

基于极小反应网络方法构建的 DEE燃烧反应机理

杜宇凡¹, 石磊¹, 张文翰¹, 夏文文², 姚丽¹

(1. 上海海事大学商船学院, 上海 201306; 2. 大连海事大学理学院, 大连 116026)

摘要 乙醚(DEE)是一种很有前途的含氧燃料,其十六烷值高达125,可以用于发动机和柴油机的冷启动,因此,乙醚常被看作是一种潜在的柴油机替代燃料.乙醚的化学动力学研究起步较晚,且现有的乙醚燃烧反应机理大多是详细机理,包含的物种及反应数量十分庞大,无法满足实际工程需求.本文基于极小反应网络方法(MRN),在先前发展的C₀~C₂基础上增加了3个物种和7步反应,构建了包含32个物种和56步反应的乙醚燃烧机理(DEE-CKL).该机理采用Arrhenius方程的双参数形式(A, E)描述反应的速率常数.最后,利用Chemkin-Pro软件对构建的DEE-CKL机理的点火延迟时间和层流火焰速度进行模拟,并将模拟结果与现有实验结果进行对比,结果表明,构建的DEE-CKL机理能够很好地再现实验结果,证明了DEE-CKL机理的可靠性和实用性.

关键词 乙醚; 燃烧反应机理; 极小反应网络; 化学平衡

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250119

Combustion Mechanism of DEE Based on Minimized Reaction Network

DU Yufan¹, SHI Lei¹, ZHANG Wenhan¹, XIA Wenwen², YAO Li^{1*}

(1. Merchant Marine College, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China;

2. Marine Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract Diethyl ether (C₄H₁₀O, DEE) is a promising oxygenated fuel with a cetane number of up to 125 and can be used for cold starts in engines and diesel engines, so diethyl ether is often seen as a potential alternative fuel for diesel engines. The study of the chemical kinetics of diethyl ether started late, and most of the DEE combustion reaction mechanisms found in literature are detailed mechanisms with a large number of species and reactions, making them difficult to use in high-dimensional numerical simulations. In this study, based on the minimized reaction network (MRN) method, 3 species and 7-step reactions were added to the previously developed C₀—C₂ to construct a diethyl ether combustion mechanism (DEE-CKL) with 32 species and 56 reactions. The two-parameter form of the Arrhenius equation (A, E) is used to describe the rate constant of the reaction. Finally, the ignition delay time and laminar flame speed of the constructed DEE-CKL mechanism were simulated using Chemkin-Pro software. The simulation results were compared with existing experimental results, and the comparison indicated that the constructed DEE-CKL mechanism could effectively reproduce the experimental results, demonstrating the reliability and practicality of the DEE-CKL mechanism.

Keywords Diethyl ether; Combustion reaction mechanism; Minimized reaction network; Chemical equilibrium

目前,含氧燃料的应用可以有效提高发动机的热效率,并显著减少颗粒物(PM)的排放量.鉴于

收稿日期: 2025-04-21. 网络首发日期: 2025-06-19.

联系人简介: 姚丽,女,博士,教授,主要从事化学反应动力学和燃烧反应机理方面的研究. E-mail: yaoli@shmtu.edu.cn

基金项目: 国家科技重大专项项目(批准号: 91841301)和国家重点研发计划项目(批准号: 2022YFB4301400)资助.

Supported by the Major Research Plan of the National Natural Science Foundation of China(No.91841301) and the National Key Research and Development Program of China(No.2022YFB4301400).

此, 深入研究柴油与醇类、酯类和醚类等含氧燃料的混合燃烧对发动机的性能及排放特性的影响成为当下的研究热点^[1-4]. 乙醚是一种很有前途的含氧燃料, 可以用酸性催化剂使乙醇脱水廉价制得^[5,6], 其沸点为 34 °C, 常温下为液体, 便于运输. 此外, 乙醚的十六烷值高达 125, 可用于柴油和汽油发动机的冷启动^[7], 在发动机燃料领域具有广泛的应用前景. 因此, 对乙醚燃料进行深入研究, 并开发出既具备高精度又适用于工程应用尺寸的乙醚燃烧机理, 已成为至关重要的研究方向.

乙醚燃烧的化学动力学研究起步较晚, 2010 年, Yasunaga 等^[8]在 1~4 个大气压和 900~1900 K 的温度下进行了乙醚的氧化及热解实验, 最终建立了一个包含 148 个物种和 751 步反应的详细乙醚机理. 模拟结果表明, 该机理的点火延迟结果与实验结果基本吻合, 验证了机理的准确性. 2017 年, Sakai 等^[9]在 Burke 等^[10]提出的 C₀~C₄ 机理的基础上进行了扩展, 最终建立了一个包含 341 个物种和 1867 步反应的乙醚详细机理. 对构建的机理文件进行模拟并与实验数据进行对比, 发现在 1~40×10⁵ Pa 和 500~1300 K 温度范围内结果验证一致, 但是在 40×10⁵ Pa 和 900~1150 K 温度范围内结果误差较大. 2017 年, Tran 等^[11]在 Yasunaga 机理^[8]的基础上进行扩展, 最终构建了一个包含 380 个物种和 2385 步反应的乙醚详细机理. 通过对该机理进行点火延迟验证, 并将结果与 Yasunaga 等^[8]的点火延迟结果进行对比, 发现结果高度吻合. 此外, 为了研究乙醚在高温高压下的化学反应, 还在 298 K 的初始温度下, 测量了 101, 203, 304, 405 和 507 kPa 压力下的火焰速度, 并将该结果与机理模拟结果进行对比, 取得了良好的一致性. 2017 年, Hu 等^[12]基于理论计算和文献资料^[8,9,11], 构建了一个包含 341 个物种和 1867 步反应的乙醚详细动力学机理. 通过对该机理进行点火延迟模拟, 并与 Yasunaga 机理、Sakai 机理和 Tran 机理进行对比, 对比结果显示, 相较于其它 3 种机理, 当前的乙醚燃烧机理能在更宽广的温度区间内为已验证过的点火延迟时间提供准确且合理的预测.

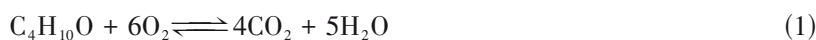
综上所述, 已建立的乙醚燃烧反应机理均属于复杂的大尺寸机理, 且反应数量众多, 越来越详细的机理对于帮助理解化学反应细节具有重要意义^[13-15], 但在这类复杂的大尺寸机理中, 也存在一些显著的问题. 首先, 物种在反应燃烧过程中, 可能会处于不同的电子激发态, 因此, 如果考虑电子激发状态, 那么构建的机理就很难完全覆盖中间物种的庞大数量; 其次, 机理文件模拟的准确性与可靠性, 不仅依赖于所构建的反应网络, 还深受反应动力学和热力学参数精度的影响, 当前构建的详细机理均需通过点火延迟和层流火焰速度的实验结果进行验证和整体优化^[16]. 此外, 受限于计算能力等因素, “庞大”的详细机理难以实现三维流场计算的工程应用^[17], 因此, 开发一种既适用于实际工程应用, 又能保持乙醚燃烧反应具有高保真度的机理显得尤为重要.

本文基于极小反应网络(Minimal reaction network, MRN)方法, 构建了乙醚极小反应网络燃烧机理(DEE-CKL), 为了验证 DEE-CKL 机理的准确性, 模拟了 DEE-CKL 机理的点火延迟和层流火焰速度结果, 然后将模拟结果与现有的乙醚实验结果进行对比, 结果表明, 本文构建的 DEE-CKL 机理不仅很好地再现了实验结果, 还具备了双参数、全可逆反应和适用于工程实际应用等特点.

1 乙醚燃烧机理的构建

1.1 MRN 方法

化学反应的可逆性从根本上规定了复杂化学反应体系最终会趋向于一个稳定状态, 即化学平衡. 以乙醚燃料(DEE)作为研究对象, 其气相态燃烧的总包反应可表示为



在燃烧完成时, 反应物 C₄H₁₀O, O₂ 和产物 CO₂, H₂O 的浓度由化学平衡常数确定. 对于上述 4 种物质所达成的化学平衡体系, 式(1)所示的总包反应即足以确定一个物种的平衡常数. 从化学平衡的角度看, 要确定 *N* 个物种化学平衡体系的平衡浓度, 独立化学反应的数目是有限的, 其它所有反应均可通过独立反应的线性组合得到. 对于一个化学反应:

$$\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B} = 0 \quad (2)$$

各物种达到平衡状态时的化学势如下:

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0 \quad (3)$$

式中: B 为化学物种; μ_B 为化学物种 B 的化学势; ν_B 为计量系数.

以齐次方程组的形式表示一个由 M 个化学反应组成的体系, 当体系达到平衡态时, 其化学势关系可表示为

$$A\mu = 0 \quad (4)$$

式中: A 为反应计量系数矩阵; μ 为化学式列矩阵.

针对一个包含 N 个物种的化学反应体系, 确定其独立反应数 F 的方法如下所示:

$$F = N - L \quad (5)$$

式中: N 为化学反应体系中的总物种数目; L 为化学反应体系中的原子总数.

极小化反应网络方法的核心是化学反应热力学和化学平衡. 以极小反应网络方法为基础, 先根据实际工程需求机理所需的物种数 N , 建立一个极小反应网络, 该极小反应网络由 F 个独立反应数组成, 最后确定极小反应网络内各反应的动力学参数^[17]. 基于极小反应网络构建的反应机理不仅实现了对基元反应数量的大量压缩, 还能够保证压缩过程不会减少反应机理中的物种数目, 这对于后续在实际工程中的应用具有重要意义. 值得注意的是, 由于压缩了反应通道数目, 因此需要适当地调整各反应通道的速率常数.

目前, 实验测量受限于特定温度、压力、环境和器械, 因此测量的机理文件中的动力学参数存在较大误差. 基于极小化网络方法压缩后的反应通道的速率常数, 即使放大几倍, 仍然在实验误差范围内, 这是极小反应网络方法压缩反应通道数的合理性保证^[18].

1.2 双参数形式 Arrhenius 方程及均方根误差方法

反应速率常数是燃烧反应机理中的重要组成部分. 科学界通常以 Arrhenius 方程形式来表达反应速率常数:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

式中: A 为指前因子; E_a (J/mol) 为表观活化能; T (K) 为热力学温度; R (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹) 为摩尔气体常量.

20 世纪 80 年代, 为了对一些反应的速率常数进行更好的拟合, Tsang 等^[19] 采用所谓扩展 Arrhenius 方程拟合反应速率常数:

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

式中: n 为温度指数.

式(7)的反应速率常数采用 (A, n, E) 三参数形式, 其参数空间更大, 在一定的温度范围内具有更高的拟合精度. 但是其仍然存在一些问题, 首先, 三参数形式的 (A, n, E) 不再具有物理意义, 无法提供能垒信息, 导致对于机理的优化只能盲目试差^[20]. 其次, n 值非零时可能会导致 k - T 曲线有很大的曲率, 因此无法直接得出速率常数对温度的依赖关系, 应用于更高温度区间时失去了外推依据^[21]. 综上, 本文提出的 DEE-CKL 机理中的速率常数统一采用 Arrhenius 双参数形式, 这样的双参数形式不仅可以恢复活化能 E 的物理意义, 还降低了 DEE-CKL 机理的优化难度, 满足了实际工程的需求^[22].

此外, 为了更直观地得到 DEE-CKL 机理与实验值之间的差异, 引入均方根误差 (RMSE) 作为评价指标:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{s} \sum_{i=1}^s (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (8)$$

式中: s 为数据的个数; y_i 为实际值; \hat{y}_i 为预测值.

1.3 构建乙醚燃烧反应网络

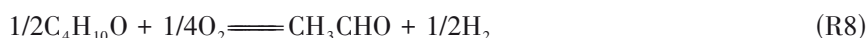
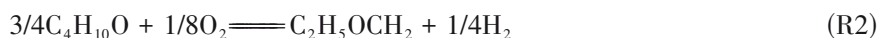
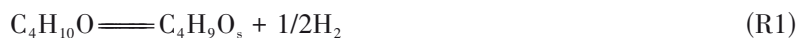
目前, 已开发的乙醚燃烧机理在化学物种与主反应通道的选择上差异性较大, 没有明确统一的选

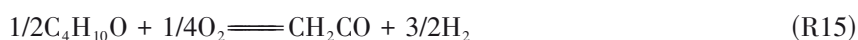
取规范. 在选择化学物种时以物种的稳定性作为主要指标, 因此, 除了两种填充气体(Ar和N₂)外, 本文构建的乙醚燃烧机理还包括 C₄H₁₀O, C₄H₉O_s, C₂H₅OCH₂, C₂H₅O, C₂H₆, C₂H₅, CH₃OH, CH₂OH, CH₃CHO, CH₂O, C₂H₄, C₂H₃, C₂H₂, C₂H, CH₃CO, CH₂CO, HCO, CH₄, CH₃, CH₂, H₂O₂, HO₂, H₂O, CO₂, CO, OH, H₂, H, O₂和O等30个重要的稳定分子和较稳定且可实验表征的自由基, 这些物种均可由C, H, O等3种原子组成, 只要为燃烧反应体系挑选出了恰当的起始物种后, 后续体系中的其余物种和所有的独立反应也能够确定. 本文选择C₄H₁₀O, O₂和H₂作为乙醚燃烧体系的起始物种是合理的, 体系中上述3个起始物种及其它27个参与反应的物种的化学计量系数矩阵列于表1(起始物种C₄H₁₀O, H₂, O₂中反应物化学计量系数为正, 生成物化学计量系数为负).

Table 1 Stoichiometric coefficient matrix of DEE combustion mechanism

Marking	Species	v _B		
		C ₄ H ₁₀ O	O ₂	H ₂
1	C ₄ H ₉ O _s	1	0	-1/2
2	C ₂ H ₅ OCH ₂	3/4	1/8	-1/4
3	C ₂ H ₅ O	1/2	1/4	0
4	C ₂ H ₆	1/2	-1/4	1/2
5	C ₂ H ₅	1/2	-1/4	0
6	CH ₃ OH	1/4	3/8	3/4
7	CH ₂ OH	1/4	3/8	1/4
8	CH ₃ CHO	1/2	1/4	-1/2
9	CH ₂ O	1/4	3/8	-1/4
10	C ₂ H ₄	1/2	-1/4	-1/2
11	C ₂ H ₃	1/2	-1/4	-1
12	C ₂ H ₂	1/2	-1/4	-3/2
13	C ₂ H	1/2	-1/4	-2
14	CH ₃ CO	1/2	1/4	-1
15	CH ₂ CO	1/2	1/4	-3/2
16	HCO	1/4	3/8	-3/4
17	CH ₄	1/4	-1/8	3/4
18	CH ₃	1/4	-1/8	1/4
19	CH ₂	1/4	-1/8	-1/4
20	H ₂ O ₂	0	1	1
21	HO ₂	0	1	1/2
22	H ₂ O	0	1/2	1
23	CO ₂	1/4	7/8	-5/4
24	CO	1/4	3/8	-5/4
25	OH	0	1/2	1/2
26	H	0	0	1/2
27	O	0	1/2	0

从表1可得27步乙醚燃烧的独立反应, 反应计量方程式(非基元)如下所示:





在体系由初始状态逐步趋向平衡状态的过程中, 反应速率是衡量各物种浓度变化的重要指标; 而当体系达到平衡状态时, 各个独立反应的平衡常数则转而成为了决定各物种浓度的核心依据. 根据上述化学反应计量方程可以推断, 乙醚燃烧机理至少需要涵盖 27 个独立的化学反应, 但是这些独立反应仅是满足化学平衡的计量方程式, 而不是基元步骤. 此外, 目前很多化学反应在速率常数的测定和计算方面存在空缺, 因此要想全面阐述乙醚的燃烧反应, 需要对这些缺乏速率常数值反应计量方程进行适当拆分和替换, 将其转化为在动力学模拟中可直接应用的基元步骤形式. 这些基元步骤并不等同于真正的基元反应, 仅仅只是遵循质量作用定律来实现对正向与逆向反应速率的计算. 按照这样的思路进行拆分和替换, 最终得到一个包含 32 个物种 56 步反应的乙醚燃烧机理. 该机理使用极小网络方法, 在极小网络 C_2 机理^[23]的基础上, 只新增了 3 个物种和 7 步反应, 因此仅需对这 7 步反应(表 2)的参数进行优化.

Table 2 New reactions in the combustion mechanism of the DEE minimal reaction network

Reaction	$A/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	n	$E/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$	8.95×10^{17}	0	6.09×10^4
Reaction at low temperatures	9.74×10^{17}	0	-1.03×10^5
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2 + \text{CH}_3$	6.26×10^{17}	0	7.15×10^4
Reaction at low temperatures	4.63×10^{17}	0	-8.73×10^4
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_9\text{Os} + \text{H}$	1.00×10^{14}	0	0
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_9\text{Os} + \text{HO}_2$	5.20×10^{13}	0	4.68×10^4
Reaction at low temperatures	7.06×10^{11}	0	1.63×10^3
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Os} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5$	4.16×10^{14}	0	-1.27×10^4
Reaction at low temperatures	5.75×10^{12}	0	2.95×10^4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O}$	3.67×10^{14}	0	1.03×10^4
Reaction at low temperatures	8.66×10^{12}	0	2.96×10^4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	8.85×10^{12}	0	-7.83×10^2
Reaction at low temperatures	3.00×10^{11}	0	6.34×10^3

2 乙醚燃烧机理的验证

点火延迟时间是燃料燃烧特性评价的重要指标, 直接反应了燃料燃烧反应链诱发和链传递的动力学特征, 对验证和改进燃料燃烧反应动力学模型具有重要意义. 层流火焰速度与燃料的化学反应活性、输运性能以及热释放特性紧密相连, 因此, 层流火焰速度也成为了校验燃料化学反应机理准确性的一项重要指标. 本文基于点火延迟时间和层流火焰速度两方面来对机理进行验证, 相关工作均基于 Chemkin-Pro 软件^[24]完成.

2.1 点火延迟时间

基于现有实验数据进行验证是保证机理准确性的重要步骤. 目前, Yasunaga 等^[8]已经在实验中测量了 DEE 点火延迟时间, 覆盖了 $1.0\sim 3.5\times 10^5$ Pa, 贫燃 ($\phi=2.0$, $3\%O_2$, 摩尔分数) 到富燃 ($\phi=0.5$, $12\%O_2$) 的宽工况范围 [ϕ (当量比), 燃料-氧气实际燃烧的体积比除以燃料-氧气实际燃烧的化学恰当体积比]. 为了确保建立的 DEE 极小反应网络机理的准确性, 利用 Chemkin-Pro 软件中的密闭均相反应器模型, 对 DEE 极小反应网络机理进行模拟, 并与 Yasunaga 的实验结果和 Yasunaga 的机理模拟结果进行对比, 具体实验结果对比情况参见图 1 和图 2.

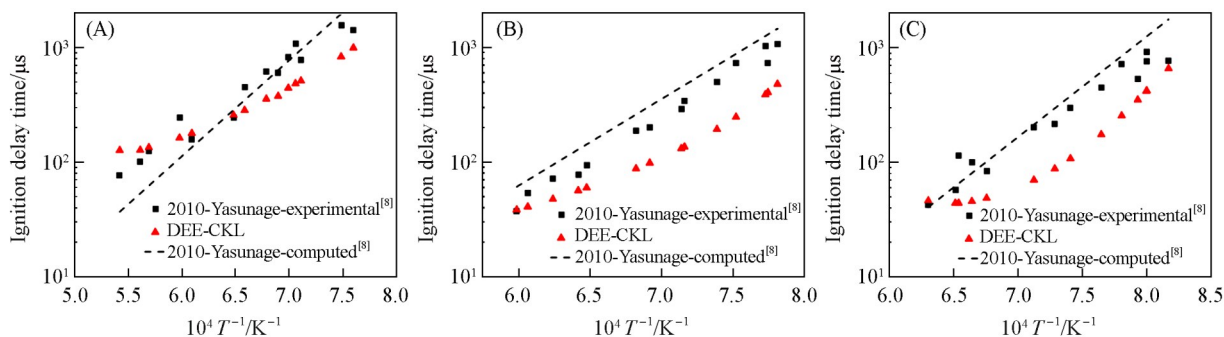


Fig. 1 Comparison of Ignition delay time of the DEE mechanism with experimental data at 1×10^5 Pa

(A) $\phi=2.0$, $n(\text{DEE})/n(\text{O}_2)/n(\text{Ar})=1:3:96$; (B) $\phi=1.0$, $n(\text{DEE})/n(\text{O}_2)/n(\text{Ar})=1:6:93$; (C) $\phi=0.5$, $n(\text{DEE})/n(\text{O}_2)/n(\text{Ar})=1:12:87$.

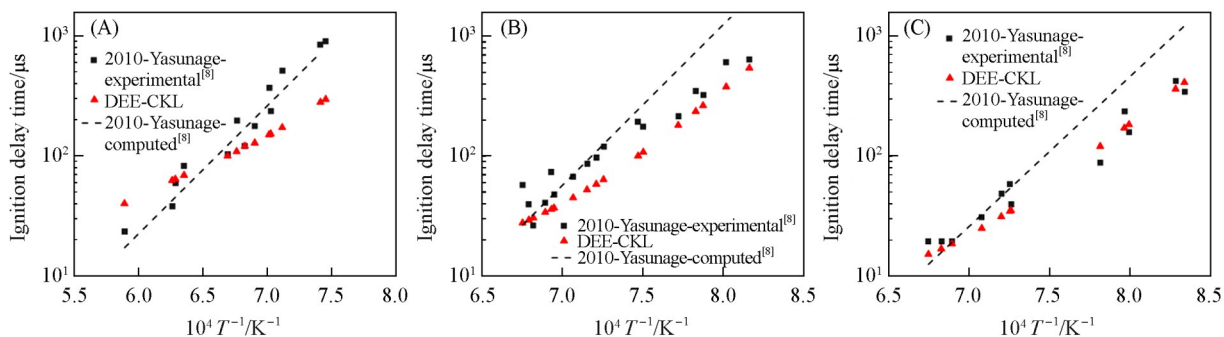


Fig. 2 Comparison of Ignition delay time of the DEE mechanism with experimental data at 3.5×10^5 Pa

(A) $\phi=2.0$, $n(\text{DEE})/n(\text{O}_2)/n(\text{Ar})=1:3:96$; (B) $\phi=1.0$, $n(\text{DEE})/n(\text{O}_2)/n(\text{Ar})=1:6:93$; (C) $\phi=0.5$, $n(\text{DEE})/n(\text{O}_2)/n(\text{Ar})=1:12:87$.

图 1(A)~(C) 为在压力 1×10^5 Pa 及不同燃烧状态 (贫燃、正常燃烧、富燃) 条件下 DEE-CKL 机理燃烧点火延迟时间计算结果与 Yasunaga 的实验和模拟结果的对比图. 从图中可见, 本文构建的 DEE-CKL 机理在不同燃烧状态下均能够很好地再现 Yasunaga 的实验值和模拟值. 在贫燃状态 ($\phi=2.0$) 下, Yasunaga 的机理模拟值在低温区更接近实验值, 而 DEE-CKL 机理在高温区表现得更好. 在正常燃烧状态 ($\phi=1.0$) 和富燃状态 ($\phi=0.5$) 下, Yasunaga 的机理模拟值在低中温区表现得更好, 随着温度的升高, DEE-CKL 机理的点火延迟结果逐渐接近贴合 Yasunaga 的实验值和模拟结果.

图2(A)~(C)为在 3.5×10^5 Pa及不同燃烧状态(贫燃、正常燃烧、富燃)条件下DEE-CKL机理燃烧点火延迟时间计算结果与Yasunaga的实验和模拟结果的对比图。可见,本文构建的DEE-CKL机理在正常燃烧和富燃状态下表现的比Yasunaga机理的点火延迟时间模拟结果更好,在整个温度区间均能很好地再现实验值,而Yasunaga机理在低温区间均明显偏慢;在贫燃状态下,Yasunaga机理在整个温度区间都更加贴合实验值,但是随着温度的升高,DEE-CKL机理的点火延迟时间在高温区与Yasunaga的实验值和模拟值逐渐靠拢。

引入误差量化指标有助于更直观地得到模拟值与实验值的差异。本文引入RMSE来衡量点火延迟时间预测结果的误差大小,具体的RMSE结果列于表3。如表3所示,基于RMSE可以看出,DEE-CKL机理在高压和富燃状态下的拟合效果更好。要想了解产生该现象的具体物理化学原因,需要深入了解DEE-CKL机理的组成以及乙醚燃烧的过程。本文构建的DEE-CKL机理只考虑了7步反应,其中6步是DEE燃烧涉及的重要分解反应,只有1步是乙醚与氧气的双分子反应;而基于本课题组^[25]先前对乙醚燃烧过程的研究得出结论,压力对乙醚燃烧过程中分解反应的影响是显著的,压力越高分解反应的速率越大,且随着温度的升高,压力的影响就越大(富燃状态下燃烧温度高)。因此推断造成这一现象的主要原因在于DEE-CKL机理在构建的过程中压缩了大量的双分子反应通道。

Table 3 RMSE results between the predicted and experimental values of ignition delay time for the DEE-CKL mechanism

10^{-5} Pressure/Pa	Ignition delay time/ μ s		
	$\phi=2.0$	$\phi=1.0$	$\phi=0.5$
1.0	109.19	98.72	92.29
3.5	80.67	45.71	21.94

综上所述,本文构建的DEE极小反应网络机理在点火延迟时间上均能够很好地再现实验结果,虽然在部分温度区间范围内存在一定的误差,但考虑到机理尺寸(32个物种和56步反应),反应通道遭受了显著的压缩,故而预测精度在一定程度上出现损失成为了不可避免的结果。

2.2 层流火焰速度

目前,关于DEE层流火焰速度的研究较少。2017年,Tran等^[11]测量了DEE/O₂/N₂(4.43%/18.99%/76.58%,摩尔分数)混合气体在初始气体温度为298 K,压力分别为101, 203, 304, 405及507 kPa条件下的DEE层流火焰速度,这是首次对DEE层流火焰速率的相关研究。本文利用Chemkin-Pro软件^[24]中的预混层流火焰速度计算模型对构建的DEE-CKL机理进行模拟,并将模拟结果与Tran的实验数据进行了对比验证(图3)。整体上DEE-CKL机理很好地再现了Tran的实验数据的趋势,均随着压力的升高,层流火焰速度逐渐减缓。其中,在203, 304及405 kPa压力下,本文的层流火焰速率与实验数据高度拟合;但在低压状态(101 kPa)和高压状态(507 kPa)下,出现低压下DEE-CKL机理的层流火焰速度低于实验值,在高压下DEE-CKL机理的层流火焰速度高于实验值,出现了一定的误差。对于出现误差的原因,首先考虑到DEE-CKL机理以及所采用的C₂机理^[18],为了保证机理的简洁性,对整体燃烧反应通道进行了大幅度压缩,据此推测,随着压力的升高,两者之间产生偏差的原因可能源于部分小分子反应通道的缺失。其次,通常情况下燃烧机理的验证和优化往往局限于特定的温度区间,当机理在原本的温度区间范围之外应用时,可能会出现一定程度的误差。因此考虑到误差出现的条件以及构建的DEE极小反应网络机理的机理尺寸(32个物种和56步反应),高压条件下的部分误差均在合理误差范围之内。

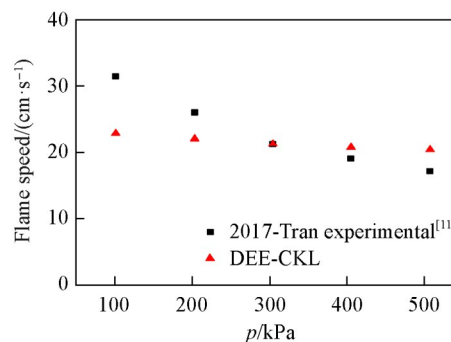


Fig. 3 Comparison of flame speed of the DEE mechanism with experimental data

3 结 论

为了解决现有乙醚(DEE)燃烧反应机理构建规则不统一、物种数目和反应数目过于庞大复杂以及不利于实际工程模拟应用等问题,本文基于极小反应网络(MRN)方法,在之前研究的C₂机理的基础上扩展了3个物种和7步反应,构建的乙醚极小反应网络(DEE-CKL)机理包含了32个物种和56步反应.构建的DEE-CKL机理的动力学文件中的参数均采用 Arrhenius 方程的双参数形式,不仅保证了反应体系中的速率常数具备了明确的物理意义,还大幅度缩减了DEE-CKL机理的物种和反应数量规模.此外,为了验证已构建的DEE-CKL机理的准确性,利用Chemkin-Pro软件对DEE-CKL机理的点火延迟时间和层流火焰速度进行模拟,将得到的模拟结果分别与Yasunaga的点火延迟实验结果和Tran的层流火焰速度实验结果进行对比分析,分析结果表明,构建的DEE-CKL机理能够很好地再现Yasunaga与Tran的实验结果,两者之间的趋势相同且误差均在合理的范围之内.综上所述,本文构建的DEE-CKL机理在兼具了小尺寸和高精度等特点的同时,还可为乙醚燃料在实际工程应用上提供有力的支持.

参 考 文 献

- [1] Choi C. Y., Reitz R. D., *Fuel*, **1999**, 78(11), 1303—1317
- [2] He B. Q., Shuai S. J., Wang J. X., He H., *Atmos. Environ.*, **2003**, 37(35), 4965—4971
- [3] Ramadhas A. S., Muraleedharan C., Jayaraj S., *Renew. Energy*, **2005**, 30(12), 1789—1800
- [4] Gong Y. F., Liu S. H., Guo H. J., Hu T. G., Zhou L. B., *Appl. Therm. Eng.*, **2007**, 27(1), 202—207
- [5] Rakopoulos C. D., Antonopoulos K. A., Rakopoulos D. C., *Energy*, **2007**, 32(10), 1791—1808
- [6] Sezer L., *Int. J. Therm. Sci.*, **2011**, 50(8), 1594—1603
- [7] Ibrahim A., *Appl. Therm. Eng.*, **2016**, 107, 853—862
- [8] Yasunaga K., Gillespie F., Simmie J. M., Curran H. J., Kuraguchi Y., Hoshikawa H., Yamane M., Hidaka Y., *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114(34), 9098—9109
- [9] Sakai Y., Herzler J., Werler M., Schulz C., Fikri M., *Proc. Combust. Inst.*, **2017**, 36(1), 195—202
- [10] Burke S. M., Metcalfe W., Herbinet O., Battin-Leclerc F., Haas F. M., Santner J., Dryer F. L., Curran H. J., *Combust. Flame*, **2014**, 161(11), 2765—2789
- [11] Tran L. S., Pieper J., Carstensen H. H., Zhao H., Graf I., Ju Y. G., Qi F., Kohse-Höinghaus K., *Proc. Combust. Inst.*, **2017**, 36(1), 1165—1173
- [12] Hu E. J., Chen Y. L., Zhang Z. H., Chen J. Y., Huang Z. H., *Fuel*, **2017**, 209, 509—520
- [13] Curran H. J., *Combust. Flame*, **2019**, 37, 57—81
- [14] Tan N. X., Wang J. B., Hua X. X., Li Z. R., Li X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, 32(8), 1832—1837(谈宁馨, 王静波, 华晓筱, 李泽荣, 李象远. 高等学校化学学报, **2011**, 31(8), 1832—1837)
- [15] Zou J. B., Li W., Ye L. L., Zhang X. Y., Li Y. Y., Yang J. Z., Qi F., *Chin. J. Chem. Phys.*, **2018**, 31(4), 537—546
- [16] Sun W. Y., Wang J. X., Huang C., Hansen N., Yang B., *Combust. Flame*, **2019**, 205, 11—21
- [17] 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)
- [18] Liao A. X., Li Y. W., Mao Y. B., Li X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(12), 20230322(廖爱雪, 李宜蔚, 毛业兵, 李象远. 高等学校化学学报, **2023**, 44(12), 20230322)
- [19] Tsang W., Hampson R. F., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1986**, 15(3), 1087—1279
- [20] Wang H., Sheen D. A., *Prog. Energy Combust.*, **2015**, 47, 1—31
- [21] 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)
- [22] Xia W. W., Yu H. J., Wang S. Y., Yao L., Li X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(4), 20220616(夏文文, 于洪晶, 王时野, 姚丽, 李象远. 高等学校化学学报, **2023**, 44(4), 20220616)
- [23] Shentu J. T., Li Y. W., Lu Y. R., Li J. Q., Mao Y. B., Li X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, 45(1), 20230386(申屠江涛, 李宜蔚, 陆彦戎, 李娟琴, 毛业兵, 李象远. 高等学校化学学报, **2024**, 45(1), 20230386)
- [24] *Chemkin-Pro*, Reaction Design, San Diego, **2010**
- [25] Du Y. F., Shi L., Zhang W. H., Xia W. W., Yao L., *J. Chin. Chem. Soc.*, **2025**, 72(4), 374

(Ed.: Y, K, S)