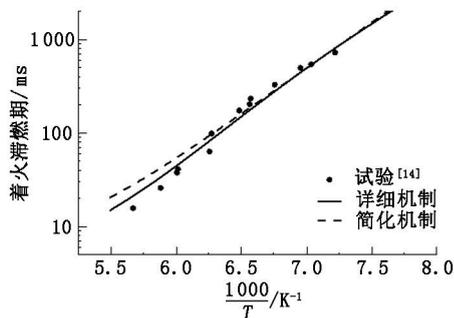


图 5 甲苯在激波管中滞燃期详细机制与简化机制的预测值与试验值对比

Fig.5 Comparison of detailed and reduced mechanism modeling and experimental results of toluene ignition delay in shock tube

无论哪种模型, 在较高压力时 (5 MPa) 简化机制的预测值明显优于在相对低压时的预测情况, 低

压稀燃工况下的计算值比试验数据偏高。理论当量比下,本文中构建的简化模型在各种压力范围内的预测结果与试验值吻合很好。对比之下,本文中构

建的简化模型结果比较合理,这也说明此简化过程和模型均是可靠的。

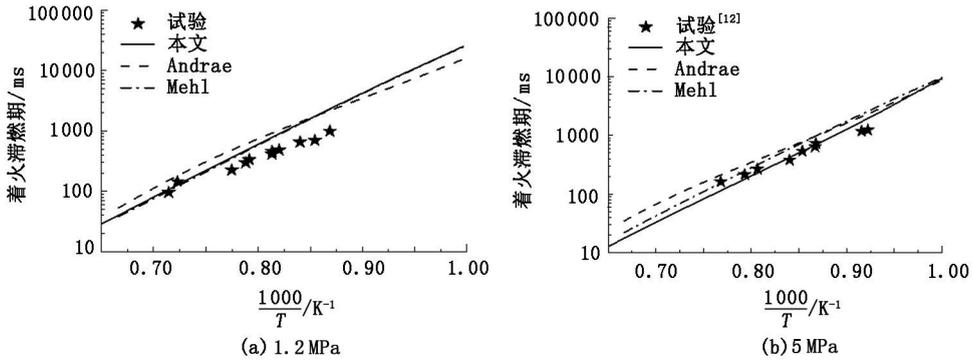


图6 甲苯在激波管中滞燃期计算值与试验值对比 ($\Phi=0.25$)

Fig. 6 Comparison of modeling and experimental results of toluene ignition delay in shock tube ($\Phi=0.25$)

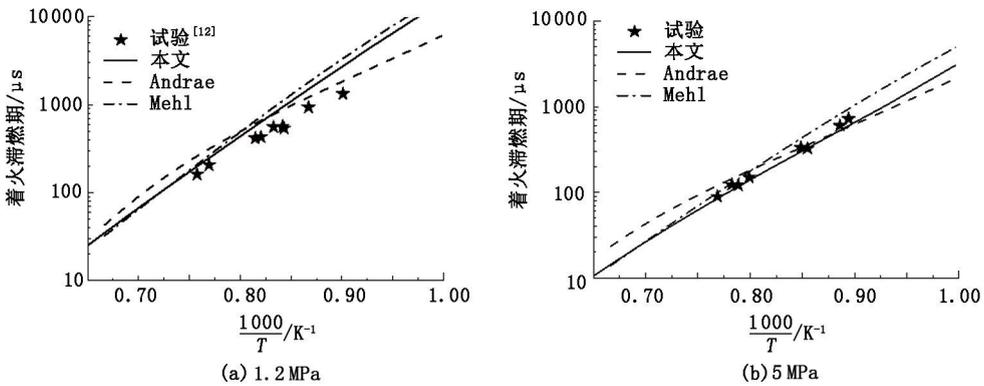


图7 甲苯在激波管中滞燃期计算值与试验值对比 ($\Phi=0.5$)

Fig. 7 Comparison of modeling and experimental results of toluene ignition delay in shock tube ($\Phi=0.5$)

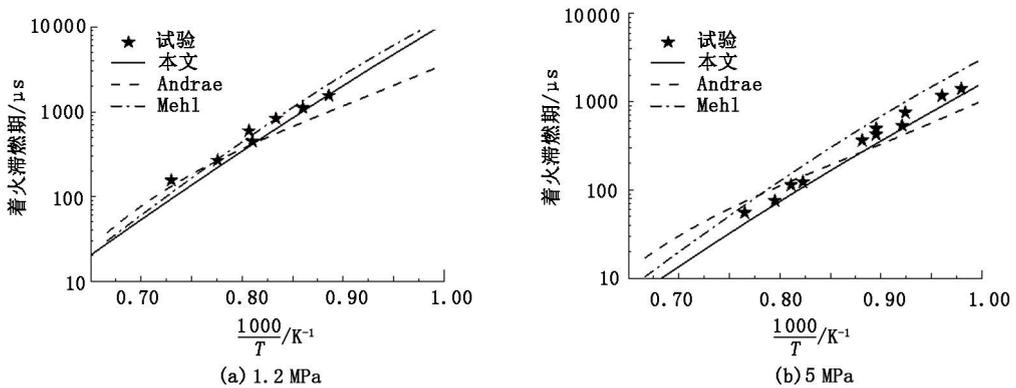


图8 甲苯在激波管中滞燃期计算值与试验值对比 ($\Phi=1.0$)

Fig. 8 Comparison of modeling and experimental results of toluene ignition delay in shock tube ($\Phi=1.0$)

Davidson 等^[23]也在激波管中测量了甲苯/空气在类似发动机工况下的着火延迟时间,初始反射波温度为 855 ~ 1269 K,压力为 1.4 ~ 5.9 MPa,当量比 Φ 为 0.5 和 1.0。图 9 给出了当量比分别为 0.5 和 1.0,压力 5 MPa 下简化机制计算值与 Davidson 测量

值的对比情况。由图 9 可见,整个温度区间内简化机制的预测值与试验值变化一致。总体来说,本文简化机制在较宽的温度和压力条件下对滞燃期的预测结果与试验结果的拟合均比较好,说明当前机制能够很好地预测甲苯的着火特性。

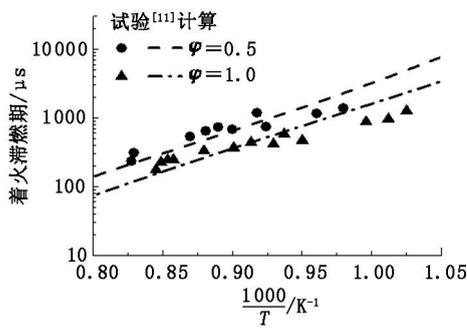


图 9 甲苯/空气滞燃期计算值与试验值对比

Fig. 9 Simulating and experimental results of toluene/air ignition delay

2.2 射流搅拌反应器验证

Dagaut 等^[9]应用射流搅拌反应器测量了甲苯氧化反应过程中主要组分的浓度变化情况。试验工况为:压力 0.1 MPa, 温度 1 000 ~ 1 375 K, 当量比 0.5 ~ 1.5, 甲苯含量 0.15%, 采用 N_2 稀释。图 10 给出

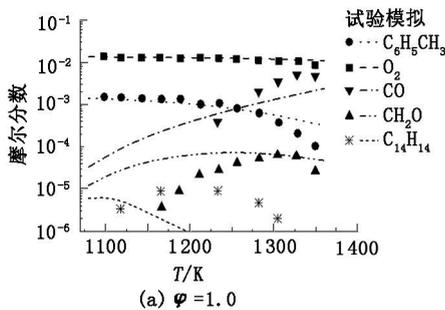
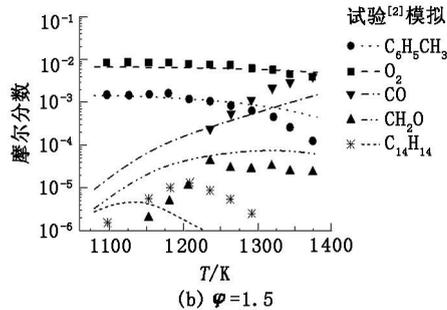
(a) $\phi = 1.0$ (b) $\phi = 1.5$

图 10 主要组分摩尔分数的计算值与试验数据对比

Fig. 10 Comparison of intermediates mole fraction for calculated results and experimental data

Moreac 等^[24]同样应用射流搅拌反应器测量了较高压力、He 气稀释下甲苯氧化过程中的主要组分演变过程。试验工况:压力为 1 MPa, 温度为 550 ~ 1 180 K, 甲苯含量为 0.15%, 当量比为 1.0, 滞留时间为 1.0 s。图 11 为使用简化模型的计算值与试验值对比。由图 11 可知, 该简化模型对 CO 和 CO_2 的

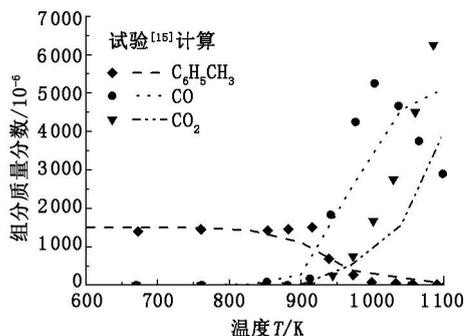


图 11 主要组分含量的计算值与试验值对比

Fig. 11 Comparison of main mass fraction for calculated and experimental data

了主要组分的计算值与 Dagaut 试验数据对比情况, 其中(a)的当量比为 1.0, 滞留时间为 0.1 s; (b) 当量比为 1.5, 滞留时间为 0.12 s。从图 9 中看出, $C_6H_5CH_3$ 和 O_2 的计算结果与试验数据能够较好吻合, 中间组分 CO 和 CH_2O 变化趋势与数值也较为一致, $C_{14}H_{14}$ 含量随温度升高先增后减, 简化模型能捕捉这一变化规律, 只是整体变化过程提前, 这可能与简化模型中的反应路径大量减少相关。除此之外, DRGEP 简化方法采用的反应速率是通过定容均质反应器模块模拟得到的, 而这与实际的射流搅拌反应之间存在差异。通常认为在两种情况下可认为模型预测结果较为准确: 一是模型曲线与试验曲线拟合非常好; 二是模型预测组分的最大摩尔系数在试验测量值的两倍以内。因此该简化机制可认为能够模拟搅拌反应器内组分浓度变化规律。

预测稍微延迟, 但整体来看简化模型可以捕捉组分的演变规律。

2.3 HCCI 发动机

为了进一步了解简化机制在 HCCI 发动机中的预测性能, 与 Metcalfe^[14]详细机制进行了对比。图 12 为两种机制的预测结果。计算中使用的发动机参数与 2.2 节相同, 图 12(a) 是当量比 0.25, 进气压力 0.1 MPa, 不同进气温度时的缸内峰值温度和峰值压力; 图 12(b) 是进气温度 500 K, 当量比 0.25, 不同进气压力时的计算结果; 图 12(c) 是进气温度 500 K, 进气压力 0.1 MPa, 不同当量比时的计算结果。从图 12 中可以看出, 进气温度增加, 峰值温度明显升高, 峰值压力有所降低; 进气压力增加, 峰值温度无明显变化, 而峰值压力明显升高; 当量比增加, 峰值温度和峰值压力都会增大。在文中的计算工况下, 简化机制的预测值与详细机制计算结果吻合良好。

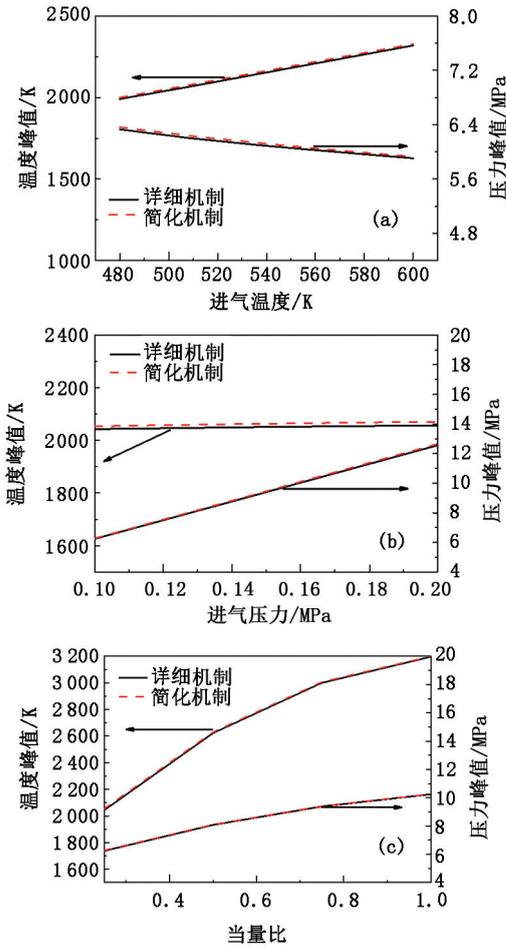


图 12 简化模型与详细模型峰值温度、压力计算对比

Fig. 12 Comparison of peak temperature and pressure for reduced and detailed kinetic models

3 结论

(1) 构建的甲苯简化反应动力学模型包括 48 个组分和 176 个反应, 模型得到广泛验证。

(2) 甲苯被 OH 基氧化脱氢的反应, $C_6H_5CH_3 + OH = C_6H_5CH_2 + H_2O$, 在浓混合气条件下抑制系统反应的进行, 而在稀燃时会促进系统氧化反应, 增加系统温度。

(3) 苯甲基除了直接氧化为苯甲醛 (C_6H_5CHO), 还有一条重要间接反应途径: 通过 $C_{14}H_{14}$ 路径生成。

(4) 与 $O-OC_6H_4O_2$ 相关的反应对着火有重要影响, $C_6H_5CH_3$ 与 O_2 形成 $O-OC_6H_4CH_2$ 的过程随温度升高延迟着火作用增强。

参考文献:

[1] RA Y, REITZ R D. A reduced chemical kinetic model

for IC engine combustion simulations with primary reference fuels [J]. *Combustion & Flame*, 2008, 155 (4): 713-738.

[2] LIU Y D, JIA M, XIE M Z, et al. Enhancement on a skeletal kinetic model for primary reference fuel oxidation by using a semi decoupling methodology [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26 (12): 7069-7083.

[3] CURRAN H J, GAFFURI P, PITZ W J, et al. A comprehensive modeling study of n-Heptane oxidation [J]. *Combustion & Flame*, 1998, 114(1/2): 149-177.

[4] CURRAN H J, GAFFURI P, PITZ W J, et al. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation [J]. *Combustion & Flame*, 2002, 129(3): 253-280.

[5] WANG H, YAO M, YUE Z, et al. A reduced toluene reference fuel chemical kinetic mechanism for combustion and polycyclic-aromatic hydrocarbon predictions [J]. *Combustion & Flame*, 2015, 114(6): 2390-2404.

[6] HERNÁNDEZ J J, SANZ-ARGENT J, MONEDERO-VILLALBA E. A reduced chemical kinetic mechanism of a diesel fuel surrogate (n-heptane/toluene) for HCCI combustion modeling [J]. *Fuel*, 2014, 133 (5): 283-291.

[7] NIEMEYER K E, SUNG C J. Mechanism reduction for multi component surrogates: a case study using toluene reference fuels [J]. *Combustion & Flame*, 2014, 161 (11): 2752-2764.

[8] PITZ W J, SEISER R, BOZZELLI J W, et al. Chemical kinetic study of toluene oxidation under premixed and nonpremixed conditions [C]. Chicago: Thirtieth International Symposium on Combustion, 2004.

[9] DAGAUT P, PENGLOAN G, RISTORI A. Oxidation, ignition and combustion of toluene: experimental and detailed chemical kinetic modeling [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4(10): 1846-1854.

[10] SIVARAMAKRISHNAN R, TRANTER R S, BREZINSKY K. A high pressure model for the oxidation of toluene [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30(1): 1165-1173.

[11] SAKAI Y, INAMUURA T, OGURA T, et al. Detailed kinetic modeling of toluene combustion over a wide range of temperature and pressure [C]. Michigan: Detroit, 2007.

[12] BITTKER D A. Detailed mechanism of toluene oxidation and comparison with benzene [R]. Cleveland, Ohio: Lewis Research Center, 1988.

[13] BOUNACEUR R, COSTA I D A, FOURNET R, et al. Experimental and modeling study of the oxidation of toluene [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*,

- 2005,37(1):25-49.
- [14] METCALFE W K, DOOLEY S, DRYER F L. Comprehensive detailed chemical kinetic modeling study of toluene oxidation [J]. *Energy & Fuels*, 2011,25(11):4915-4936.
- [15] 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(1/2):24-36.
- [16] DESJARDINS P P, PITTSCH H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms [J]. *Combustion and Flame*, 2008,154(1/2):67-81.
- [17] 戴超,王亚军,颜应文.一种基于敏感性分析的 RP-3 替代燃料简化机制[J].*南京航空航天大学学报*, 2015,47(4):579-587.
DAI Chao, WANG Yajun, YAN Yingwen. A reduced mechanism of a RP-3 substitute fuel based on sensitive analysis [J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics*, 2015,47(4):579-587.
- [18] RA Y REITZ R D. A combustion model for IC engine combustion simulations with multi-component fuels[J]. *Combustion and Flame*, 2011,158(11):69-90.
- [19] SHEN H P S, VANDEROVER J, OEHLSCHLAEGER M A. A shock tube study of iso-octane ignition at elevated pressures: the influence of diluents gases [J]. *Combustion and Flame*, 2008,155(4):739-755.
- [20] SILVA G, BOZZELLI J W. Kinetic modeling of the benzyl+HO₂ reaction [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009,32(1):287-294.
- [21] ANDRAE J C G, BRINCK T, KALGHATGI G T. HCCI experiments with toluene reference fuels modeled by a semi detailed chemical kinetic model [J]. *Combustion and Flame*, 2008,155(4):696-712.
- [22] MEHL M, CHEN J Y, PITZ W J, et al. An approach for formulating surrogates for gasoline with application toward a reduced surrogate mechanism for CFD engine modeling [J]. *Energy & Fuels*, 2011,25(11):5215-5223.
- [23] DAVIDSON D F, GAUTHIER B M, HANSON R K. Shock tube ignition measurements of iso-octane/air and toluene/air at high pressures [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005,30(1):1175-1182.
- [24] MOREAC G, DAGAUT P, ROESLER J F, et al. Nitric oxide interactions with hydrocarbon oxidation in a jet stirred reactor at 10 atm [J]. *Combustion and Flame*, 2006,145(3):512-520.

(编辑 沈玉英)