

燃烧反应动力学研究进展与展望

齐飞¹, 李玉阳², 曾美容¹, 张凤¹

(1. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029;

2. 中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 安徽合肥 230026)

摘要: 燃烧为当今世界提供了超过 4/5 的能源供应, 在能源、交通、国防、工业等核心领域发挥着不可替代的作用。由于化学反应在燃烧中具有举足轻重的作用, 因此燃烧反应动力学研究, 特别是燃烧反应动力学模型的发展, 可以帮助我们更好地认识燃烧现象、控制燃烧特性、掌握高效清洁燃烧技术。近年来以同步辐射真空紫外光电质谱技术为代表的先进诊断技术在微观燃烧结构诊断中的应用和理论计算方法的发展极大地提高了燃烧反应动力学模型的精确性和适用性, 促进了燃烧反应动力学科的飞速进步。本文综述该学科近期在理论计算、实验探测和模型发展方面的研究进展, 并展望未来亟需开展或深入探索的研究方向。

关键词: 微观燃烧结构; 宏观燃烧参数; 同步辐射真空紫外光电质谱; 燃烧反应动力学模型; 理论计算

中图分类号: TK16 文献标识码: A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2013.11.011

引用格式: Qi Fei, Li Yuyang, Zeng Meirong, et al. Progress and perspectives in combustion chemistry[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2013, 43(11):948-958.

齐飞, 李玉阳, 曾美容, 等. 燃烧反应动力学研究进展与展望[J]. 中国科学技术大学学报, 2013, 43(11):948-958.

特
约
评
述

Progress and perspectives in combustion chemistry

QI Fei¹, LI Yuyang², ZENG Meirong¹, ZHANG Feng¹

(1. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China;

2. State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Combustion provides over four fifths of the global energy supply, and is playing an irreplaceable role in energy, transportation, defense, industries, etc. Recognizing the crucial role of chemical reactions in combustion processes, research of combustion chemistry, especially development of kinetic models, enables us to better understand the combustion phenomena, control combustion behaviors and develop novel techniques for more efficient and cleaner combustion. In recent years, the applications of novel

收稿日期: 2013-07-31; 修回日期: 2013-09-12

基金项目: 国家杰出青年科学基金(50925623), 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX2-EW-N02)资助。

作者简介: 齐飞(通讯作者), 1968年生, 博士/教授, 博士生导师。1997年获中国科学技术大学博士学位, 1998~2003年在美国劳伦斯伯克利国家实验室和桑迪亚国家实验室做博士后, 2003年2月至今在中国科学技术大学工作。现从事燃烧诊断与燃烧反应动力学研究, 至今已发表SCI论文160余篇。2002年入选中国科学院“百人计划”, 2009年获国家杰出青年基金, 2012年当选美国物理学会会士(APS Fellow)。现任国际燃烧学会理事会理事以及 Combustion and Flame、Review of Scientific Instruments、Frontiers in Energy、《燃烧科学与技术》、《工程热物理学报》等期刊编委, 曾任第33、34届国际燃烧学会议分论坛主席, 第34届国际燃烧学会议大会特邀报告人。E-mail: fqi@ustc.edu.cn



diagnostic tools like synchrotron vacuum ultraviolet (VUV) photoionization mass spectrometry in measurements of microscale combustion structure and the development of theoretical calculation methods have greatly improved the accuracy and applicability of kinetic models, contributing to the rapid development of combustion chemistry. In this paper, recent progresses in combustion chemistry research including theoretical calculations, experimental diagnostics and model development were reviewed, and perspectives of future work in this subject were presented.

Key words: microscale combustion structure; global combustion parameters; synchrotron VUV photoionization mass spectrometry; kinetic models; theoretical calculations

0 引言

燃烧是当今世界的主要能源来源,超过 85% 的全球一次能源消费都是由化石燃料的燃烧提供的^[1].然而,全球能源需求量的不断增长与有限的化石能源储量之间存在着严重的矛盾,从而引发了一系列政治、经济和社会问题;化石燃料燃烧所排放的大量颗粒物、二氧化硫、氮氧化物等大气污染物还会影响环境安全和人类健康.因此,如何实现高效清洁的燃烧已经成为包括我国在内的世界各国所面临的重大问题.

燃烧是一个耦合了流动、传热、传质和化学反应等多种物理和化学过程的复杂体系,因而必须对各过程进行解耦才能深入理解燃烧的神秘.其中,化学反应是燃烧过程中的核心环节,在着火、火焰传播、熄火、可燃极限、燃烧稳定性、污染物排放等关键燃烧现象中均发挥着举足轻重的作用.因此为了提高燃烧效率、控制污染物排放,需要细致地研究燃烧中的化学反应,进而加强对燃烧现象的认识和控制.在此背景下,燃烧反应动力学应运而生,其主要任务是在燃烧诊断和理论计算的基础上,发展出兼具精确性和适用性的燃烧反应动力学模型(简称模型),并应用于能源动力设备中燃烧装置的数值模拟,从而为工程燃烧研究提供理论指导.

因此,当前燃烧反应动力学领域的关键问题之一是如何获得准确的基元反应速率常数,从而提高模型的精确性.目前燃烧基元反应速率常数主要通过理论计算和实验测量获取.其中理论计算是指在量子化学计算的基元反应势能面基础上,通过统计动力学方法计算获得该反应随压力和温度变化的速率常数,而实验测量则主要结合激波管和流动反应器平台开展^[2].由于理论计算方法的发展、计算能力的提高以及实验测量的限制,目前理论计算已成为国际燃烧研究领域基元反应速率常数的主要来源.

另一个关键问题是模型的全面验证,这是确保模型适用于不同温度、压力、当量等工况的前提.这是因为实际燃烧的过程发生在宽广的温度、压力范围和当量比条件下,且燃烧模型中包含热解、低温氧化和高温氧化三大类反应,而这三大类反应又各自包括大量的子类型反应,它们或对温度敏感,或对压力敏感,或对氧化氛围敏感,或对边界条件敏感.因此,为了提高模型的精确性和适用性,就需要针对各种燃料在不同温区、不同压力、不同反应氛围、不同物理模型下的燃烧实验数据进行广泛的验证.目前用于验证模型的燃烧反应动力学实验主要分为微观燃烧结构测量和宏观燃烧参数测量两大类.其中,微观燃烧结构是由自由基、活泼中间体、同分异构体及大分子多环芳烃等多种不同类型的燃烧物种构成,能够为模型的验证提供大量的验证数据;且微观燃烧结构是燃烧反应过程中的具体表现,可直接用于验证相应目标物种所参与的反应的速率常数.但由于燃烧中存在成百上千种物种,且多为浓度较低的活泼中间体,这对传统燃烧诊断技术提出了巨大的挑战^[3-5],导致对微观燃烧结构的全面测量成为燃烧研究中的世界性难题.而宏观参数则包括着火延迟时间、火焰传播速度、着火和熄火极限等,对于衡量燃料的燃烧特性具有重要意义.

近年来以同步辐射真空紫外光电质谱技术为代表的先进诊断技术在微观燃烧结构诊断工作中获得了广泛的应用,理论计算方法也得到了较大的发展,从而推动了燃烧反应动力学的快速进步.因此,本文将简要综述近年来国际燃烧反应动力学领域在理论计算、实验探测和模型发展等方面的研究进展,并在此基础上做进一步的展望.

1 基元反应速率常数的理论计算

对复杂的燃烧化学体系进行准确的反应动力学模拟,依赖于化学反应机理的准确描述及反应的热

力学和动力学数据如反应焓变、体系的比热容、反应速率常数等的精确预测。近十余年来随着量子化学方法和计算能力的提高,理论计算手段被越来越广泛地应用于预测燃烧条件下的化学反应机理并计算相关的化学反应速率常数,这其中包含着利用量子化学方法构建基元反应势能面,以及在势能面基础上利用统计动力学理论计算包含温度和压力效应的化学反应速率常数^[6-7]。

燃烧化学的研究体系多为碳氢化合物如烷烃、芳香烃或其氧化物等,反应类型主要是气相热解和氧化反应,其特点为研究体系结构相对来说较为简单,但反应机理十分复杂,由于燃烧的特殊反应条件,燃料分子往往经历复杂的反应路径和若干中间体到达最终产物,此外燃烧化学中还涉及大量自由基反应。理论上计算此类体系的反应势能面,需同时兼顾到计算精度和计算成本。最近几年发展起来的一些新密度泛函方法如 M06-2X、M08-HX、双杂化密度泛函等^[8-11],在计算分子或自由基体系热化学性质包括过渡态结构等方面表现出优良的性能。在燃烧化学领域,这些新的密度泛函方法被越来越广泛地应用于预测反应路径和驻点结构及其热力学量^[12-14]。为得到精确的能量信息,需在合理的优化构型基础上选择高精度的量化方法(包括 CCSD(T), QCISD(T)等)及完全基组外推(如在 aug-cc-pVTZ 和 aug-cc-pVQZ 基础上的基组外推)进行单点能校正^[15-16]。此外,燃烧化学中复杂的反应网络不仅要求精确地优化和计算已知反应路径,更对高效探寻未知的反应路径提出挑战。在这方面,最近几年来一些新的反应路径的自动搜索方法得到了快速发展^[17-18],可以预见这些势能面研究方法在燃烧化学领域内将具有巨大的应用潜力。

势能面计算尤其是反应势垒为体系的反应动力学提供了定性的描述,反应速率常数计算则对不同反应路径的竞争关系给出了定量的信息,更重要的是,准确的反应速率常数计算是构建有效的燃烧化学动力学模型的基础。因此温度和压力依赖的反应速率常数计算是燃烧化学动力学理论研究的重要研究内容。过渡态理论(transition state theory)是计算系统反应速率常数的基础,尽管这一理论的提出几乎可以追溯到近百年前,然而直至今日理论化学家仍然在孜孜不倦地完善和发展这一理论。如美国明尼苏达大学的 Truhlar 研究组在变分过渡态理论和反应速率常数的量子隧道效应校正方面取得了令人

瞩目的进展,该小组发展的 POLYRATE 程序也因此成为反应速率常数计算方面最为著名的程序之一^[19]。燃烧化学中涉及的反应类型很多具有压力效应,如单分子解离和双分子复合反应。目前在理论化学中,压力效应主要是由经验性的能量碰撞模型即 Lennard-Jones 模型表达的。包含温度和压力效应的反应速率常数由求解互相耦合的反应速率方程构成的矩阵得到,即 RRKM/Master Equation 方法。由于燃烧化学反应体系常常涉及多势阱、多竞争通道,如何行之有效地计算和分析这类复杂体系的反应速率常数一直是理论化学动力学界争论的焦点问题之一^[20-23]。

由上面的讨论可以看出,在速率常数计算的过程中,量子化学计算的反应势垒、振动频率、焓等参数,统计动力学理论中的算法、量子隧道效应模型及能量传递模型等均影响着速率常数计算结果的不确定度。为得到精确的反应速率常数,除了尽可能地提高量子化学和动力学计算的精度,理论化学动力学领域的另一发展趋势是利用误差分析方法充分评估当前计算水平下量化方法和统计动力学模型等输入参数的确定度对于反应速率常数结果的影响。如英国 Leeds 大学 Tomlin 研究组利用多维全局不确定度和敏感性分析的统计方法分析理论计算出的反应速率常数的误差^[24],理论预测了计算结果的误差与量化计算及统计动力学模型的联系,为分析得到最优化的速率常数提供了基础。未来误差分析的方法将被更加广泛地用于预测燃烧化学模型中热力学和动力学数据的可靠性,并指导理论化学家越来越精确地分析和计算燃烧化学热力学和动力学参数。

2 实验与模型研究

2.1 热解反应动力学研究

在燃烧研究中,热解是指燃料在无氧化剂存在的环境下受热分解的过程。由于在氧化过程和火焰中,热解反应和氧化反应是夹杂在一起的,难以单对热解反应进行验证;因此,开展燃料的热解研究一方面能够直接发展热解模型,并应用于吸热型碳氢燃料主动冷却等实用热解研究,另一方面则有助于简化研究体系,从而达到验证燃烧模型中的热解反应、提高燃烧模型中热解子机理准确性的目的。

流动反应器是最常见的汽液燃料热解反应器之一,具有结构简单、流场稳定等优点,可以很好地研究燃料的热解过程。前人多采用传统的色谱^[25]和质

谱^[26]方法对流动反应器热解产物进行分析,但均无法全面检测热解物种.例如,最常用的色谱方法难以检测自由基等活泼热解产物,而传统质谱方法受限于电离方式,通常难以分辨同分异构体.为解决这一难题,我们利用同步辐射真空紫外光电离质谱(SVUV-PIMS)方法,结合分子束取样技术对气液燃料的流动反应器热解开展了研究.由于低压条件的滞留时间短、气体密度低、分子间碰撞反应弱,有利于探测自由基、烯醇等活性物种,早期的实验工作主要在低压条件下进行,已对芳烃^[27-29]、烷烃^[30]、烯烃^[31]、环烷烃^[32]和醇类^[33]等多种类型燃料的低压热解开展了实验研究,探测到了自由基、烯醇、同分异构体、含氧中间体、多环芳烃(PAH)等多种类型热解物种,测量了这些物种的浓度随温度的变化趋势,从而帮助验证了所发展的相关燃料的低压热解模型.

由于实际燃烧过程通常都发生在常压和高压环境,且热解反应中包含大量速率常数随着压力的降低呈现出 fall-off 效应的压力依赖型反应(主要为单分子解离反应和化学活化反应),因此近期我们发展

了涵盖低压到常压条件的变压力流动反应器热解实验方法,从而为压力依赖型反应速率常数的验证提供了重要的实验依据,并提高了热解模型的适用性.目前已经对正丁醇、仲丁醇、正癸烷、甲苯等一系列热点燃料开展了变压力热解实验研究^[34-35],对其中自由基、烯醇、同分异构体、含氧中间体、PAH 等多种类型热解物种进行了检测,并测量了不同压力下随温度变化的摩尔分数曲线,用于对相关燃料的变压力热解模型进行实验验证.

流动反应器热解模拟工作使用的是 Chemkin Pro 程序中的 Plug flow reactor 模型^[36],模拟方法详见我们之前的工作^[31,37].在此,以仲丁醇变压力热解实验及模型研究^[35]为例介绍一下这方面的工作进展.从图 1 可以看出,我们发展的仲丁醇变压力热解模型能够很好地预测燃料的分解以及主要分解产物的形成,特别是能够准确地捕捉到热解物种浓度的压力效应.通过对模拟结果进行深入分析可以发现,燃料的单分子解离反应是燃料变压力流动反应器分解过程中灵敏性最高的反应,改变关键单分子解离反应速率常数的大小可以使燃料的解离温区

特
约
评
述

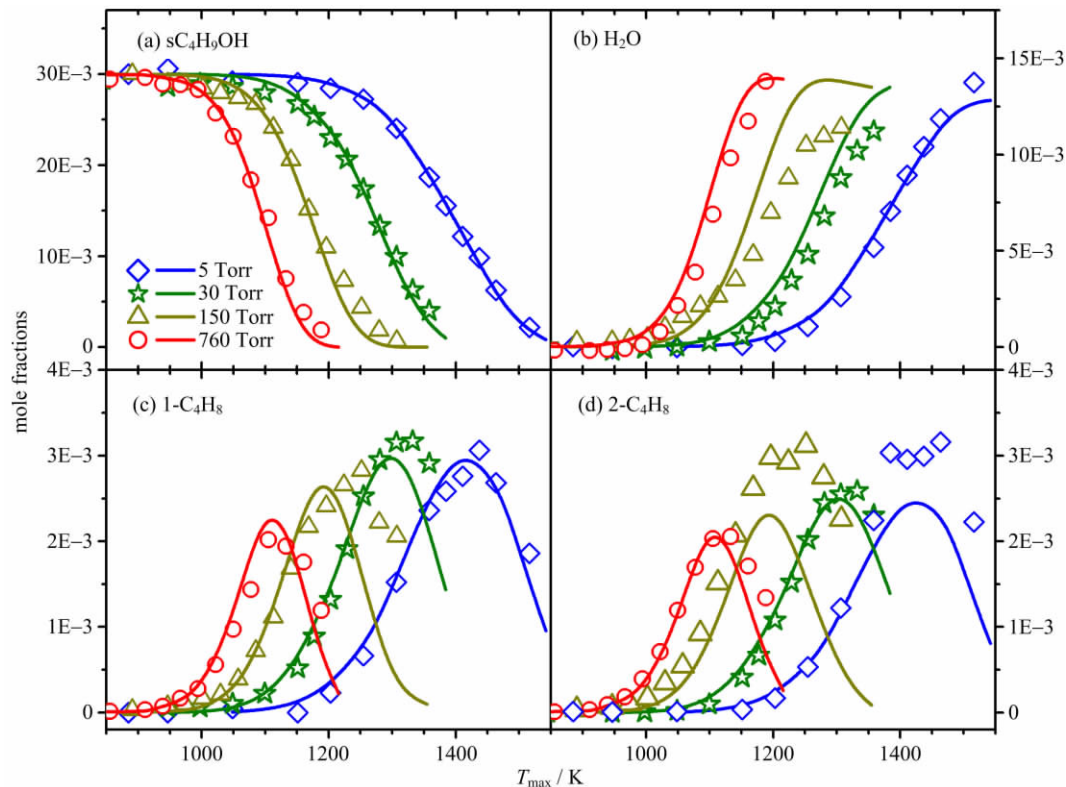


图 1 仲丁醇变压力热解实验中仲丁醇(a)、水(b)、1-丁烯(c)和 2-丁烯(d)的实验(点)与模拟(线)摩尔分数曲线^[35]

Fig. 1 Measured (symbols) and simulated (lines) mole fraction profiles of 2-butanol (sC_4H_9OH) (a), water (H_2O) (b),

1-butene ($1-C_4H_8$) (c) and 2-butene ($2-C_4H_8$) (d) from 2-butanol pyrolysis at various pressures^[35]

和产物浓度发生极大的改变. 因此, 变压力流动反应器热解实验可以非常有效地对单分子解离反应速率常数的准确性进行验证.

激波管是另一种常用的热解反应动力学实验装置, 通常与光谱和色谱等诊断方法相结合. 激波管可以提供很精确的温度和压力条件, 其中温度范围可以从 500 到 5 000 K, 压力从低压到 5×10^7 Pa 或更高的压力^[38]. 此外, 由于激波管可以达到近瞬态加热, 并且在反射激波后流体性质稳定, 因此可以用于研究气相化学反应过程, 并测量速率常数、物种浓度随时间的变化趋势以及点火延迟时间等. 近年来, 斯坦福大学的 Hanson 课题组将窄缝宽、连续、高灵敏度、紫外到红外广波段范围的激光诊断方法应用于激波管反应研究, 能完成对包括 OH, CH₃ 等活泼自由基和 CO, CO₂, H₂O 等稳定物种在内的二十余种燃烧产物的检测^[39].

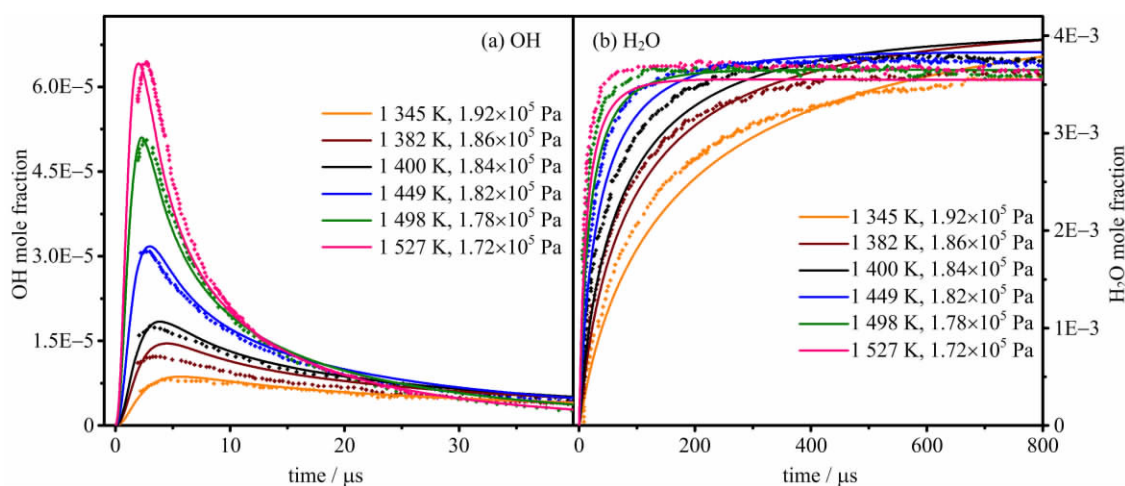
激波管热解实验为模型的验证提供了丰富的实验数据, 其模拟工作使用的是 Chemkin Pro 软件中的 Closed homogenous batch reactor 模型^[36]. 下面以仲丁醇在激波管中的热解实验^[40]及模型验证^[35]为例简要介绍一下这方面的工作进展. Hanson 课题组最近利用激波管研究了仲丁醇在 $1.3 \times 10^5 \sim 1.9 \times 10^5$ Pa 和 1 270~1 640 K 条件下的热解. 通过监测不同波长下的红外激光吸收谱, 他们测量了 OH, H₂O, C₂H₄, CH₄ 和 CO 的摩尔分数随时间的变化曲线. 我们利用自主发展的仲丁醇燃烧模型^[35]

对 Hanson 课题组实验结果进行了模拟. 图 2 为 Hanson 课题组测量的 OH 和 H₂O 浓度随时间的变化曲线和我们模型的模拟结果之间的对比. 深入分析后发现, 流动反应器热解和激波管热解实验中燃料的分解都对其单分子解离反应最为敏感, 本文用同一组单分子解离反应的速率常数很好地模拟了流动反应器热解和激波管热解两种实验结果, 这反映了流动反应器热解和激波管热解实验的兼容性.

2.2 氧化反应动力学研究

氧化是指燃料与氧化剂发生反应并放热的过程. 控温氧化是指利用人工加热的方法对不能形成火焰的氧化条件, 如低温、高稀释度、过低或过高的当量比等情况进行研究, 从而对各温度下的宏观燃烧参数或氧化产物浓度进行测量. 控温氧化实验研究不仅能够丰富燃烧模型的验证数据, 更是验证低温氧化模型的主要实验手段, 后者是压燃式内燃机中的着火控制机理, 对于内燃机燃烧效率的提高和先进均质压燃(HCCI)发动机的设计优化具有指导作用.

由于具有温度场均匀、滞留时间可调等优点, 射流搅拌反应器(Jet-stirred reactor)是目前公认的最佳氧化实验平台, 常结合气相色谱对反应物、稳定中间体和产物浓度随温度或滞留时间的变化曲线进行测量, 其模拟工作使用的是 Chemkin Pro 软件中的 Perfectly stirred reactor 模型^[36]. 以仲丁醇在射流搅拌反应器中的热解实验及模型验证为例, Dagaut



其中点为实验值, 同颜色的线为相应的模拟值

图 2 我们的模型^[35]对 Hanson 课题组的仲丁醇激波管热解实验^[40]中 OH 和 H₂O 的模拟结果

Fig. 2 Measured^[40] (symbols) and simulated^[35] (lines) mole fraction profiles of hydroxyl radical (OH) and H₂O in the shock tube pyrolysis of 2-butanol.

等^[41]用射流搅拌反应器研究了仲丁醇在 1×10^6 Pa 压力下 770~1 250 K 温度区间内不同当量比的氧化,图 3 显示了其实验结果以及我们模型^[35]的模拟结果,从中可以看到我们发展的仲丁醇氧化模型可以较好地模拟高压条件下的射流搅拌反应器氧化实验结果。

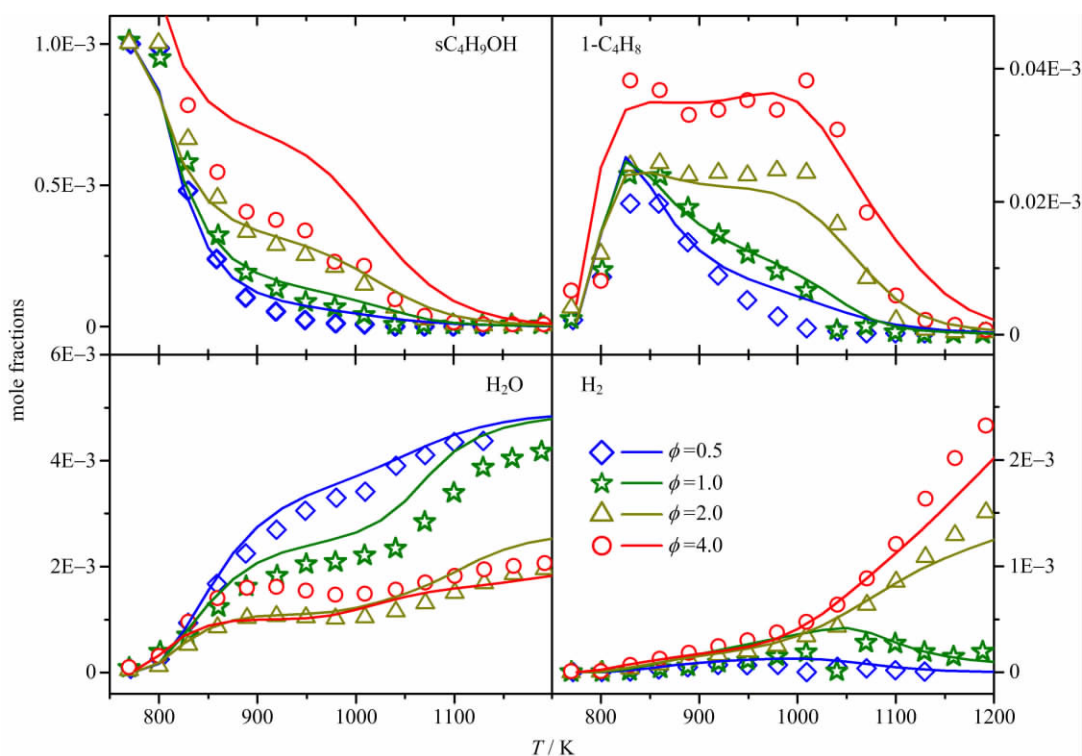
值得一提的是,前人多采用色谱方法^[42]对射流搅拌器氧化产物进行分析,但如前所述,色谱无法在线分析产物,且只能对稳定物种进行检测,无法检测自由基等活泼的中间产物,特别是过氧化物^[43]。过氧化物的分解反应被认为是低温氧化中至关重要的链分支步,决定了氧化进程的存亡。但由于过氧化物非常活泼、难以检测,这一低温氧化模型中已广泛应用近 40 年的重要假定长期无法得到实验证实。为了检测低温氧化过程中活泼中间体,我们与法国国家科学研究院(CNRS)的 Battin-Leclerc 课题组合作,将 SVUV-PIMS 方法应用于碳氢燃料的射流搅拌反应器低温氧化研究,利用分子束取样技术实现了对氧化物种的在线分析^[43]。得益于分子束取样技术

可以“冻结”活泼中间体的特性和 SVUV-PIMS 技术强大的物种鉴别能力,我们首次在碳氢燃料低温氧化实验中探测到了包括烷基过氧化物和羰基过氧化物在内的多种过氧化物,从而证实了这一低温氧化模型中最重要的假定。目前,我们正与 Battin-Leclerc 课题组合作开展后续研究工作^[44-46],对烷烃的低温氧化进行研究,综合实验测量的过氧化物浓度分布曲线对所发展的低温氧化模型进行验证,以求逐步理清低温氧化过程中过氧化物的形成机理,发展出更加精确的碳氢燃料低温氧化模型。此外, Battin-Leclerc 课题组还将连续波腔衰荡光谱技术(cw-CRDS)与射流搅拌反应器相结合,在甲烷的低温氧化实验中定量探测到 CH_4 , CH_2O , H_2O 等一系列稳定物种随温度改变的摩尔分数曲线,并检测到了 HO_2 和 H_2O_2 ,但是未能实现对 H_2O_2 和 HO_2 的定量检测^[47]。

2.3 火焰反应动力学研究

火焰是自然界中最主要的燃烧方式,按燃料和氧化剂的混合形式可以分为预混火焰和扩散火焰。

特
约
评
述



其中点为实验值^[41],相应颜色的线为模拟值^[35]

图 3 我们的模型对 $p = 1 \times 10^6$ Pa 和 $\phi = 0.5 \sim 4.0$ 条件下仲丁醇射流搅拌氧化中仲丁醇($\text{sC}_4\text{H}_9\text{OH}$)、1-丁烯($1\text{-C}_4\text{H}_8$)、水(H_2O)、氢气(H_2)的模拟结果

Fig. 3 Measured^[41] (symbols) and simulated^[35] (lines) mole fraction profiles of $\text{sC}_4\text{H}_9\text{OH}$,

$1\text{-C}_4\text{H}_8$, H_2O and hydrogen (H_2) in jet-stirred reactor oxidation of 2-butanol at 1.106 Pa and $\phi = 0.5 \sim 4.0$

因层流预混火焰具有火焰结构简单、稳定性好、当量易于调节等优点,宜于分子束取样法的应用和自由基的检测,因此是理想的火焰反应动力学研究体系. 基于 SVUV-PIMS 方法在探测中间体和区分同分异构体中的优势,我们对一系列碳氢燃料、生物质燃料和含氮燃料的层流预混火焰进行了研究^[48],发现了一系列自由基^[49-50]、烯醇^[51-52]、芳烃分解产物^[53-54]和聚炔烃^[55]等新颖燃烧产物,并对火焰物种随轴向空间位置的摩尔分数变化曲线进行了全面测量. 模型工作使用的是 Chemkin Pro 软件中的 Premixed laminar burner stabilized flame 模型^[36]. 此处以 4 kPa 贫燃、当量以及富燃甲苯火焰的实验和模型研究结果为例^[56],简要展示一下这方面工作的进展情况,如图 4 所示. 近年来,我们还发展了变压力层流预混火焰实验方法^[57],利用 SVUV-PIMS 技术对低压乃至常压层流预混火焰进行全面研究,从而为压力依赖型反应的验证提供更为充足的实验数据.

与预混火焰一样,扩散火焰也是重要的火焰反应动力学实验研究平台,其中同向流 (coflow) 扩散火焰和对冲流 (counterflow) 扩散火焰是目前应用

最多的两种实验平台. 前人多采用激光 VUV 单光子电离质谱方法^[58]对同向流扩散火焰中的物种进行诊断,但该方法无法分辨同分异构体,难以满足模型验证的需要. 为解决这一问题,我们利用 SVUV-PIMS 方法对一系列碳氢燃料和生物质燃料的同向流扩散火焰进行了实验研究^[59-60],并与意大利米兰理工大学 Ranzi 和 Faravelli 课题组合作,利用其发展的 laminarSMOKE 程序和小分子燃料燃烧模型对我们的甲烷扩散火焰^[59]进行了模拟研究. 最近,美国 Sandia 国家实验室 Hansen 课题组将 SVUV-PIMS 方法应用到低压对冲流扩散火焰研究中,在乙炔对冲流扩散火焰中探测到了甲基、炔丙基等多种自由基,并区分了一系列同分异构体^[61].

2.4 宏观燃烧参数

目前用于验证模型的宏观燃烧参数主要包括着火延迟时间和火焰传播速度,这些参数在工程燃烧研究中同样具有重要意义. 因此我们也利用这些宏观燃烧参数对本文已发展的仲丁醇模型进行了实验验证. 图 5 展示了不同压力、不同当量和不同燃料比例条件下仲丁醇着火延迟时间的实验^[62-63]和模型预测^[35]结果,图 6 则为仲丁醇火焰传播速度的实验

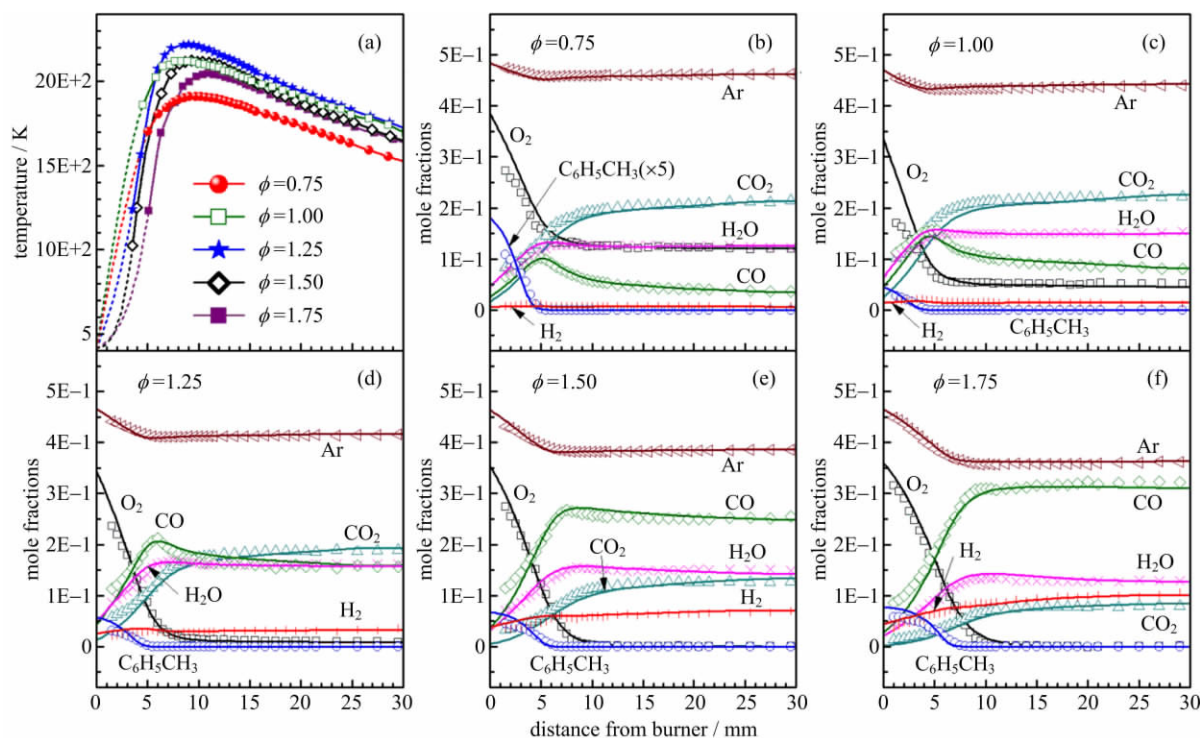


图 4 甲苯 ($C_6H_5CH_3$) 低压层流预混火焰中主要物种的实验 (点) 和模拟 (线) 摩尔分数曲线^[56]

Fig. 4 Measured (symbols) and simulated (lines) mole fraction profiles of major species

in the premixed toluene ($C_6H_5CH_3$) flames at low pressure^[56]

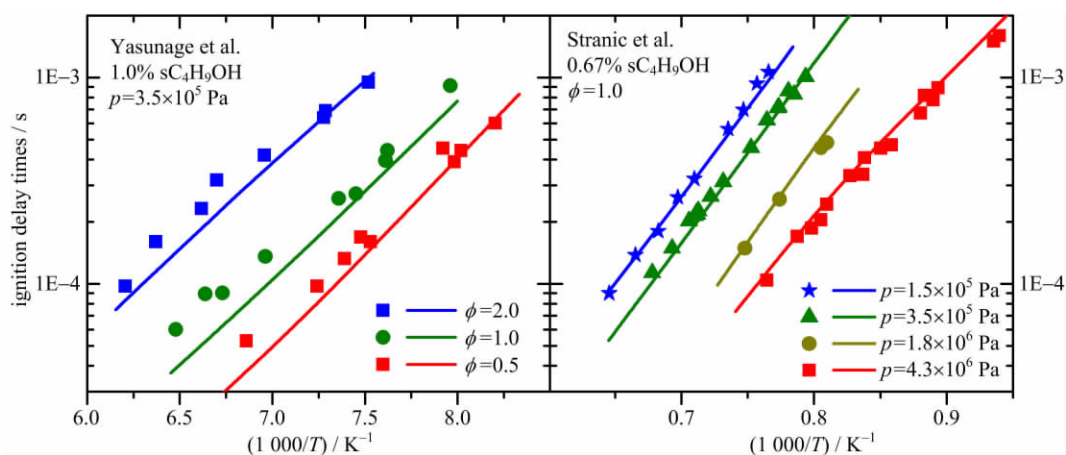


图 5 仲丁醇($\text{sC}_4\text{H}_9\text{OH}$)在不同压力、不同当量和不同燃料比例下的着火延迟时间
实验(点)^[62-63]与模拟(线)^[35]结果

Fig. 5 Measured^[62-63] (symbols) and simulated^[35] (lines) ignition delay times
of 2-butanol at different pressures, equivalence ratios and inlet fuel percentages

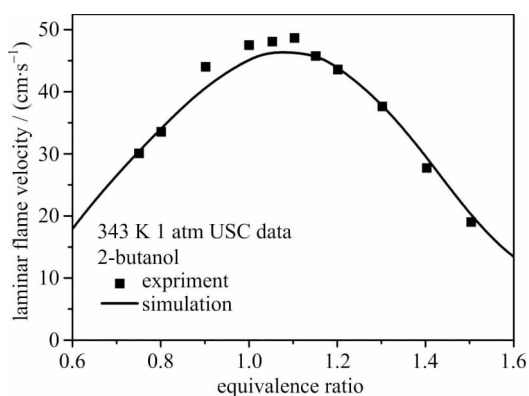


图 6 仲丁醇($\text{sC}_4\text{H}_9\text{OH}$)在初始温度 343 K 和
压力 1×10^5 Pa 条件下火焰传播速度的
实验(点)^[64]和模拟(线)^[35]结果

Fig. 6 Measured^[64] (symbols) and simulated^[35]
(lines) laminar flame speeds of 2-butanol
at $T_u = 343$ K and atmospheric pressure

结果和我们模型的预测结果^[35].

3 结论与展望

本文对近年来燃烧反应动力学领域理论计算、实验探测和模型发展等方面的进展进行了综述,特别以我们的仲丁醇燃烧模型发展工作为例展示了对模型的全面实验验证.通过对重要基元反应的速率常数的理论计算,可以丰富构建模型的反应数据库,提高模型的精确性.通过对热解、氧化和火焰等体系的微观燃烧结构和宏观参数的验证,可以增强模型的适用性.上述工作的进步离不开理论计算方法和先进燃烧诊断技术的发展,需要理论化学、反应动力

学、诊断学和燃烧学等学科的高度交叉.因此,燃烧反应动力学对于这些学科的研究人员来说是一个充满机遇、大有可为的研究领域,未来可在以下研究方向上开展创新性研究工作:

(I) 计算方面,由于实用液态运输燃料中的组分多为 C_7 以上大分子,亟需发展出适用于大分子体系的理论计算方法,并对宽广温度、压力条件下基元反应的速率常数进行精确计算.

(II) 实验方面,由于实用液态运输燃料的成分过于复杂,故发展与实用液态运输燃料物理和化学性质相似的多组分替代燃料可大大简化研究体系,需要对替代燃料自身及其组分开展热解、氧化和火焰研究;新一代生物质燃料的开发有助于解决全球能源短缺和温室气体排放等重大问题,但其燃烧也会带来新型含氧污染物排放等问题,因此需要对其燃烧反应动力学开展实验研究;此外,为将模型的应用扩展到先进发动机工作所需要的极端条件和新型燃烧方式,尤其是低温高压条件,需要对这些非常规燃烧过程开展基础实验研究,这同时也依赖于燃烧诊断技术的进步.

(III) 模型方面,对模型进行全面验证、误差分析和有效简化是模型发展的趋势,这其中全面验证的重要性不言而喻,误差分析和不确定性分析是确保模型精确性、评估模型表现的重要手段,而在保证一定精度的条件下有效减少模型中的物种数和反应数,则可以满足能源动力设备燃烧数值模拟工作对模型尺度的要求,从而确保模型的实际应用.

参考文献(References)

- [1] BP 集团. BP 世界能源统计年鉴[R]. 伦敦:BP 集团,2012.
- [2] Pilling M J. From elementary reactions to evaluated chemical mechanisms for combustion models[J]. Proc Combust Inst, 2009, 32: 27-44.
- [3] McEnally C S, Pfefferle L D, Atakan B, et al. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2006, 32: 247-294.
- [4] Qi Fei. Combustion, a never extinguishing topic — Combustion study with synchrotron radiation single-photon ionization technique [J]. Physics, 2006, 35: 1-6.
齐飞. 燃烧: 一个不息的话题——同步辐射单光子电离技术在燃烧研究中的应用 [J]. 物理, 2006, 35: 1-6.
- [5] Li Y Y, Qi F. Recent applications of synchrotron VUV photoionization mass spectrometry: Insight into combustion chemistry [J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43: 68-78.
- [6] Simmie J M. Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29: 599-634.
- [7] Zádor J, Taatjes C A, Fernandes R X. Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2011, 37: 371-421.
- [8] Zhao Y, Truhlar D G. Exploring the limit of accuracy of the global hybrid meta density functional for main-group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2008, 4: 1 849-1 868.
- [9] Zhao Y, Truhlar D G. Density functionals with broad applicability in chemistry [J]. Accounts of Chemical Research, 2008, 41: 157-167.
- [10] Schwabe T, Grimme S. Towards chemical accuracy for the thermodynamics of large molecules: New hybrid density functionals including non-local correlation effects [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006, 8: 4 398-4 401.
- [11] Zhang Ying, Xu Xin. A new generation density functional XYG3 [J]. Progress in Chemistry, 2012, 24: 1 023-1 037.
张颖,徐昕. 新一代密度泛函方法 XYG3 [J]. 化学进展, 2012, 24: 1 023-1 037.
- [12] Xu X, Alecu I M, Truhlar D G. How well can modern density functionals predict internuclear distances at transition states? [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2011, 7: 1 667-1 676.
- [13] Sancho-Garcia J C, Perez-Jimenez A J. Assessment of double-hybrid energy functionals for π -conjugated systems [J]. The Journal of Chemical Physics, 2009, 131: 084108;doi: 10.1063/1.3212881.
- [14] Yu F. Intermolecular interactions of formic acid with benzene: Energy decomposition analyses with ab initio MP2 and double-hybrid density functional computations [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2013,113:2 355-2 360.
- [15] Martin J M L, Uzan O. Basis set convergence in second-row compounds. The importance of core polarization functions [J]. Chemical Physics Letters, 1998, 282: 16-24.
- [16] Harding L B, Klippenstein S J, Jasper A W. Ab initio methods for reactive potential surfaces [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9: 4 055-4 070.
- [17] Maeda S, Ohno K, Morokuma K. Systematic exploration of the mechanism of chemical reactions: The global reaction route mapping (GRRM) strategy using the ADDF and AFIR methods [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15: 3 683-3 701.
- [18] Shang C, Liu Z P. Stochastic surface walking method for structure prediction and pathway searching [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2013, 9: 1 838-1 845.
- [19] Zheng J J, Zhang S X, Lynch B J, et al. POLYRATE 2010-A: Computer Program for the Calculation of Chemical Reaction Rates for Polyatomics [EB/OL]. 2010(2011-02-25) [2013-07-31]. <http://comp.chem.umn.edu/polyrate/>.
- [20] Miller J A, Klippenstein S J. Determining phenomenological rate coefficients from a time-dependent, multiple-well master equation: “species reduction” at high temperatures [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15: 4 744-4 753.
- [21] Miller J A, Klippenstein S J, Robertson S H, et al. Detailed balance in multiple-well chemical reactions [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11: 1 128-1 137.
- [22] Glowacki D R, Liang C-H, Morley C, et al. MESMER: An open-source master equation solver for multi-energy well reactions [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2012, 116: 9 545-9 560.
- [23] Golden D M, Barker J R. Pressure- and temperature-dependent combustion reactions [J]. Combustion and Flame, 2011, 158: 602-617.
- [24] Goldsmith C F, Tomlin A S, Klippenstein S J. Uncertainty propagation in the derivation of

- phenomenological rate coefficients from theory: A case study of *n*-propyl radical oxidation[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34: 177-185.
- [25] Brezinsky K. The high-temperature oxidation of aromatic hydrocarbons [J]. Prog Energy Combust Sci, 1986, 12: 1-24.
- [26] Shukla B, Susa A, Miyoshi A, et al. In situ direct sampling mass spectrometric study on formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in toluene pyrolysis [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2007, 111: 8 308-8 324.
- [27] Zhang T C, Zhang L D, Hong X, et al. An experimental and theoretical study of toluene pyrolysis with tunable synchrotron VUV photoionization and molecular-beam mass spectrometry [J]. Combustion and Flame, 2009, 156: 2 071-2 083.
- [28] Li Y Y, Zhang L D, Wang Z D, et al. Experimental and kinetic modeling study of tetralin pyrolysis at low pressure[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34: 1 739-1 748.
- [29] Yang J Z, Zhao L, Cai J H, et al. Photoionization mass spectrometric and kinetic modeling of low-pressure pyrolysis of benzene[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2013, 26: 245-251.
- [30] Yuan T, Zhang L D, Zhou Z Y, et al. Pyrolysis of *n*-Heptane: Experimental and theoretical study [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115: 1 593-1 601.
- [31] Zhang Y J, Cai J H, Zhao L, et al. An experimental and kinetic modeling study of three butene isomers pyrolysis at low pressure[J]. Combustion and Flame, 2012, 159: 905-917.
- [32] Wang Z D, Cheng Z J, Yuan W H, et al. An experimental and kinetic modeling study of cyclohexane pyrolysis at low pressure[J]. Combustion and Flame, 2012, 159: 2 243-2 253.
- [33] Cai J H, Zhang L D, Yang J Z, et al. Experimental and kinetic modeling study of tert-butanol combustion at low pressure[J]. Energy, 2012, 43: 94-102.
- [34] Cai J H, Zhang L D, Zhang F, et al. Experimental and kinetic modeling study of *n*-butanol pyrolysis and combustion[J]. Energy & Fuels, 2012, 26: 5 550-5 568.
- [35] Cai J H, Yuan W H, Ye L L, et al. Experimental and kinetic modeling study of 2-butanol pyrolysis and combustion[J]. Combustion and Flame, 2013, 160: 1 939-1 957.
- [36] CHEMKIN-PRO 15092 [CP]. San Diego, CA: Reaction Design, 2009.
- [37] 蔡江淮. 丁醇燃烧反应动力学的实验与模型研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
- [38] Hanson R K. Applications of quantitative laser sensors to kinetics, propulsion and practical energy systems [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33: 1-40.
- [39] Davidson D F, Hanson R K. Recent advances in shock tube/laser diagnostic methods for improved chemical kinetics measurements[J]. Shock Waves, 2009, 19: 271-283.
- [40] Stranic I, Pyun S H, Davidson D F, et al. Multi-species measurements in 2-butanol and *i*-butanol pyrolysis behind reflected shock waves[J]. Combustion and Flame, 2013, 160: 1 012-1 019.
- [41] Togbé C, Mzé-Ahmed A, Dagaut P. Kinetics of oxidation of 2-butanol and isobutanol in a jet-stirred reactor: Experimental study and modeling investigation [J]. Energy & Fuels, 2010, 24: 5 244-5 256.
- [42] Battin-Leclerc F. Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, 34: 440-498.
- [43] Battin-Leclerc F, Herbinet O, Glaude P A, et al. Experimental confirmation of the low-temperature oxidation scheme of alkanes[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2010, 49: 3 169-3 172.
- [44] Battin-Leclerc F, Herbinet O, Glaude P A, et al. New experimental evidences about the formation and consumption of ketohydroperoxides[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33: 325-331.
- [45] Herbinet O, Battin-Leclerc F, Bax S, et al. Detailed product analysis during the low temperature oxidation of *n*-butane[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13: 296-308.
- [46] Herbinet O, Husson B, Serinyel Z, et al. Experimental and modeling investigation of the low-temperature oxidation of *n*-heptane [J]. Combustion and Flame, 2012, 159: 3 455-3 471.
- [47] Bahrini C, Herbinet O, Glaude P-A, et al. Detection of some stable species during the oxidation of methane by coupling a jet-stirred reactor (JSR) to cw-CRDS [J]. Chem Phys Lett, 2012, 534: 1-7.
- [48] Qi F. Combustion chemistry probed by synchrotron VUV photoionization mass spectrometry [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34: 33-63.
- [49] Hansen N, Klippenstein S J, Taatjes C A, et al. Identification and chemistry of C₄H₃ and C₄H₅ isomers in fuel-rich flames[J]. J Phys Chem A, 2006, 110: 3 670-3 678.

- [50] Yang B, Huang C Q, Wei L X, et al. Identification of isomeric C₅H₃ and C₅H₅ free radicals in flame with tunable synchrotron photoionization[J]. Chem Phys Lett, 2006, 423: 321-326.
- [51] Taatjes C A, Hansen N, McIlroy A, et al. Enols are common intermediates in hydrocarbon oxidation[J]. Science, 2005, 308: 1 887-1 889.
- [52] Yang B, Osswald P, Li Y Y, et al. Identification of combustion intermediates in isomeric fuel-rich premixed butanol-oxygen flames at low pressure[J]. Combustion and Flame, 2007, 148: 198-209.
- [53] Yang B, Li Y Y, Wei L X, et al. An experimental study of the premixed benzene/oxygen/argon flame with tunable synchrotron photoionization [J]. Proc Combust Inst, 2007, 31: 555-563.
- [54] Li Y Y, Zhang L D, Tian Z Y, et al. Experimental study of a fuel-rich premixed toluene flame at low pressure[J]. Energy Fuels, 2009, 23: 1 473-1 485.
- [55] Li Y Y, Zhang L D, Tian Z Y, et al. Investigation of the rich premixed laminar acetylene/oxygen/argon flame: Comprehensive flame structure and special concerns of polyynes[J]. Proc Combust Inst, 2009, 32: 1 293-1 300.
- [56] Li Y Y, Cai J H, Zhang L D, et al. Investigation on chemical structures of premixed toluene flames at low pressure[J]. Proc Combust Inst, 2011, 33: 593-600.
- [57] Zhou Z Y, Wang Y, Tang X F, et al. A new apparatus for study of pressure-dependent laminar premixed flames with vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry [J]. Rev Sci Instrum, 2013, 84: 014101; doi:10.1063/1.4773541.
- [58] McEnally C S, Pfefferle L D. Aromatic and linear hydrocarbon concentration measurements in a non-premixed flame[J]. Combust Sci Technol, 1996, 116: 183-209.
- [59] Cuoci A, Frassoldati A, Faravelli T, et al. Experimental and detailed kinetic modeling study of PAH formation in laminar co-flow methane diffusion flames[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34: 1 811-1 818.
- [60] Jin H F, Wang Y Z, Zhang K W, et al. An experimental study on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in laminar coflow non-premixed methane/air flames doped with four isomeric butanols [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34: 779-786.
- [61] Skeen S A, Yang B, Michelsen H A, et al. Studies of laminar opposed-flow diffusion flames of acetylene at low-pressures with photoionization mass spectrometry [J]. Proc Combust Inst, 2013, 34: 1 067-1 075.
- [62] Stranic I, Chase D P, Harmon J T, et al. Shock tube measurements of ignition delay times for the butanol isomers [J]. Combustion and Flame, 2012, 159: 516-527.
- [63] Yasunaga K, Mikajiri T, Sarathy S M, et al. A shock tube and chemical kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of butanols[J]. Combustion and Flame, 2012, 159: 2 009-2 027.
- [64] Veloo P S, Egolfopoulos F N. Flame propagation of butanol isomers/air mixtures[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2010, 33: 987-993.