

基于极小化反应网络方法构建正构烷烃裂解机理

陆彦戎¹, 申屠江涛¹, 李宜蔚¹, 毛业兵^{2,3}, 李象远^{1,2}

(1. 四川大学化学工程学院, 2. 空天动力燃烧与冷却教育部工程研究中心,
3. 机械工程学院, 成都 610065)

摘要 高保真度和低计算成本在燃料的裂解和氧化建模中是极具挑战的任务. 本文基于极小化反应网络(MRN)方法, 构建了包含正庚烷、正癸烷和正十二烷在内的正构烷烃的裂解动力学机理模型. 该多燃料机理包含 32 个物种和 58 个反应, 基于多尺度裂解实验数据和机理进行了验证. 在 0.02~5.00 MPa 压力范围和 573~1732 K 温度范围内, 该机理对正构烷烃的裂解转化率和产气率随温度、压力和时间变化的预测能力与详细机理相当. 特别是在高压条件下, 正癸烷和正十二烷的子机理在预测燃料转化率以及烯烃、乙炔等物种浓度分布方面表现出较高的模拟精度, 适用于燃料裂解换热的工程数值模拟. 裂解机理结合氧化反应可形成燃烧机理.

关键词 极小化反应网络法; 裂解; 正构烷烃; 动力学建模

中图分类号 O643.12 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240531

Minimized Reaction Network Method for Pyrolysis Mechanisms of *n*-Alkanes

LU Yanrong¹, SHENTU Jiangtao¹, LI Yiwei¹, MAO Yebing^{2,3*}, LI Xiangyuan^{1,2*}

(1. College of Chemical Engineering,

2. Engineering Research Center of Combustion and Cooling for Aerospace Power, Ministry of Education,

3. School of Mechanical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract Simultaneously considering both high fidelity and low computational cost presents a significant challenge in modeling the pyrolysis and oxidation of fuels. In this work, a comprehensive kinetic model for the pyrolysis of *n*-alkanes covering *n*-heptane, *n*-decane, and *n*-dodecane had been developed based on the minimized reaction network (MRN) method. The total mechanism consists of 32 species and 58 reactions, which are validated against pyrolysis experimental data and mechanisms of multi-sizes in numerical simulations. In the pressure range of 0.02—5.00 MPa and the temperature range of 573—1732 K, the ability of this mechanism to predict the pyrolysis conversion and gas production of *n*-alkanes with temperature, pressure, and time variations is comparable to that of the detailed mechanism. Especially at high pressures, the sub-mechanisms for *n*-decane and *n*-dodecane exhibit higher predictive precision regarding both fuel conversion rates and the profiles of alkenes and acetylene, which makes them suitable for engineering numerical simulations of fuel pyrolysis and heat transfer. The pyrolysis mechanism can also be coupled with oxidation reactions to construct combustion mechanisms.

Keywords Minimized reaction network method; Pyrolysis; *n*-Alkane; Kinetic modeling

收稿日期: 2024-12-04. 网络首发日期: 2025-02-25.

联系人简介: 李象远, 男, 博士, 教授, 主要从事理论化学和燃烧化学方面的研究. E-mail: xyli@scu.edu.cn

毛业兵, 男, 博士, 副研究员, 主要从事燃烧反应动力学方面的研究. E-mail: maoyb@scu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: T2441001)和四川省科技计划项目(批准号: 2022YFSY0009)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. T2441001) and the Science and Technology Program of Sichuan Province, China(No. 2022YFSY0009).

喷气燃料凭借其良好的吸热特性,在裂解过程中吸收发动机高温部件的热量实现主动冷却,同时生成的小分子产物可有效提高燃烧效率.研究表明,正构烷烃(如 $C_7\sim C_{12}$ 正构烷烃)是喷气燃料的主要成分,正癸烷和正十二烷常作为多种喷气燃料机理中的替代燃料^[1-4].由于燃料裂解在实际发动机中的重要性,开发高精度的碳氢化合物的裂解机理,并将其成功应用于发动机主动冷却数值模拟中,对推动高马赫数发动机的主动冷却技术开发具有重要意义.

目前,正构烷烃的裂解机理可根据其规模和主要反应类型分为总包机理、详细机理和简化机理. Goel 和 Boehman^[5]开发了一个一步总包机理模型,描述了正十二烷在高压条件下的裂解,并通过实验数据进行了验证.然而,该模型未考虑裂解过程中生成物的分布.为了弥补该不足, Ward 等^[6]提出了一种一步比例产物分布化学模型(PPD),基于正癸烷和正十二烷的温和裂解实验研究来预测燃料裂解和产物生成. PPD 模型适用于描述裂解转化率低于 20% 的反应过程. 对于转化率高于 20% 的裂解过程则开发了分子反应总包机理模型,如 Wang 等^[7]和 Jiao 等^[8]分别基于 Kumar-Kunzru 分子反应机理^[9],提出用于超临界状态的正构烷烃裂解分子反应机理模型. 这些总包机理虽已用于计算流体动力学(CFD)数值模拟,但它们存在一些局限性,如缺乏自由基反应的细节,总包反应的活化能和化学计量系数依赖于实验,动力学速率常数通常通过拟合特定温度和压力条件下的实验数据确定,应用普适性不强.

越来越多的研究人员尝试通过引入多种中间化学物种并构建尽可能详尽的反应网络,来探讨和描述燃料裂解燃烧的机理. 目前,已提出多种详细的碳氢燃料裂解及燃烧机理,推动了大分子碳氢燃料反应机理的发展. 详细的化学动力学机理对于预测和理解燃料的裂解和燃烧行为虽然重要,但详细机理中物种数和反应步数过多会导致数值求解困难. 在裂解和燃烧的 CFD 数值模拟中,求解与化学反应相关的源项所需时间占据了整体模拟时间的很大一部分. 鉴于详细机理的精度限制和高昂的计算成本,采用小规模机理进行模拟是有利的.

在 CFD 模拟中,简化机理因其在一定程度上提高了计算效率而受到重视. 传统简化机理是通过删除对裂解和燃烧行为影响较小的冗余物种和反应而获得. 一个好的简化机理应能保留完整系统的大部分动力学特性,如点火延迟时间、火焰速度和熄灭极限,同时显著减少物种和反应的数量. 然而,简化机理的准确性受到原始详细机理准确性的限制. 此外,在特定操作条件下,基于宏观燃料特性对详细机理进行简化,可能导致对物种浓度变化的预测偏差. 另一方面, Farrell 等^[10]指出,现有的大多数简化机理仍过于庞大,无法直接应用于多维 CFD 模拟. Xu 等^[11]认为,30 个物种的机理对于某些 CFD 模拟来说可能仍然过大. 在采用 Ansys Fluent 的数值模拟中,许多模型(如密度基求解器等)可能无法处理超过 50 个物种的机理^[12]. 迄今为止,简化机理主要集中在单一燃料组分上,而实际燃料往往不只包含一种烷烃. 因此,开发一个全面但紧凑的机理将为燃料裂解和燃烧过程的研究与应用提供更多便利.

为了构建一套多燃料通用的小尺寸正构烷烃裂解机理,本文针对典型正构烷烃(即正庚烷、正癸烷和正十二烷)的裂解过程,采用极小反应网络方法,省去复杂详细机理的构建或机理简化过程,直接构建一个简洁紧凑的机理. 将该机理与之前构建的小分子机理相结合,得到一个描述正构烷烃裂解及其中间物种反应的综合机理,旨在提高数值模拟效率.

1 裂解反应机理构建

1.1 极小化反应网络建模方法

首先,根据模拟需求确定化学分辨率,即物种数,记作 N . 为了描述反应系统的化学平衡状态,基于这些物种,确定所需的最少化学反应数量,即独立化学反应数,记作 F .

每个化学反应,包括燃料裂解的反应,都会朝着化学平衡状态发展. 在化学平衡体系中,确定 N 个物种的平衡浓度所需建立的独立化学反应数目是有限的,体系内其它所有化学反应均可通过这些独立反应的线性组合来表达. 独立反应数 F 可以通过原子系数矩阵^[13]获得:

$$F=N-L$$

式中: L 表示原子系数矩阵的秩. 在燃烧反应过程中, L 通常等于原子种类数目. 在仅由碳(C)和氢(H)组成的化合物的反应系统中, 可选择燃料和氢气作为初始物种. 对于已知初始反应物和产物的系统, 独立反应数是一个固定值. 需要注意的是, 这些独立反应通常不是基元反应, 可能缺乏反应速率常数或不符合质量作用定律. 因此, 有必要进行适当的调整, 用已知速率常数的基元反应替换. 最终, 得到的机理反应数量通常超过独立反应数.

采用极小化反应网络(MRN)方法^[14-17], 依次建立了正庚烷、正癸烷、正十二烷的裂解机理. 首先, 基于多维数值模拟的计算能力约束, 假定化学分辨率为30. 具体而言, 将分别使用30种或更少的物种来描述以上3种正构烷烃燃料的裂解. 确定了参与正构烷烃裂解反应的物种, 并确定了独立反应的最小数量. 如果不考虑质量增长过程, 碳氢化合物燃料的裂解产物通常包括气相产物, 如氢、甲烷、乙烯、丙烯、丁烯、乙炔、1,3-丁二烯, 以及H和CH₃等重要物种. 以正庚烷为例, 根据模拟要求确定物种后, 提出的正庚烷裂解机理包括27个物种, 在H₂和C₁~C₄小分子机理基础上只增加了4个物种. 反应机理至少需要25个独立反应来描述这27个物种的正庚烷裂解过程. 这些独立反应需要被适当拆分和组合, 以获得速率常数, 会导致反应数量略有增加, 但与现有的裂解机理相比, 本文构建的裂解机理尺寸较小, 有利于工程应用.

1.2 正构烷烃裂解机理构建

反应式的方向统一表示为大分子裂解为小分子的方向, 所有反应均为可逆反应. 动力学参数采用Arrhenius方程 $k=A\exp(-E_a/RT)$ 的形式, 该方程足以描述大部分反应的速率常数(k)对温度(T)的依赖性^[15], 且指前因子(A)和活化能(E_a)具有明确的物理意义. 机理主要反应类型包括燃料分子和重要自由基的直接裂解, 以及H和CH₃自由基的提氢反应. 表1列出了不同正构烷烃机理中的物种数和反应数^[18-27]. 本文开发的裂解子机理包含的物种不超过28个, 为数值模拟提供了便利.

Table 1 Comparison of species number and reaction number of different n -alkanes mechanisms

Fuel	Type	Mechanism	Species	Reactions	Comment
n -Heptane	Detailed	LLNL3.1 ^[18]	654	2827	Pyrolysis and oxidation
n -Heptane	Reduced	Wu <i>et al.</i> ^[19]	44	166	Pyrolysis
n -Heptane	MRN	This work	27	46	Pyrolysis
n -Decane	Detailed	Zeng <i>et al.</i> ^[20]	234	1452	Pyrolysis and oxidation
n -Decane	Detailed	Gong <i>et al.</i> ^[21]	298	1104	Pyrolysis
n -Decane	Reduced	Xiao ^[22]	96	256	Pyrolysis and oxidation
n -Decane	MRN	This work	27	45	Pyrolysis
n -Decane and n -dodecane	Detailed	rev1stGen ^[23]	1942	7849	Pyrolysis and oxidation
n -Dodecane	Detailed	Dahm <i>et al.</i> ^[24]	154	1175	Pyrolysis
n -Dodecane	Detailed	Zhou <i>et al.</i> ^[25]	146	842	Pyrolysis
n -Dodecane	MRN	This work	27	45	Pyrolysis
n -Alkanes up to n -dodecane	Detailed	JetSurF2.0 ^[26]	348	2163	Pyrolysis and oxidation
n -Alkanes up to n -hexadecane	Semi-detailed	Ranzi <i>et al.</i> ^[27]	368	14462	Pyrolysis and oxidation
n -Heptane, n -decane, n -dodecane	MRN	This work	32	58	Pyrolysis

1.2.1 正构烷烃燃料分子的反应 对于烷烃燃料, 裂解过程中考虑两种类型的反应: C—C断键反应和C—H断键反应, 这两种反应都是燃料裂解过程中链反应的诱发步骤. 为了减少物种数量, 本文在提氢反应中仅考虑涉及仲碳原子上的氢原子的反应, 以生成自由基, 而氢迁移反应则省略. 考虑到烷烃末端的C—H键能最大, 末端自由基较难生成, 因此, 本文烷基自由基的热力学参数为非末端自由基的热力学参数. 本文构建的正构烷烃裂解反应机理如表2所示, 相关动力学参数见表S1(本文支持信息).

1.2.2 烷烃自由基的反应 由提氢反应和反应物分子脱氢反应产生的烷基自由基通常通过 β -裂解生成烯烃和小分子烷基自由基. 在正构烷烃裂解过程中, 碳原子数大于4的产物中烯烃的产量通常高于烷烃. 然而, 与含有碳原子数 ≤ 4 的产物相比, 这两种产物通常都不是主要产物^[24,28]. 因此, 本文不考虑液相产物的具体分布, 将1-己烯(C₆H₁₂)视为含有4个以上碳原子的烯烃的集总物种, 即燃料烷基自由基裂解主要生成1-己烯. 随后, 1-己烯进一步发生裂解反应, 最终生成小分子产物.

Table 2 Reactions for *n*-alkane pyrolysis developed in this work

Fuel	Type of reaction	Reaction	
<i>n</i> -Heptane	Radical chain reaction initiation	$C_7H_{16} \rightleftharpoons C_3H_7 + C_4H_9$ $C_7H_{16} \rightleftharpoons C_7H_{15} + H$	
	Radical chain propagation reaction	$C_7H_{16} + H \rightleftharpoons C_7H_{15} + H_2$ $C_7H_{16} + CH_3 \rightleftharpoons C_7H_{15} + CH_4$ $C_7H_{15} \rightleftharpoons C_5H_{11} + C_2H_4$ $C_7H_{15} \rightleftharpoons CH_3 + C_6H_{12}$	
	<i>n</i> -Decane	Radical chain reaction initiation	$C_{10}H_{22} \rightleftharpoons C_6H_{13} + C_4H_9$ $C_{10}H_{22} \rightleftharpoons C_{10}H_{21} + H$
		Radical chain propagation reaction	$C_{10}H_{22} + H \rightleftharpoons C_{10}H_{21} + H_2$ $C_{10}H_{22} + CH_3 \rightleftharpoons C_{10}H_{21} + CH_4$ $C_{10}H_{21} \rightleftharpoons C_4H_9 + C_6H_{12}$
		<i>n</i> -Dodecane	Radical chain reaction initiation
Radical chain propagation reaction	$C_{12}H_{26} + H \rightleftharpoons C_{12}H_{25} + H_2$ $C_{12}H_{26} + CH_3 \rightleftharpoons C_{12}H_{25} + CH_4$ $C_{12}H_{25} \rightleftharpoons C_6H_{13} + C_6H_{12}$		
Fundamental mechanism for C_0 — C_6			
$H_2 \rightleftharpoons H + H$	$C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_7 + H$		$C_4H_9 \rightleftharpoons C_3H_6 + CH_3$
$CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H$	$C_3H_8 + H \rightleftharpoons C_3H_7 + H_2$	$C_4H_9 \rightleftharpoons C_4H_8 + H$	
$CH_4 + H \rightleftharpoons CH_3 + H_2$	$C_3H_7 \rightleftharpoons CH_3 + C_2H_4$	$C_4H_8 \rightleftharpoons C_3H_5 + CH_3$	
$CH_3 \rightleftharpoons CH_2 + H$	$C_3H_7 \rightleftharpoons C_3H_6 + H$	$C_4H_8 \rightleftharpoons C_4H_7 + H$	
$C_2H_6 \rightleftharpoons CH_3 + CH_3$	$C_3H_6 \rightleftharpoons C_2H_3 + CH_3$	$C_4H_8 + H \rightleftharpoons C_4H_7 + H_2$	
$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_5 + H$	$C_3H_6 \rightleftharpoons C_3H_5 + H$	$C_4H_7 \rightleftharpoons C_2H_4 + C_2H_3$	
$C_2H_6 + H \rightleftharpoons C_2H_5 + H_2$	$C_3H_6 + H \rightleftharpoons C_3H_5 + H_2$	$C_4H_7 \rightleftharpoons C_4H_6 + H$	
$C_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$	$C_3H_6 + CH_3 \rightleftharpoons C_3H_5 + CH_4$	$C_4H_6 \rightleftharpoons C_2H_3 + C_2H_3$	
$C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_3 + H$	$C_3H_5 \rightleftharpoons C_2H_2 + CH_3$	$C_4H_6 \rightleftharpoons C_4H_5 + H$	
$C_2H_4 + H \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2$	$C_3H_5 \rightleftharpoons C_3H_4 + H$	$C_4H_5 \rightleftharpoons C_2H_2 + C_2H_3$	
$C_2H_4 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_3 + CH_4$	$C_4H_{10} \rightleftharpoons 2C_2H_5$	$C_4H_6 + H \rightleftharpoons C_4H_5 + H_2$	
$C_2H_3 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$	$C_4H_{10} \rightleftharpoons C_4H_9 + H$	$C_5H_{11} \rightleftharpoons C_2H_5 + C_3H_6$	
$C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H + H$	$C_4H_{10} + H \rightleftharpoons C_4H_9 + H_2$	$C_6H_{12} \rightleftharpoons C_4H_9 + C_2H_3$	
$C_3H_8 \rightleftharpoons CH_3 + C_2H_5$	$C_4H_9 \rightleftharpoons C_2H_4 + C_2H_5$	$C_6H_{13} \rightleftharpoons C_4H_9 + C_2H_4$	

1.2.3 主要稳定产物的反应 由于烯丙基的共振稳定效应, 1-己烯中连接烯丙基碳原子的C—C键显著弱化^[29]. 因此, 在1-己烯裂解过程中, 该键断裂成为主导反应途径, 从而生成共振稳定的烯丙基自由基和丙基自由基. 作为正构烷烃裂解的中间产物而非初始反应物, 本机理只考虑上述1-己烯的反应, 采用Zsély等^[30]研究中的反应速率常数. H_2 和 C_1 ~ C_4 产物的裂解动力学机理模型参考了本课题组^[31]之前的工作, 在此基础上补充6个反应, 主要包括甲烷、乙烷、乙烯和丙烯的氢提取反应, 完善反应通道以便描述正构烷烃裂解过程中的产物分布. 稳定分子的单分子分解反应均用林德曼机理描述.

2 裂解机理验证

2.1 动力学模拟验证

将机理模拟结果与多组实验数据进行比较, 验证了所构建的动力学机理模型预测燃料裂解转化率和产物分布的能力. 所有模拟均使用Chemkin-Pro软件进行^[32].

2.1.1 平推流反应器 将正庚烷子机理与Wu等^[19]的实验结果对比进行验证. 此外, 使用包含正庚烷裂解反应的机理LLNL3.1和JetSurF2.0在相同工况下进行了模拟比较. 图1给出了实验观测和模拟预测的质量转化率结果, 以及正庚烷裂解过程中的产物分布. 从图1(A)可见, 由于压力增加导致停留时间变长, 0.5 MPa下正庚烷的裂解转化率高于0.1 MPa. 当前机理准确预测了正庚烷在0.5 MPa下、最高温度在1023 K以上时的裂解转化率, 而在0.1 MPa下, 特别是在973~1023 K范围内机理转化率偏

低, 而 1023~1073 K 范围内机理转化率模拟结果与实验值较为符合; 由图 1(B)和(C)可见, 在 873~1023 K 之间, 裂解转化率小于 60% 时, 当前机理能够捕捉到正庚烷的摩尔分数及在 0.1 MPa 下的主要气体产物 [H_2 、烷烃(CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} 的总和)和烯烃(C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 的总和)] 的摩尔分数. 如图 1(D)所示, 在正庚烷裂解实验过程中, 主要产物乙烯的生长速率随温度的升高而减慢, 当前的裂解模型可以预测这一趋势. 对当前正庚烷子机理, 正庚烷的生成速率(Rate of production, ROP)进行了分析及讨论, 详见 Scheme S1(本文支持信息).

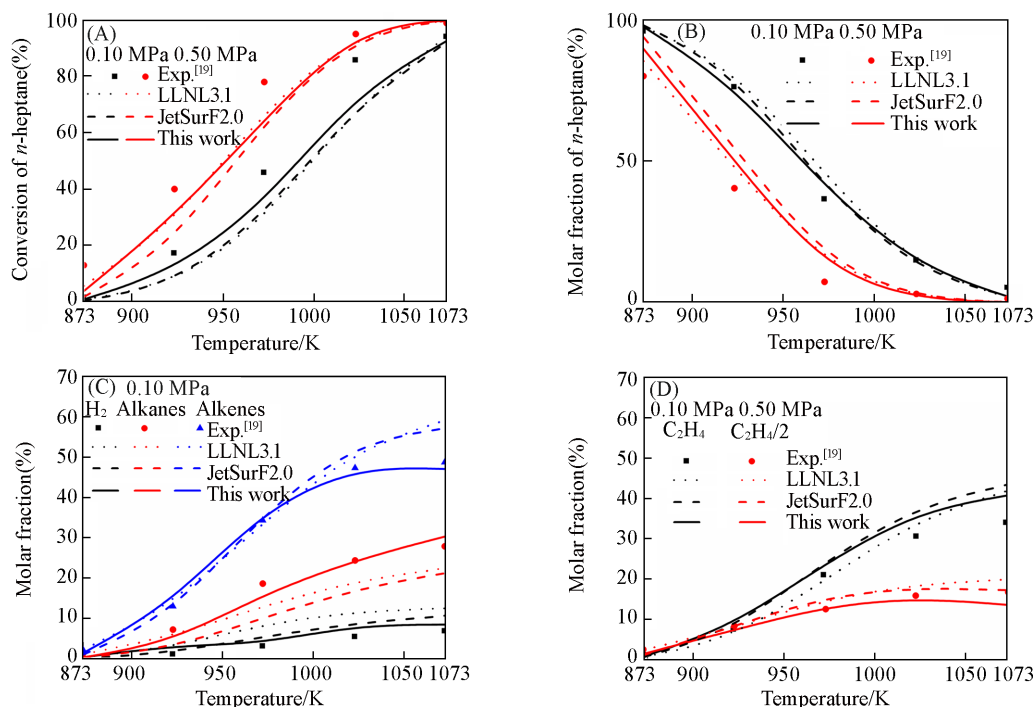


Fig. 1 Comparison of experimental data with modeling conversion of *n*-heptane pyrolysis(A) and the molar fractions of *n*-heptane(B), hydrogen, alkanes(*i. e.*, CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) and alkenes(*i. e.*, C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8)(C, D) with the temperature, at corresponding pressures under 1 mL/min liquid flow rate of *n*-heptane

将所构建的正癸烷子机理与 Zeng 等^[20]的实验结果对比进行验证. 由图 2(A)可见, 随着压力从 0.1 MPa 降低到 0.02 MPa, 正癸烷的初始分解温度由约 980 K 降至 900 K. JetSurF2.0 机理、Zeng 等^[20]提出的机理以及本文提出的正癸烷机理均准确预测了初始分解温度的变化. 此外, Xiao^[22]采用系统/集成的机理简化策略开发的正癸烷机理也在相同裂解工况进行了模拟比较. 结果表明, 在 0.02 MPa、温度高于 1050 K 的条件下, JetSurF2.0 和 Xiao^[22]构建的机理显著高估了正癸烷的转化率. 裂解开始后, 正癸烷的摩尔分数随温度的升高而减少. 在 0.10 MPa 条件下, 本文的机理模拟结果与实验测得的正癸烷分解速率更为一致, 相比之下, Zeng 等^[20]的机理模拟结果偏差较大. 此外, 由图 2(B)和(C)可见, 随

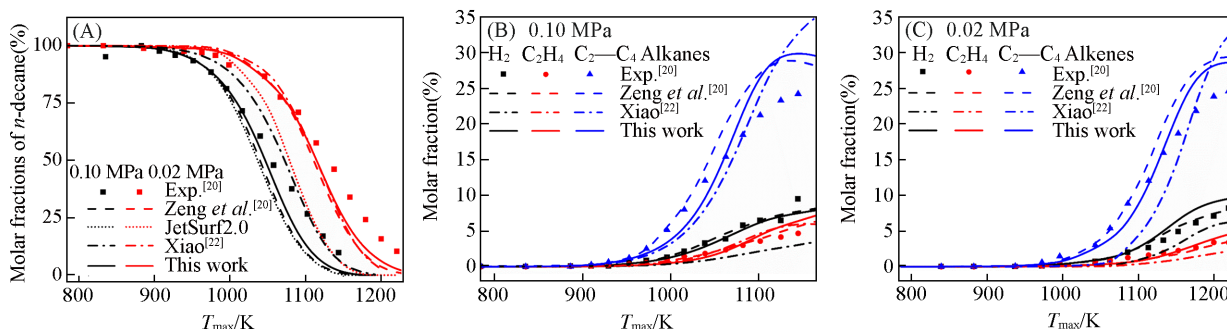


Fig. 2 Comparison of experimental data with modeling mole fraction of *n*-decane(A) and main products (B, C) as functions of temperatures at 0.10 MPa and 0.02 MPa

着裂解程度的加深,含有4个碳原子或以下的产物摩尔分数逐渐增加,其中烯烃占比最高。

由图3可见,正癸烷的消耗速率(ROC)分析结果(列出了消耗速率超过 $1^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 的反应)表明,正癸烷主要通过提氢反应和C—C键断裂反应进行分解.在燃料裂解的初始阶段,C—C键断裂反应始终先于提氢反应.H自由基的提氢贡献大于 CH_3 自由基,这可能是由于H自由基的提氢反应具有较低的能垒.对比图3(A)和(B)可见,单分子初始裂解反应 $\text{C}_{10}\text{H}_{22} (+\text{M}) = \text{C}_6\text{H}_{13} + \text{C}_4\text{H}_9 (+\text{M})$ 在0.02 MPa条件下占总消耗的正癸烷比例高于0.10 MPa,因为较低的压力有利于分子数增加的裂解反应.0.02 MPa下的单分子裂解反应的正癸烷消耗速率低于0.10 MPa.这一现象可能归因于压力降低导致燃料分子密度减少,从而降低燃料分子之间的碰撞频率,并最终抑制整体反应的速率.在此平推流管道裂解工况下,对当前正癸烷子机理中正癸烷浓度对反应速率的敏感性进行了分析讨论,详见图S1(本文支持信息).各机理对正癸烷浓度分布预测结果的相对误差见图S2(本文支持信息).

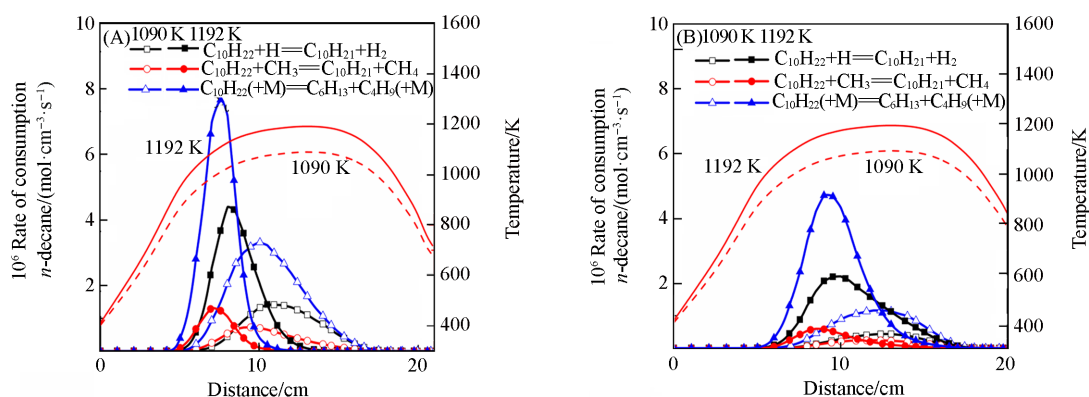


Fig. 3 Rate of consumption analysis for *n*-decane pyrolysis of 1090, 1192 K at 0.10 MPa(A) and 0.02 MPa(B)

2.1.2 激波管 Malewicky 和 Brezinsky^[23]用激波管研究了正癸烷和正十二烷在氩气中的裂解和氧化(1.9~7.4 MPa, 867~1739 K),并构建了一个机理模型 rev1stGen.结合该激波管热裂解实验,与 rev1stGen 机理、JetSurF2.0 机理和 Xiao^[22]的简化机理进行对比分析,以验证当前子机理的有效性(图4).各机理对正十二烷浓度分布预测结果的相对误差见图S3(本文支持信息).在2.5 MPa下,正十二烷于1000 K开始分解,到1300 K时几乎完全消耗[图4(A)].在1000~1050 K温度范围内,本文提出的机理模拟结果与实验值和其它两种模型的结果相比,该机理模型对正十二烷和正十烷的摩尔分数分布略有低估[图4(A)和(E)],而当温度高于1050 K时,此机理与实验值符合度更高.由于本文机理反应高度集总,正十二烷和正十烷低势垒初始反应动力学速率常数进行了加倍调整.因此,在低温区燃料浓度模拟值略低于实验值,而高温区结果则更接近,这可能是由于低温反应(如低能垒的提氢反应)对参数调整更为敏感.尽管如此,当前机理在正十二烷和正十烷裂解工况的燃料浓度预测结果相对误差绝对值小于50%(图S3),优于详细机理 JetSurF2.0 与 rev1stGen,表明该机理在描述正构烷烃裂解过程具有较高可靠性.

随着温度的升高,大多数碳原子个数小于5的产物浓度表现出先升高后降低的趋势.实验数据[图4(B)~(D)和(F)~(H)]显示, C_4H_8 的浓度在1200 K左右达到峰值,随着温度的继续升高, C_3H_6 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 的浓度依次达到峰值.Xiao^[22]的机理未能准确再现正癸烷的浓度演化,产物分布结果也与实验值偏差较大,说明在模拟裂解过程中基于燃料氧化燃烧特性简化得到的机理预测能力往往不足.而其余3个机理模型能够准确地预测产物浓度峰随温度变化的趋势.此外,当前机理在 CH_4 和 C_2H_4 的浓度随温度变化的预测上与实验值吻合度更高,优于其它3个机理.随着燃料裂解程度加深,伴随着分子量增长的反应,形成多环芳烃甚至结焦,进而影响发动机的性能.当前机理考虑了乙炔(C_2H_2)和1,3-丁二烯(C_4H_6)的生成,它们是多环芳烃形成的关键前驱体.如图4(C)和(G)所示,所提出的机理对裂解过程中 C_2H_2 浓度变化的预测有较高准确性,并能较好地再现 C_4H_6 的峰值浓度.此外,正十二烷子机理在平推流管道和射流搅拌反应器裂解实验工况下进行进一步验证(图S4和图S5,见本文支持信息).

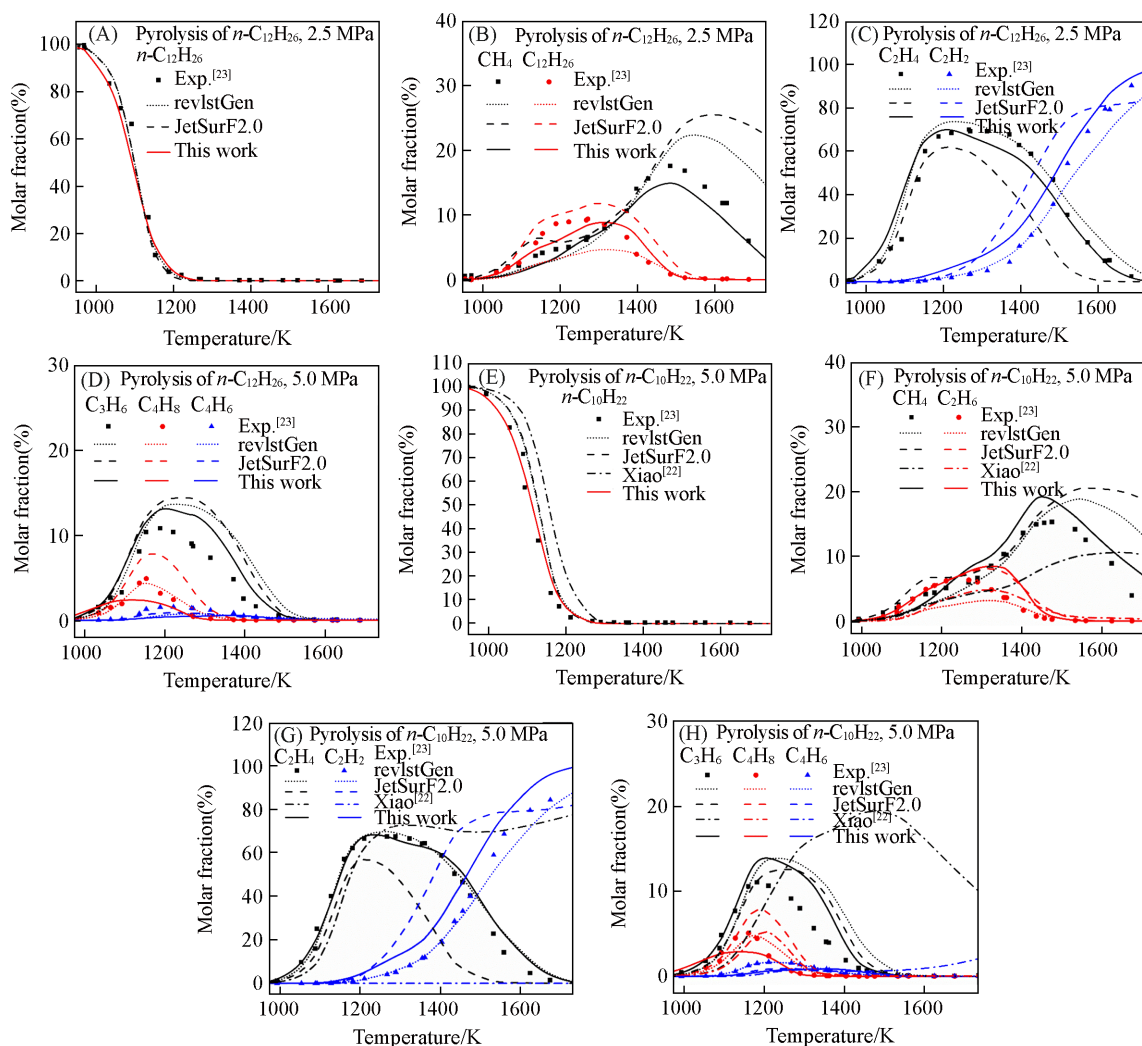


Fig. 4 Comparison of experimental data with modeling mole fractions of main species as functions of residence time during *n*-dodecane pyrolysis(A—C) and *n*-decane(D—F) in the shock tube

2.2 数值模拟验证

采用商业软件 ANSYS Fluent 14.5 对所构建的机理进行了多维仿真的初步验证, 计算条件列于表3. 案例1~4采用的物理模型是基于Li等^[33]构建的水平圆管的二维轴对称模型, 采用四边形结构网格, 径向15个节点, 轴向 6×10^3 个节点, 总计 9×10^4 个网格单元. 将所构建的正庚烷子机理应用于耦合流动模拟, 并与Wu等^[19]的简化机理进行对比. 详细的计算参数设置参见Zhang等^[34]的研究. 在Fluent中进行机理预处理时, Wu等^[19]的机理由于刚性问题, 仅限使用Stiff Chemistry Solver进行计算, 而目前的机理可以使用Chemkin-CFD求解器进行计算. 图5(A)~(D)展示了这两种机理的模拟温度云图和密度云图. 从图5(A)和(B)可见, 管程0~0.12 m区域内流体温度较低, 表明该区域是燃料的主要反应区. 两个机理的温度和密度变化趋势基本一致.

Table 3 Conditions of multi-dimensional numerical cases

Case	Dimension	Inlet mass flow rate/ ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$)	Inlet temperature, T_{in}/K	Operating pressure, p/MPa	Wall temperature, T_{wall}/K	Wall heat flux, $q_w/(\text{kW} \cdot \text{m}^{-2})$	Fuel
1	2D	0.05	573	0.1	973	—	<i>n</i> -Heptane
2	2D	1.00	573	0.1	973	—	<i>n</i> -Heptane
3	2D	1.00	573	2.0	973	—	<i>n</i> -Heptane
4	2D	0.05	573	2.0	973	—	<i>n</i> -Heptane
5	3D	1.00	753	4.0	—	640	<i>n</i> -Decane

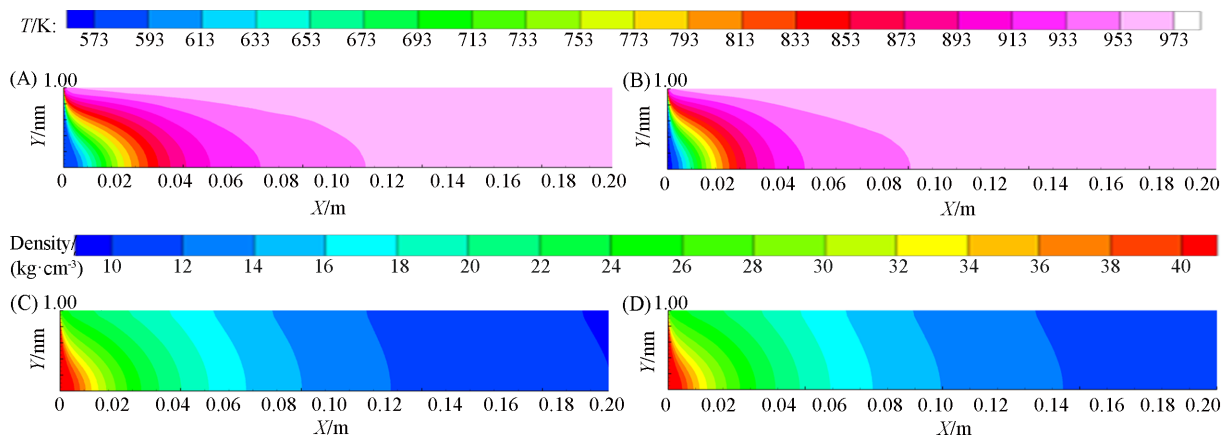


Fig. 5 Distributions of flow characteristics in the symmetry plane of fluid region along the channel in case 3

(A, B) Simulated results of temperature profiles; (C, D) simulated results of density profiles. (A, C) Wu *et al.* [19]; (B, D) this work.

本文提出的正庚烷子机理在二维模拟中的计算时间显著短于 Wu 等^[19]提出的简化的正庚烷机理, 且随着计算规模的增加, 这一差异愈加显著(图6). 基于正癸烷的裂解实验^[7], 建立了水平圆管的轴对称模型, 用于 CFD 模拟案例 5. 该模型采用的网格总共有 3×10^5 网格单元, 在展开详细的数值研究之前, 首先研究了网格的独立性, 以确保计算精度. 与 Zhang 等^[34]的研究一致, 取管道的前 150 mm 和后 150 mm 为保温段, 中间 550 mm 为均匀加热段. 在加热段的壁面上施加恒定的热流密度 (640 kW/m^2). 图 7(A)~(D) 展示了均匀加热截面轴向向中心截面温度和物种质量分数的云图模拟结果. 可见, 机理加热管道出口温度略高于实验值, 而正癸烷和乙烯的质量分数与实验结果^[7]较为接近.

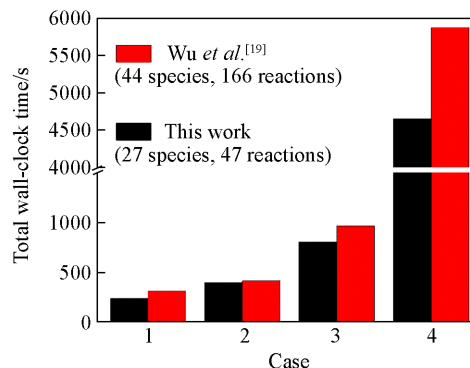


Fig. 6 Comparison of total wall-clock time for cases 1—4 simulated by different mechanisms with the same number of parallel solver processes

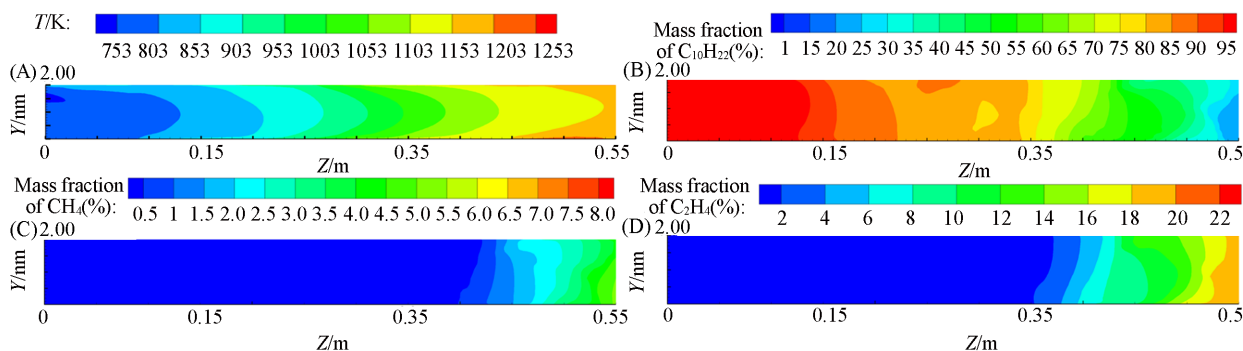


Fig. 7 Contours of temperature(A) and species distribution(B—D) of the axial center section in case 5

3 结 论

采用极小化反应网络方法构建了一套针对正构烷烃多燃料、小尺寸裂解机理. 抽取的正庚烷子机理由 27 个物种 46 个反应组成, 正癸烷子机理由 27 个物种 45 个反应组成, 正十二烷子机理由 27 个物种 45 个反应组成. 在宽工况范围内, 该机理的裂解转化率和气相产物分布模拟结果与实验数据相吻合, 表明该极小化反应网络所包含的反应类型能够较好地描述正构烷烃的裂解过程. 与详细机理相比, 正癸烷和正十二烷的子机理在预测燃料转化率、烯烃分布以及关键碳烟前驱体乙炔的浓度方面均表现出相近甚至更高的精度. 部分反应的集总处理导致这些反应在敏感性分析中显示出较高的敏感性系数.

尽管如此,灵敏度和产率分析结果仍具有一定参考意义,可作为进一步优化提高机理预测性能准确性的依据.该机理在零维、一维和二维仿真中具有令人满意的性能.综上所述,采用极小化反应网络构建裂解机理在工程数值模拟应用中具有可行性,既省去了传统机理的简化步骤,又在提升多维数值模拟计算效率的同时保持了较高的预测保真度.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240531>.

参 考 文 献

- [1] Dagaut P., Gail S., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 3992—4000
- [2] Kim D., Martz J., Violi A., *Combust. Flame*, **2014**, *161*, 1489—1498
- [3] Yu J., Ju Y., Gou X., *Fuel*, **2016**, *166*, 211—218
- [4] Mao Y., Yu L., Qian Y., Wang S., Wu Z., Raza M., Zhu L., Hu X., Lu X., *Combust. Flame*, **2021**, *229*, 111401
- [5] Goel P., Boehman A. L., *Energy Fuels*, **2000**, *14*, 953—962
- [6] Ward T. A., Ervin J. S., Striebig R. C., Zabarnick S., *J. Propuls. Power*, **2004**, *20*, 394—402
- [7] Wang Y., Zhao Y., Liang C., Chen Y., Zhang Q., Li X., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2017**, *128*, 412—422
- [8] Jiao S., Li S., Pu H., Dong M., Shang Y., *Energy Fuels*, **2018**, *32*, 4040—4048
- [9] Kumar P., Kunzru D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1985**, *24*, 774—782
- [10] Farrell J. T., Cernansky N. P., Dryer F. L., Law C. K., Friend D. G., McDavid R. M., Patel A. K., Mueller C. J., Pitsch H., *SAE Tech. Paper*, Detroit, **2007**
- [11] Xu R., Wang K., Banerjee S., Shao J., Parise T., Zhu Y., Wang S., Movaghar A., Lee D., Zhao R., Han X., Gao Y., Lu T., Brezinsky K., Egolfopoulos F., Davidson D., Hanson R., Bowman C., Wang H., *Combust. Flame*, **2018**, *193*, 520—537
- [12] ANSYS I., *Ansys Fluent User's Guide, Release 2022 R1 Ed.*, Canonsburg, PA 15317, **2022**
- [13] Weltin E., *J. Chem. Educ.*, **1994**, *71*, 295—297
- [14] Li X. Y., Shentu J. T., Li Y. W., Li J. Q., Wang J. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(4), 772—779(李象远, 申屠江涛, 李宜蔚, 李娟琴, 王静波. 高等学校化学学报, **2020**, *41*(4), 772—779)
- [15] Li X. Y., Yao X. X., Shentu J. T., Sun X. H., Li J. Q., Liu M. X., Xu S. M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(3), 512—520(李象远, 姚晓霞, 申屠江涛, 孙晓慧, 李娟琴, 刘明夏, 许诗敏. 高等学校化学学报, **2020**, *41*(3), 512—520)
- [16] Li Y. W., Shentu J. T., Wang J. B., Li X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(6), 1871—1880(李宜蔚, 申屠江涛, 王静波, 李象远. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(6), 1871—1880)
- [17] Shentu J., Lu Y., Li Y., Li J., Mao Y., Li X., *Molecules*, **2023**, *28*, 7695
- [18] Mehl M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Curran H. J., *Proc. Combust. Inst.*, **2011**, *33*, 193—200
- [19] Wu Y., Wang X., Song Q., Zhao L., Su H., Li H., Zeng X., Zhao D., Xu J., *Combust. Flame*, **2018**, *194*, 233—244
- [20] Zeng M., Yuan W., Wang Y., Zhou W., Zhang L., Qi F., Li Y., *Combust. Flame*, **2014**, *161*, 1701—1715
- [21] Gong C., Ning H., Xu J., Li Z., Zhu Q., Li X., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2014**, *110*, 463—469
- [22] Xiao G., *Energy Fuels*, **2020**, *34*, 6367—6382
- [23] Malewicki T., Brezinsky K., *Proc. Combust. Inst.*, **2013**, *34*, 361—368
- [24] Dahm K. D., Virk P. S., Bounaceur R., Battin-Leclerc F., Marquaire P. M., Fournet R., Daniau E., Bouchez M., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2004**, *71*, 865—881
- [25] Zhou W., Jia Z., Qin J., Bao W., Yu B., *Chem. Eng. J.*, **2014**, *243*, 127—136
- [26] Wang H., Dames E., Sirjean B., Sheen D., Tangko R., Violi A., *JetSurF Version 2.0*, **2018**. <http://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/index.html>
- [27] Ranzi E., Frassoldati A., Granata S., Faravelli T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *44*, 5170—5183
- [28] Razafinarivo N., Bounaceur R., Burklé-Vitzthum V., Lannuzel F., Michels R., Scacchi G., Marquaire P. M., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2016**, *117*, 282—289
- [29] Yang F., Deng F., Zhang P., Hu E., Cheng Y., Huang Z., *Energy Fuels*, **2016**, *30*, 5130—5137
- [30] Zsély I. G., Varga T., Nagy T., Cserhádi M., Turányi T., Peukert S., Braun-Unkoff M., Naumann C., Riedel U., *Energy*, **2012**, *43*, 85—93
- [31] Ren H., Wang J., Li X., *Combust. Dyn.*, **2021**, <https://cds.scu.edu.cn>
- [32] *Chemkin-Pro 15112*, Reaction Design, San Diego, CA, USA, **2011**
- [33] Li H., Wu Y., Yu H., Wang X., *J. Propuls. Technol.*, **2018**, *39*, 827—834
- [34] Zhang L., Yin R., Wang J., Li X., *ACS Omega*, **2022**, *7*, 22351—22362

(Ed.: Y, K, S)